



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE CIÊNCIAS EXATAS E EDUCAÇÃO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA TÊXTIL
ENGENHARIA TÊXTIL

Renato Poli Mari

**Extração de Nanocristais de Celulose de Resíduos de Algodão para Aplicação
em Máscaras Faciais**

Blumenau

2023

Renato Poli Mari

**Extração de Nanocristais de Celulose de Resíduos de Algodão para Aplicação
em Máscaras Faciais**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido ao curso de Engenharia Têxtil do Centro Tecnológico de Ciências Exatas e Educação da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Têxtil.

Orientadora: Profa. Andrea C. K. Bierhalz, Dra.

Blumenau

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Mari, RENATO POLI

Extração de Nanocristais de Celulose de Resíduos de Algodão para Aplicação em Máscaras Faciais / RENATO POLI Mari ; orientadora, ANDREA CRISTIANE KRAUSE BIERHALZ, 2023.
63 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) - Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau, Graduação em Engenharia Têxtil, Blumenau, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Têxtil. 2. residuo têxtil. 3. cosmetotêxteis. 4. nanocristal de celulose. 5. hidrogel. I. BIERHALZ, ANDREA CRISTIANE KRAUSE. II. Universidade Federal de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Têxtil. III. Título.

Renato Poli Mari

Extração de Nanocristais de Celulose de Resíduos de Algodão para Aplicação em Máscaras Faciais

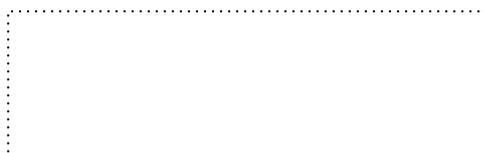
Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia Têxtil.

Blumenau 12 de Julho de 2023.



Coordenação do Curso

Banca examinadora



Profa. Andrea Cristiane Krause Bierhalz, Dra.

Orientadora



Profa. Fernanda Steffens, Dra.

Instituição UFSC - CTE



Prof. Carlos Rafael Silva de Oliveira, Dr.

Instituição UFSC - CTE

Blumenau, 2023.

Dedico esse trabalho às pessoas que passaram ou que estão passando por momentos de dificuldade psíquica, e que mesmo assim não desistiram.

AGRADECIMENTOS

A UFSC pela responsabilidade atendida de me preparar para o mercado de trabalho através de toda sua história, excelência, estrutura, corpo docente, servidores e comunidade acadêmica.

Ao Laboratório de Fenômenos de Transporte (LAFET) e ao Laboratório de Meio Ambiente (LBMAM), ambos da UFSC-CTE, pela disponibilidade da estrutura permitindo que esse trabalho fosse realizado.

Ao Laboratório Central de Microscopia (LCME- UFSC CTE), ao Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN – UFSC CTE), ao Laboratório de Caracterização de Biomassa, Recursos Analíticos e Calibração na Universidade de Campinas e ao Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Feevale por possibilitarem a realização das caracterizações deste estudo.

A empresa Brandili e Nanoplus pela doação dos materiais utilizados nesse trabalho.

A Orientadora e Profa. Dra. Andrea Bierhalz, por toda paciência, empatia e disponibilidade. Me ensinou, guiou e ajudou a construir a pessoa que sou hoje.

A Coordenadora e Profa. Dra. Cátia Lange, pelos trabalhos oferecidos, conselhos, apoio e sensibilidade.

À Karine Zepon e Fernanda Moraes, que me ajudaram com as análises e etapa experimental deste trabalho.

A minha namorada Letícia Brito, que me apoiou e me deu forças para não desistir do meu sonho; que me ajudou nos momentos de maior dificuldade; que esteve presente e comemorou junto de mim todas as minhas conquistas. Espero um dia poder retribuir esse amor incondicional. Minha eterna gratidão e reconhecimento da pessoa maravilhosa que você é.

Aos meus pais, Ubiratan Mari e Fabiana Poli, que me apoiaram, me deram as melhores condições e me conduziram pelo melhor caminho da vida. Meu amor eterno à vocês.

Ao meu primo João Poli pelo companherismo e experiências compartilhadas durante essa jornada da graduação.

Ao meu melhor amigo, Rodrigo Rezende, que me ouviu, me confortou e me deu forças para continuar lutando mesmo quando parecia não haver saída.

A minha falecida avó, Rosemary, que não pode estar presente nesse dia tão especial.

Aos meus familiares e aos amigos que conquistei durante a melhor fase da minha vida.

“Fuggi i precetti di quelli speculatori che le loro ragioni non son confermate
dalla isperienza.”(Da Vinci, Leonardo, 1516)

RESUMO

Composta por uma vasta gama de processos, a indústria têxtil gera anualmente aproximadamente 1.2 milhão de toneladas de resíduos e estima-se que apenas 4% são reciclados. Dentre os processos têxteis que geram resíduos, destaca-se a etapa de felpagem, a qual consiste no esforço mecânico para o levantamento de fibrilas e fibras têxteis do substrato a fim de conferir aspecto aveludado e melhorar o toque. O algodão é uma das fibras mais consumidas no mundo e muito utilizada em artigos submetidos ao processo de felpagem. Devido ao elevado conteúdo celulósico da fibra de algodão, resíduos industriais pré-consumo são promissores para a obtenção de nanocristais de celulose (NCCs). Estes materiais de dimensões nanométricas possuem aplicações nos campos da medicina, indústria têxtil, de papel, alimentícia e cosmeceutica, o que pode ser atribuído às excelentes propriedades mecânicas, térmicas, de barreira, biocompatibilidade e atoxicidade. O emprego dos NCCs em blendas poliméricas mostra-se interessante por conta do melhoramento das propriedades do biocompósito polimérico. Este estudo teve como objetivo obter NCCs por meio da hidrólise com ácido sulfúrico a partir de resíduos do processo de felpagem tintos de algodão visando reforço e coloração de filmes de hidrogel para aplicação em máscaras faciais cosméticas. Foram aplicadas as concentrações de 0, 5, 10 e 20% de NCC (Controle, NCC5, NCC10, NCC20, respectivamente) nos filmes constituídos dos polímeros naturais carragenana, alfarroba e contendo glicerol como plastificante. O NCC obtido manteve a cor do resíduo utilizado, apresentou rendimento satisfatório (> 80%), alta razão de aspecto (comprimento > 50nm e diâmetro < 50 nm), boa estabilidade em suspensão (~26 mV) e elevada cristalinidade (> 80%). Os hidrogéis resultantes apresentaram a coloração uniforme oriunda do material de partida da hidrólise ácida, sendo que houve o aumento da intensidade de cor com o aumento da proporção de NCC na formulação. A adição de NCC não alterou a morfologia da blenda polimérica em nenhuma das amostras, indicando ser um nanomaterial promissor para a aplicação sugerida.

Palavras-chave: cosmetotêxtil; nanocristal de celulose; hidrogel.

ABSTRACT

Comprising a wide range of processes, the textile industry annually generates approximately 1.2 million tons of waste while it is estimated that only 4% is recycled. Among the textile processes that generate waste, the brushing stage stands out, which consists of the mechanical effort to lift fibrils and textile fibers from the substrate in order to provide a velvety appearance and softness. Cotton is one of the most consumed fibers in the world and is widely used in articles submitted to the brushing process. Due to the high cellulosic content of cotton fiber, pre-consumer industrial residues are promising for obtaining cellulose nanocrystals (NCCs). These nanometric-sized materials have applications in the fields of medicine, textile, paper, food and cosmeceuticals, which can be attributed to their excellent mechanical, thermal, barrier, biocompatibility and non-toxicity properties. The use of NCCs in polymeric blends is gathering attention due to the improvement of the polymeric bio composite properties. This study aimed to obtain NCCs through hydrolysis with sulfuric acid from dyed cotton residues, in order to reinforce and input color into hydrogel films for cosmetic facial masks application. Concentrations of 0, 5, 10 and 20% of NCC (Control, NCC5, NCC10, NCC20, respectively) were applied to the films based on the natural polymer carrageenan, locus bean gum and containing glycerol as plasticizer. The NCC obtained maintained the color of the residue used, showed satisfactory yield (> 80%), high aspect ratio (length > 50nm and diameter < 50 nm), good stability in suspension (~26mV) and high crystallinity (> 80%). The resulting hydrogels showed the uniform coloration derived from the acid hydrolysis starting material, and there was an increase in color intensity with the increase in the proportion of NCC in the formulation. The addition of NCC did not change the morphology of the polymeric blend in any of the samples, indicating that it is a promising nanomaterial for the suggested application.

Keywords: comototextiles; cellulose nanocrystal; hydrogel.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Modelo esquemático da cadeia produtiva têxtil	23
Figura 2– USTER® HVI1000, Sistema de análise e classificação de fibras. 27	27
Figura 3 – Colheitadeira de fusos	28
Figura 4 – Registro de uma plantação de algodão com o capulho já rompido e as fibras disponíveis.....	29
Figura 5 – Modelo esquemático da morfologia da fibra de algodão	30
Figura 6– a) Visualização longitudinal de uma fibra de algodão; b) Sessão transversal de uma fibra de algodão.	31
Figura 7- Representação molecular da celulose com a ligação β -1,4.	32
Figura 8- Modelo esquemático da morfologia da fibra de algodão.	33
Figura 9- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida do algodão.	35
Figura 10– Vagem da Alfarrobeira.....	39
Figura 11- Estrutura molecular da LBG	40
Figura 12– Etapas do processo de obtenção dos NCCs por hidrólise ácida.	42
Figura 13 - Resíduo de algodão colorido (a esquerda) e solução de NCC após hidrólise ácida (a direita).....	47
Figura 14 – Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCCs.....	50
Figura 15- MEV de NCC obtidos de a) resíduos de fibra de algodão; b) pó de celulose; c) filtro de algodão e seus aumentos de imagem.	50
Figura 16 – Gráfico de dispersão do tamanho de partícula dos NCCs.	51
Figura 17– Gráficos obtidos pela análise de DRX das amostras de algodão e de NCC	52
Figura 18– Fotografia digital dos filmes de hidrogel obtidas.....	54
Figura 19– Filme de hidrogel intumescido	55
Figura 20– Microscopia Eletrônica de Varredura dos Hidrogeis. Da esquerda para direita: Sessão transversal do filme, aumento de 350x e aumento de 1000x. ...	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Classificação das Fibras Têxteis	26
Quadro 2 – Propriedades dos Nanocristais de Celulose.	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Codificação das amostras de hidrogel.....	44
Tabela 2 – Rendimento da reação de hidrólise ácida e Concentração da suspensão de NCC.	48
Tabela 3– Grau de cristalinidade do algodão do NCC obtido.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

+b	Grau de Amarelamento
CG	Carragenana
CrI	Grau de Cristalinidade
CTF/APP	Atividades Potencialmente Poluidoras e/ou Utilizadoras de Recursos Ambientais ao Cadastro Técnico Federal
DRX	Difratometria de Raio-X
Elg	Alongamento
HVI	Equipamento para Grandes Volumes
k-CG	kappa-Carragenana
LBG	Alfarroba (Locust bean gum)
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mic	Micronaire
NaOH	Hidróxido de Sódio
NC	Nanocelulose
NCC	Nanocristal de Celulose
NFC	Nanofibrila de Celulose
PNRS	Política Nacional de Resíduos Sólidos
Rd	Reflectância
SFI	Índice De Fibras Curtas
TFPIA	Ato de Identificação de Produtos de Fibras Têxteis
Tr Cnt	Grau de Impureza
UHML	Comprimento Médio Da Metade Superior De Fibra
UI	Uniformidade

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	OBJETIVOS	22
1.1.1	Objetivo Geral	22
1.1.2	Objetivos Específicos	22
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
2.1	RESÍDUO INDUSTRIAL TÊXTIL	22
2.2	ACABAMENTO TÊXTIL.....	24
2.2.1	Felpagem	24
2.3	FIBRAS TÊXTEIS	25
2.3.1	Algodão	27
2.3.2	Processos de Obtenção	28
2.3.3	Morfologia	28
2.4	CELULOSE	31
2.4.1	Hemicelulose, Pectina e Liginina	32
2.5	NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC)	34
2.5.1	Rotas de Obtenção	36
2.5.2	Hidrólise Ácida	37
2.5.3	Aplicações	37
2.6	HIDROGÉIS.....	38
2.6.1	Polissacarídeos	38
2.6.1.1	<i>Alfarroba (LBG)</i>	39
2.6.1.2	<i>Carragenana</i>	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS	42
3.1	MATERIAIS.....	42
3.2	OBTENÇÃO DOS NCCS	42
3.2.1	Hidrólise ácida	43
3.2.2	Centrifugação e Diálise	43
3.2.3	Ultrassonificação	43
3.3	FORMAÇÃO DOS FILMES DE HIDROGEL	44
3.4	CARACTERIZAÇÃO DO NCC.....	44
3.4.1	Aspecto visual	44
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	45

3.4.3	Potencial Zeta e Nano-Sizer	45
3.4.4	Difratometria de Raio-X (DRX)	45
3.4.5	Rendimento	46
3.4.6	Determinação da Concentração de NCC	46
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS	46
3.5.1	Aspecto Visual	46
3.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	47
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	47
4.1	NANOCRISTAIS DE CELULOSE	47
4.1.1	Aspectos visuais.....	47
4.1.2	Rendimento e Concentração de NCCs.....	48
4.1.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
4.1.4	Potencial Zeta e nano-sizer	50
4.1.5	Difratometria de raios-x (DRX)	51
4.2	HIDROGÉIS	53
4.2.1	Aspecto Visual	53
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	55
5	CONCLUSÃO	56
5.1	TRABALHOS FUTUROS	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Os resíduos sólidos industriais têm ganhado cada vez mais espaço em debates nos âmbitos acadêmico e político. A indústria têxtil é considerada uma das mais poluidoras entre todos os setores e tem gerado, anualmente, aproximadamente 1,2 milhão de toneladas de resíduos sólidos. Estima-se que apenas 4% destes resíduos são reciclados (CNI, 2012), um índice muito baixo e que compromete a sustentabilidade do setor têxtil. Em 2010, para tentar conter os impactos ambientais e socio-econômicos do descarte de resíduos sólidos, foi criada no Brasil a Lei nº12.305/2010 instaurando a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS). Em seu texto, no artigo 7º, é apresentada uma lista de prioridades para o gerenciamento dos então denominados “rejeitos”, onde estabelece prioridade para a não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos antes da sua disposição final (BRASIL, 2010).

A cadeia industrial têxtil consiste em uma extensa gama de processos nos quais vários tipos de materiais são processados e transformados em produtos intermediários ou acabados. Para cada processo dessa cadeia existem desperdícios, ou então chamados refugos, os quais implicam não somente no aumento do potencial impacto ambiental como também na redução da produtividade da fábrica e dispendimento de recursos financeiros para a disposição adequada desses rejeitos. Seguindo a lógica implementada pela PNRS, a reutilização e/ou reciclagem desses materiais deveriam ser prioridade para alcançar um desenvolvimento mais sustentável.

A cadeia industrial têxtil pode ser discriminada nas seguintes grandes áreas: fiação, tecelagem plana, malharia, processos de beneficiamento (primário, secundário e terciário), confecção, estamparia e tratamento de água e efluentes (Maestri, et al., 2019). O processo de felpagem, por exemplo, consiste no levantamento de fibras e fibrilas sobressalentes na superfície do material têxtil a fim de melhorar o aspecto visual e térmico do produto final. É muito empregado em artigos de moletom e toalhas conferindo aspecto aveludado e macio ao material. O resíduo proveniente deste processo é improvável de ser reaproveitado uma vez que as fibrilas resultantes possuem comprimento médio inferior ao necessário para retornarem à etapa de fiação. (SILVA, 2019)

Dentre os diversos tipos de fibras existentes, a fibra de algodão é a mais consumida a nível mundial. Somente o Brasil, no ano de 2019, exportou 1,9 milhões de toneladas de algodão, alcançando uma receita de aproximadamente US\$ 3 bilhões. A obtenção desta fibra começa com o plantio do algodão em regiões de clima tropical. Cada caroço de algodão pode gerar até 1700 fibras, as quais são colhidas manualmente ou por maquinários avançados como as colhedoras (FEBRATEX GROUP, 2020; ABRAPA, 2012; MUSSIG; STEVENS, 2010).

A composição da fibra de algodão é majoritariamente de material celulósico, possuindo na sua parede externa gorduras, graxas e material proteico. A parte interna, parede secundária, apresenta várias camadas de fibrilas celulósicas e lúmen. As cadeias celulósicas são conhecidas por possuírem um empacotamento denso de material celulósico alternando entre regiões altamente ordenadas (cristalinas) e regiões com ordenamento aleatório (amorfa) (KARMAKAR, 1999). A separação das regiões cristalinas das regiões amorfas dá origem a um material de dimensões nanométricas de elevada cristalinidade, rigidez e baixa densidade, denominado nanocelulose, que pode ser formado por nanocristais (NCCs) ou nanofibrilas (NFCs).

Esses nanomateriais provenientes da celulose são de interesse para diversas aplicações, tanto pelas suas propriedades quanto pelo fato de a celulose ser um material disponível em abundância e de origem renovável. Os NCCs obtidos a partir da celulose apresentam-se principalmente em formato de bastonetes e suas propriedades destacam-se pela biocompatibilidade, biodegradabilidade, resistência química, elevada resistência mecânica, alta área de superfície, entre outras. Os NCCs podem ser obtidos por meio de métodos mecânicos, enzimáticos e/ou químicos. Dentre os diferentes processos, a hidrólise ácida com ácido sulfúrico tem se mostrado o mais promissor pela simplicidade e pelo fato dos NCCs resultantes possuírem boa dispersão em solução devido à sua superfície carregada negativamente pela atividade ácida submetida (BIERHALZ, 2021; KIM et al., 2015; TRACHE et al., 2017).

Os NCCs são tradicionalmente obtidos utilizando a polpa da madeira como matéria-prima. No entanto, diversos outros materiais celulósicos, incluindo resíduos e materiais de descarte, podem ser utilizados como fonte de celulose. Os resíduos de algodão pré e pós-consumo, por exemplo, são promissores para serem utilizados

como matéria-prima pela elevada proporção de celulose em sua composição e pela possibilidade de contribuição com a sustentabilidade no setor têxtil.

Por possuírem baixo custo e ótimas propriedades em geral, os NCCs têm atraído interesse de diversas áreas como têxtil, medicina, cosmeceutica e alimentícia. Destaca-se a indústria cosmeceutica pelo fato dos NCCs, quando aplicado a filmes de hidrogel, diminuírem a taxa de liberação dos fármacos para uma liberação mais controlada e contribuírem para o aumento da resistência mecânica do filme em alguns casos (AWAN et al., 2018; AZIZ et al., 2021; PELEGRINI et al., 2019).

Hidrogéis são materiais tridimensionais que podem armazenar em seu interior até 90% de seu peso em água. Possuem boas propriedades de biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, fazendo deste uma ótima escolha para sistemas de melhoramento de transporte de medicamentos e cosméticos para a pele. Hidrogéis podem ser formados por polissacarídeos como, por exemplo, xantana, carragenana (CG), alfarroba (em inglês *locust bean gum* - LBG), entre outros. O LBG é um polissacarídeo oriundo da semente da vagem de alfarrobeira, muito utilizada para formar soluções viscosas em baixas concentrações e também como estabilizante de emulsões. A CG possui um efeito sinérgico com LBG formando um gel com boas propriedades de elasticidade e resistência mecânica. Extraída de algas marinhas vermelhas, a CG é um polímero natural com boas propriedades de gelificação, reversibilidade térmica, viscoelasticidade e atoxicidade. Pode-se minimizar o efeito de perda de água da matriz polimérica (efeito de sinerese) e sua resistência mecânica limitada adicionando íons de potássio (SELVAKUMARAN; MUHAMAD, 2015; BARAK; MUDGIL, 2014; WANG et al., 2023).

Tendo em vista a temática de reaproveitamento dos resíduos industriais, este trabalho visou estudar a viabilidade da obtenção de NCCs a partir de um resíduo têxtil tinto. Além disso, avaliou-se a possibilidade de inserir esse nanomaterial em filmes de hidrogéis visando aplicação em máscaras faciais cosméticas.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção de nanocristais de celulose coloridos através da hidrólise ácida de resíduos e algodão advindos da indústria têxtil para aplicação em máscaras faciais cosméticas.

1.1.2 Objetivos Específicos

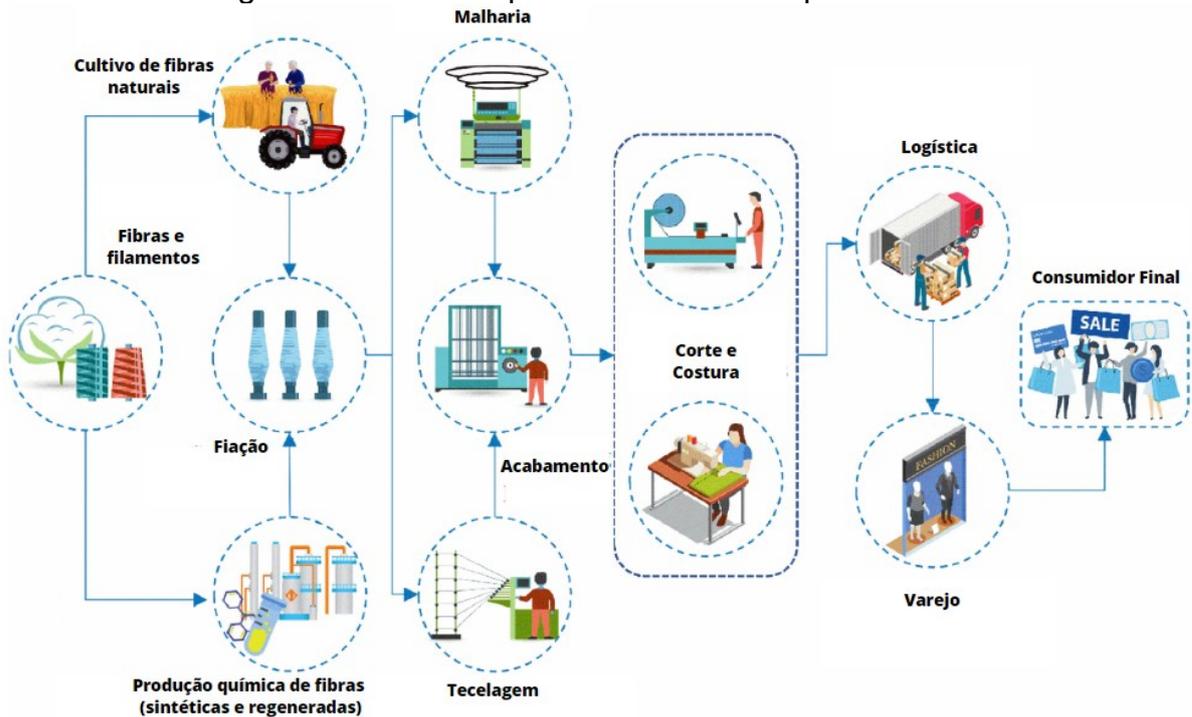
- a) Realizar, por meio de hidrólise ácida, a extração de nanocristais de celulose de resíduos de algodão originários da indústria têxtil;
- b) Avaliar o nanocristal de celulose em termos de aspecto visual, rendimento, morfologia, estabilidade em suspensão e cristalinidade.
- c) Avaliar a viabilidade de formação de filmes de hidrogel à base de carragenana, alfarroba e glicerol com nanocristais de celulose em proporções mássicas de 5, 10 e 20%.
- d) Avaliar os filmes obtidos em termos de aspecto visual e morfologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RESÍDUO INDUSTRIAL TÊXTIL

A cadeia produtiva têxtil pode ser apresentada da seguinte forma: Fiação, Tecelagem Plana, Malharia, Beneficiamento Primário, Beneficiamento Secundário, Confecção, Estamparia e Tratamento de água e efluentes (Figura 1). Para cada área desta cadeia pode-se atrelar desperdícios de cada processo presente, sendo que, a cada processo subsequente o substrato têxtil torna-se mais complexo e, portanto, mais difícil de ser reciclado.

Figura 1- Modelo esquemático da cadeia produtiva têxtil



Fonte: Adaptado de DE OLIVEIRA, 2021.

De acordo com o Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), os resíduos sólidos industriais são “os gerados nos processos produtivos e instalações industriais”, podendo estes conferir ou não grau de periculosidade. A partir de um diagnóstico nacional sobre os resíduos industriais realizado no ano de 2020 - denominado Atividades Potencialmente Poluidoras e/ou Utilizadoras de Recursos Ambientais ao Cadastro Técnico Federal (CTF/APP, 2020) – identificou-se a quantidade de resíduos industriais gerados por cada categoria de indústria entre os anos de 2013 a 2016. A indústria têxtil apresentou uma geração média anual de 1,2 milhão de toneladas de resíduo. Apenas no setor de vestuário, o descarte pode chegar a 12% da produção (CNI, 2012). O gerenciamento desses resíduos certamente é um tema relevante e que a cada ano se torna mais presente como preocupação das autoridades.

O artigo 7º da Lei nº12.305/2010 do PNRS apresenta uma lista de prioridades para o gerenciamento de resíduos sólidos: não gerar; reduzir; reutilizar; reciclar; tratar; e dispor adequadamente. As indústrias têm o papel de atribuir as duas primeiras prioridades por meio de novas tecnologias, melhoria e otimização de seus processos, os quais levam não só à diminuição da geração de resíduos como também implicam no aumento da lucratividade do negócio. A reciclagem tem

avançado lentamente no cenário brasileiro atual, visto que ainda há um vasto território ainda a ser explorado. (conectar reciclagem com o meu trabalho) Apenas 4% dos resíduos gerados no Brasil são reciclados, enquanto estima-se que cerca de 35% destes poderiam ser reaproveitados (PUENTE, 2022).

2.2 ACABAMENTO TÊXTIL

O beneficiamento primário tem como objetivo preparar o substrato têxtil para as etapas seguintes como tingimento, estamparia e acabamentos finais. Consiste em um conjunto de operações mecânicas, físicas, químicas, bioquímicas e físico-químicas as quais possuem o único objetivo de remover impurezas e imperfeições dos substratos têxteis. Alguns desses processos podem ser utilizados como acabamento final como forma de melhorar o aspecto final do artigo têxtil, por exemplo, o processo de felpagem (MAESTRI; OLIVEIRA; STEFFENS, 2019; SILVA, 2019).

2.2.1 Felpagem

A etapa de felpagem consiste em submeter o substrato têxtil a cilindros contendo escovas que ficam dispostas em um plano perpendicular ao deslocamento do tecido, levantando as fibras e fibrilas do material têxtil. Ao final, obtém-se um artigo com aspecto aveludado, macio ao toque, visualmente homogêneo e com boa propriedade de isolamento térmico (SILVA, 2019).

Essa etapa do processo têxtil pode ser executada tanto como pré-acabamento anteriormente às etapas de tingimento e/ou estamparia, quanto como acabamento final. O resíduo final é aspirado por elementos posicionados no maquinário e é armazenado em compartimentos apropriados. Esse resíduo é improvável de ser reaproveitado na etapa de fiação devido seu comprimento demasiadamente pequeno. Outra dificuldade é de, muitas vezes, esse refugo ser tinto – fato que dificulta ainda mais seu reprocessamento (BASTIAN, 2009).

O processo de felpagem é muito empregado em artigos têxteis de algodão como, por exemplo, moletons, toalhas, entre outros.

2.3 FIBRAS TÊXTEIS

De acordo com a Portaria Inmetro nº 118, de 11 de março de 2021, em seu capítulo III, da Denominação das Fibras Têxteis e dos Filamentos Têxteis:

Fibra têxtil ou filamento têxtil é toda matéria natural, de origem vegetal, animal ou mineral, assim como toda matéria artificial ou sintética, que, pela alta relação entre seu comprimento e seu diâmetro, e, ainda, por suas características de flexibilidade, suavidade, elasticidade, resistência, tenacidade e finura, está apta às aplicações têxteis. (BRASIL, 2022)

Também, pode-se atribuir às fibras o formato característico longitudinalmente maior à sua sessão transversal (HUFFMAN, 1974).

O Quadro 1 apresenta a classificação geral das fibras têxteis. Pode-se destacar dois grandes grupos de fibras: as naturais e as sintéticas (sintéticas e regeneradas). As fibras naturais, que podem ser divididas em três sub-classes (celulósicas, proteicas e minerais), são consideradas aquelas encontradas na natureza, as quais não necessitam de transformação. As fibras artificiais são aquelas que requerem a transformação do material originário da natureza para que possam ser submetidas ao processo de fiação e, por conseguinte, aos processos de tecelagem, malharia, entre outros (NETO, 2005).

Quadro 1 – Classificação das Fibras Têxteis

Naturais	Orgânica	Proteicas (Animal)	Pêlo	Cabra, Alpaca, Vicunha, Coelho
			Lã	Ovelha
			Seda	Bixo da Seda
		Celulósicas (Vegetal)	Semente	Algodão, Painha
			Caule	Linho, Juta, Cânhamo, Rami
			Folha	Sisal
	Fruto (casca)	Coco		
Inorgânicas	Mineral	Asbesto	Amianto	
Manufaturadas	Orgânicas	Regeneradas	Éster Celulose	Acetato de Celulose
			Celulose Regenerada	Rayon, Viscose, Tencel, Modal
			Derivados de Polivinil	Acrílica, Modacrílica, Acetato de vinil
			Animal	Alginato, Gomas
			Proteína	Caseína, proteína animal
	Sintéticas	Hidrocarbonetos Polimerizados	Polietileno, Polipropileno	
		Poliésteres	Polietileno tereftalato (PET)	
		Poliuretano	Elastano, Spandex, Lycra	
		Poliamida	Nylon 6,6, Nylon 6, Nylon 6,10	
	Inorgânicas	Mineral	-	Fios metálicos, Fibra de Vidro

Fonte: Adaptado de NETO (2005)

2.3.1 Algodão

Atualmente, a fibra têxtil mais consumida no mundo é o algodão. O maior produtor do mundo é a China, enquanto o Brasil toma a quarta posição com 2,9 milhões de toneladas ao ano. Em termos de exportação, a cotonicultura brasileira registrou 1,9 milhão de toneladas de algodão exportadas na temporada de 2019/20 gerando uma receita de US\$ 3 bilhões. Por outro lado o Brasil importou, no mesmo período, apenas mil toneladas dessa fibra natural, configurando assim uma balança comercial altamente positiva. (FEBRATEX GROUP, 2020)

O algodão pode ser classificado de acordo com o método estabelecido pelo Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (USDA) em termos de: índice de maturidade (Mat), comprimento médio da metade superior de fibra (UHML), uniformidade (UI), índice de fibras curtas (SFI), *micronaire* (Mic), alongamento (Elg), reflectância (Rd), grau de amarelamento (+b) e grau de impurezas (Tr Cnt). Esses parâmetros podem ser medidos através do Equipamento para Grandes Volumes (HVI – Figura 2). Outros parâmetros que são analisados para quantificar a qualidade do algodão são: título, *regain*, umidade, fiabilidade, porosidade, resiliência e elasticidade (ABRAPA, 2012; MUSSIG; 2010; NETO, 2005).

Figura 2– USTER® HVI1000, Sistema de análise e classificação de fibras.



Fonte: USTER (2023)

Visto o elevado consumo, é possível inferir que existe um grande volume deste material destinado à disposição final configurando assim, um desperdício de material nobre, bem como aumento da poluição, gastos com tratamento de resíduos e até mesmo consumo de energia e emissão de dióxido de carbono atrelado à produção, transporte e descarte desse material.

2.3.2 Processos de Obtenção

A obtenção da fibra de algodão se inicia por meio do plantio dos algodoeiros. Essa planta tem seu desenvolvimento otimizado em regiões de clima tropical. O plantio deve ser feito em grandes extensões de terra em solo argiloso ou arenoso. A planta de algodão pode alcançar tamanhos de aproximadamente 2 metros e a coloração das flores variam entre o amarelo claro e o rosa. As fibras de algodão se formam dentro dos capúlios (ou cápsulas), os quais atingem o tamanho próximo a de uma noz. Quando o capúlio se rompe, as fibras são expostas e isso indica que a colheita já pode ser realizada. Em cada caroço de algodão podem se desenvolver entre 1200 a 1700 fibras. A colheita dos algodoeiros pode ser feita de forma manual ou de forma mecânica através do uso de maquinários como Colheitadeiras de Fusos apresentada na Figura 3 (NETO, 2005).

Figura 3 – Colheitadeira de fusos



Fonte: Mundo Agro (2022)

2.3.3 Morfologia

A fibra de algodão (Figura 4) é originária de uma única célula que se desenvolve através da epiderme da semente de algodão. O alongamento da fibra se dá por um período de 17 a 25 dias após a floração. Sua composição se dá por parte de material celulósico e parte de material não celulósico (MUSSIG, 2010).

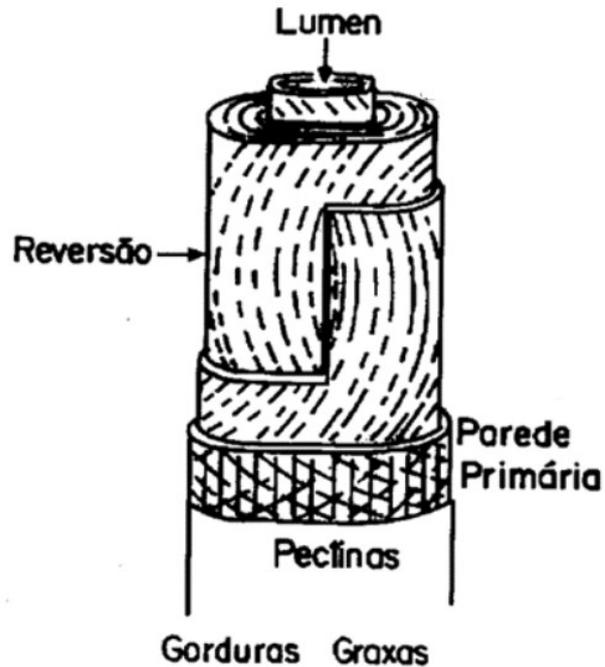
Figura 4 – Registro de uma plantação de algodão com o capulho já rompido e as fibras disponíveis.



Fonte: ABRAPA (2023)

Pode-se visualizar a morfologia da fibra de algodão na Figura 5. A camada mais externa, chamada de cutícula, é composta por gorduras, graxas e pectina e encobre a parede primária, esta composta de celulose, pectina, graxas e material proteico. A parte interna da fibra de algodão, denominada parede secundária, é composta por várias camadas de fibrilas celulósicas – dispostas paralelamente – e lúmen. A menor unidade de fibrila consiste em um empacotamento denso de cadeias celulósicas que se alternam entre regiões de alto ordenamento molecular (região cristalina) e de baixo ordenamento (região amorfa) em relação à direção longitudinal. Na parte cristalina, o empacotamento das unidades de celobiose (dissacarídeo repetitivo da celulose) formam a celulose I enquanto a celulose II ocorre em fibras de celulose regenerada. Na celulose I as cadeias moleculares são paralelas umas a outras. Um sistema de microcapilaridade é desenvolvido dentro de cada microfibrila. Esses dois sistemas capilares são responsáveis pelas propriedades de absorção e inchamento da fibra, ambas importantes para os processos que consistem o pré-tratamento do algodão (KARMAKAR, 1999; MUSSIG, 2010).

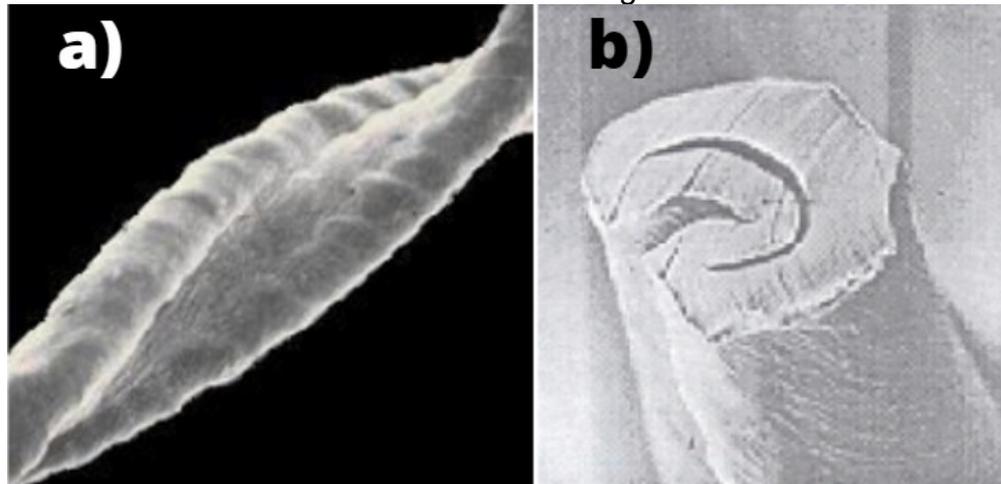
Figura 5 – Modelo esquemático da morfologia da fibra de algodão



Fonte: NETO (2005)

A sessão longitudinal da fibra de algodão (Figura 6-a) apresenta típicas convoluções conferindo um aspecto delgado, que dependem de fatores como a variedade e maturidade da fibra. A seção transversal da fibra de algodão (Figura 6-b), quando madura, apresenta um formato colapsado – similar ao formato de um grão de feijão – comumente referida como “estrutura bilateral”. A parte côncava é mais susceptível ao contato com líquidos, fato qual mostra que a penetração de água para o interior da fibra ocorre de forma desigual. O arranjo em espiral das microfibrilas apresentam direcionamento reverso (reversão) conforme rotacionam ao longo do comprimento da fibra. O ângulo formado por esse fenômeno está diretamente ligada à resistência e alongamento que a fibra suporta (KARMAKAR, 1999).

Figura 6– a) Visualização longitudinal de uma fibra de algodão; b) Sessão transversal de uma fibra de algodão.



Fonte: NETO (2005)

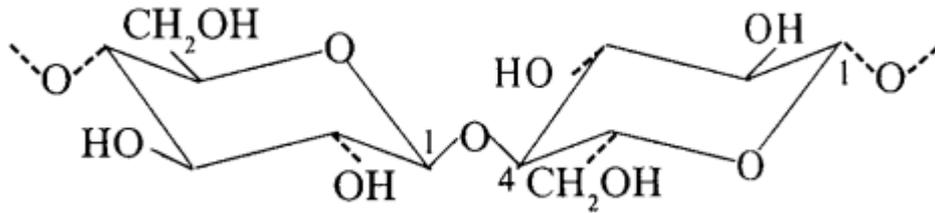
As fibras de algodão apresentam comprimentos que variam de 22 a 50 mm e seu diâmetro pode ir de 18 a 25mm. A tenacidade alcança valores de 0,5 a 10 gf e alongamento entre 4 a 13%. Em relação ao regain, as fibras de algodão podem chegar a 8,5% e sua densidade varia de 1,54 a 1,58 g/cm³. Sua resistência térmica é mediana, resistindo a 200°C por um período curto e acima de 275°C ocorre uma decomposição parcial do material onde há formação de líquidos e gases. Por volta de 450°C, a decomposição do algodão dá-se por completo, restando apenas um resíduo fino composto por carbono (NETO, 2005).

2.4 CELULOSE

A celulose é o polímero natural mais abundante da terra e, embora seja geralmente considerado um material vegetal, também pode ser sintetizada por algumas bactérias. Quimicamente, a celulose é um homopolissacarídeo constituído por moléculas de glicose linear unidas por ligações glicosídicas β -1,4. A Figura 7 traz a representação molecular da estrutura da celulose. A presença de muitos grupos hidroxila ao longo da cadeia da celulose resulta na formação de uma rede de ligações intra e intermoleculares. Além disso, uma rede de conexões de Van der Waals é estabelecida entre as camadas da cadeia. Essas redes interligadas e a rigidez da ligação glicosídica permitem a construção de estruturas cristalinas ordenadas de 2 a 20 nm de largura e até alguns microns de comprimento. Esses domínios cristalinos são intercalados com regiões amorfas na estrutura fibrilar. De

forma simplificada, as cadeias de celulose podem se empilhar para criar formas cristalinas, por meio das ligações de hidrogênio, as quais são estáveis, hidrofóbicas e com elevada resistência mecânica à tração (PEREIRA; ANJOS; MAGNAGO, 2019).

Figura 7- Representação molecular da celulose com a ligação β -1,4.

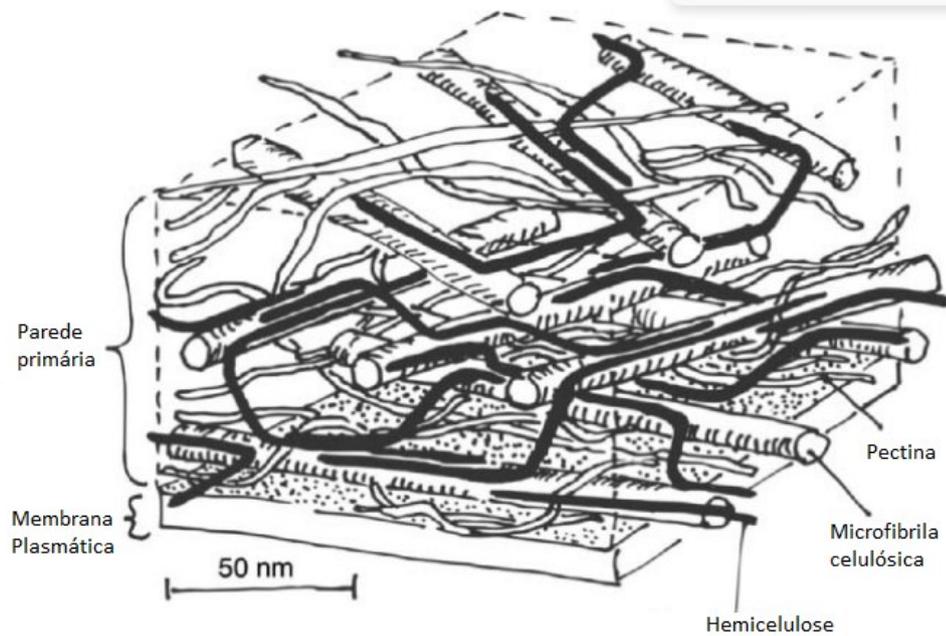


Fonte: MUSSIG (2010)

2.4.1 Hemicelulose, Pectina e Lignina

Hemicelulose, representada no modelo esquemático da Figura 8, é um termo coletivo para um grupo heterogêneo de polissacarídeos, que difere-se em composição e estrutura dependendo da sua origem. São compostos não lineares associados geralmente à pectina, celulose e gupos aromáticos. Também pode ser encontrado dentro de lamelas que agrupam as paredes celulares da fibra, nesse caso podendo ser encontrado hemicelulose ligado à lignina. Essa heterogeneidade se estende pela cadeia polimérica conferindo a esta novas dimensões e maior complexidade para com as paredes celulares (MUSSIG, 2010).

Figura 8- Modelo esquemático da morfologia da fibra de algodão.



Fonte: MUSSIG (2010)

As pectinas, assim como as hemiceluloses, são grupos de substâncias diversas associadas às paredes celulares de fibras naturais. Geralmente, nas fibras naturais, as pectinas encontram-se em baixa quantidade, no entanto são estrategicamente posicionadas dentro do tecido da planta, unindo os tecidos e fibras. Mesmo que em pequena quantidade, a pectina faz-se importante para o processamento da fibra têxtil. Na fibra de algodão, por exemplo, a pectina atua como ligante entre a cutícula e a parede primária da célula fazendo com que a camada protetora de cera permaneça na fibra. Uma forma de degradar a pectina é através da mercerização por hidróxido de sódio (NaOH) ou por processo enzimático, resultando na separação da cutícula e assim melhorando a tingibilidade da fibra. (MUSSIG, 2010)

Os anéis aromáticos da celulose são o principal constituinte químico da lignina a qual é definida pela ascensão de grupos polifenilpropano de um ou mais grupos alcóois. É o segundo material em mais abundância em plantas e é responsável pela resistência mecânica, rigidez e proteção contra microorganismos patogênicos à parede celular. Pode-se destacar que ocorre uma interação íntima entre lignina e hemicelulose dentro da parede celular da planta. Essa interação se dá por ligações covalentes entre esses compostos. Importante ressaltar que o tipo

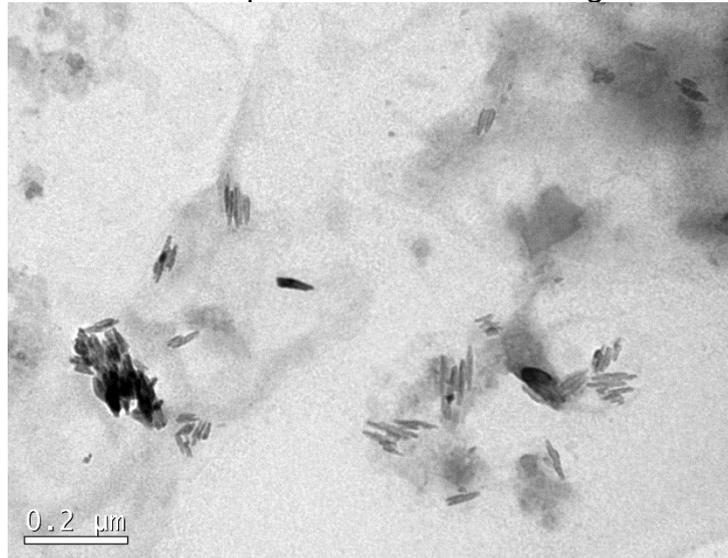
de lignina existente no tecido influencia o grau de biodegradabilidade, susceptibilidade ao ataque microbiano e à resposta sob tratamento químicos da fibra (PEREIRA; ANJOS; MAGNAGO, 2019).

2.5 NANOCRISTAIS DE CELULOSE (NCC)

O desenvolvimento de tecnologias envolvendo materiais poliméricos está, muitas vezes, associado à preocupação com os respectivos impactos ambientais, principalmente, devido ao extenso tempo de degradação desta classe de materiais. Uma das alternativas é a utilização de fontes renováveis como, por exemplo, a celulose – um polímero de origem renovável e considerado o mais abundante na natureza. Por quase 150 anos a celulose tem sido utilizada na forma de fibra ou derivados em um largo espectro de produtos do cotidiano (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

Da celulose, pode-se obter um nanomaterial chamado nanocelulose (NC). As NCs podem ser categorizadas em dois grandes grupos: nanocristais de celulose (NCCs) e nanofibrilas de celulose (NFCs). Os NCCs (Figura 9) apresentam-se majoritariamente na forma de *whiskers* ou bastonetes (aproximadamente de 3-35 nm de largura e 200-500 nm de comprimento), enquanto as NFCs exibem uma celulose nanofibrilada (de 5-50 nm de diâmetro e alguns micrômetros de comprimento). As NCCs são rígidas devido à predominância de regiões cristalinas, ao passo que as NFCs possuem uma rede entrelaçada de regiões cristalinas e amorfas conferindo flexibilidade a esse material (BIERHALZ, 2012; KARGARZADEH et al., 2018; LEE et al., 2018; XU et al., 2013).

Figura 9- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (MET) de nanocristais de celulose obtidos por hidrólise ácida do algodão.



Fonte: Elaborado pelo autor

As propriedades intrínsecas desse material o fazem extremamente versátil e, por isso, pode ser utilizado em uma vasta gama de aplicações. O Quadro 2 apresenta algumas dessas propriedades. Observa-se que o NCC possui valor de módulo de Young elevado quando comparado à materiais tradicionais como algodão (12,6 Gpa). Também supera fibras de engenharia como a fibra de vidro (50-80 Gpa) e aramida (~ 67 Gpa). Além disso, os NCCs são biocompatíveis, quimicamente inertes, possuem baixa densidade e impermeabilidade a gases, superfície quimicamente adaptável, biodegradabilidade, sustentabilidade, atoxicidade, baixa expansão térmica, boas propriedades ópticas e alta reatividade química (BIERHALZ, 2021; KIM et al., 2015; LEE; BLAKER; BISMARCK, 2009; TRACHE et al., 2017; WALTHER et al., 2011).

Quadro 2 – Propriedades dos Nanocristais de Celulose.

Propriedade	
Módulo de Young	~150 Gpa
Força	7,5~7,7 Gpa
Densidade	1,6 g cm ⁻³
Razão de aspecto (largura)	3-35 nm
Razão de aspecto (comprimento)	50-500nm
Cristalinidade	54-88%

Fonte: Adaptado de BIERHALZ (2021) e TRACHE et al. (2017)

2.5.1 Rotas de Obtenção

A produção de NCCs pode ser realizada a partir de uma vasta gama de materiais celulósicos os quais existem em abundância na natureza, com destaque para as fibras lignocelulósicas. Dentre esta classe, as fibras de algodão tomam um interesse especial na obtenção de NCCs, por possuírem de 82 a 96% de celulose disponível em sua composição (MOON et al., 2011; TRACHE et al., 2017). Este fato torna-se ainda mais vantajoso em regiões onde existem indústrias do ramo têxtil, como é o caso da região do Vale do Itajaí em Santa Catarina, as quais utilizam extensivamente essa matéria-prima e geram grandes quantidades de resíduos em suas diferentes etapas de processamento.

Diante disso, o algodão pode ser utilizado para obtenção de NCC na sua forma mais simples logo após de ser colhido; limpo mecanicamente e até mesmo após os processos mecânicos e químicos de beneficiamento como escovagem, navalhagem, purga e alvejamento (SORNAS, 2018).

Conforme destacado anteriormente, a estrutura fibrilar da celulose é composta por domínios cristalinos intercalados com regiões amorfas. Para algumas espécies vegetais, essas regiões amorfas podem representar até 50% da estrutura, enquanto na celulose bacteriana e na celulose extraída de algumas algas os domínios cristalinos correspondem a quase 100% da fibrila. Esses domínios cristalinos são quase livres de defeitos e, quando separados da região amorfa, dão origem aos NCCs ou NFCs.

Os NCCs podem ser obtidos por meio de hidrólise enzimática, métodos mecânicos, tratamento com líquidos iônicos, hidrólise de água subcrítica, método oxidativo e processos combinados. Ácidos orgânicos e minerais foram também utilizados para a mesma finalidade. Uma das rotas mais utilizadas e estabelecidas é a hidrólise ácida, pelo fato da reação remover os componentes nanocelulósicos, como também a maior parte do conteúdo amorfo resultando em um material altamente cristalino e com superfície carregada negativamente, fazendo com que a resistência das partículas à aglomeração seja aumentada (BIERHALZ, 2021; TRACHE et al., 2017; XU et al., 2013).

2.5.2 Hidrólise Ácida

O processo de hidrólise ácida consiste em um processo de desestruturação induzida por ácido que envolve a difusão de moléculas de ácido nas fibras de celulose seguida pela quebra de ligações glicosídicas. Diferentes ácidos fortes degradam facilmente as regiões amorfas e semicristalinas das fibras de celulose para liberar as partículas cristalinas, como o ácido sulfúrico, o clorídrico, o nítrico e misturas desses ácidos (MARIANO et al., 2014).

O processo de reação de hidrólise ácida é um método relativamente simples, pois necessita de poucos equipamentos e trabalha com condições controladas de quatro parâmetros básicos: temperatura, tempo, agitação e concentração do ácido.

O ácido mais utilizado na hidrólise ácida da celulose é o ácido sulfúrico, que reage com os grupamentos de hidroxila da celulose por meio de um processo de esterificação. Este processo resulta em uma superfície enxertada de grupos éster de sulfato carregados negativamente que induz à formação de uma camada eletrostática negativa que cobre os nanocristais. Como consequência, ocorre uma repulsão eletrostática entre as partículas que resulta em uma dispersão efetiva e estável dos NCC em água (HABIBI; LUCIA; ROJAS, 2010).

2.5.3 Aplicações

Tendo em vista as ótimas propriedades e características dos NCCs, este pode ser aplicado em diversos outros materiais a fim de alcançar melhores desempenhos e até mesmo novas funcionalidades. Como exemplos, pode-se citar a indústria têxtil, indústria alimentícia, indústria de papel, polímeros de memória de forma, polímeros autoregenerativo, indústria farmacêutica, nanomedicina, carga de reforço em matrizes poliméricas e catalisadores em matrizes de suporte (BIERHALZ, 2021; XIE et al., 2018).

Na indústria têxtil, por exemplo, os NCCs podem ser utilizados para formar filamentos nanocompósitos de elevada resistência mecânica ou para a formação de filamentos constituídos somente de NCC. Além da resistência mecânica, os NCCs possibilitam à modificação química de superfície do material têxtil resultando em melhor desempenho na absorção de corantes e redução da utilização de água, corantes e auxiliares na etapa de tingimento; como também pode conferir superhidrofilicidade ou super-hidrofobicidade a substratos de algodão (BIERHALZ, 2021).

Já na indústria farmacêutica, os NCCs mostram-se de grande importância por sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade, trazendo a atenção de áreas como biomedicina, biosensoriamento e tratamento de efluentes. Quando aplicado a hidrogéis, os NCCs podem reduzir o efeito *burst* (liberação instantânea) levando à liberação controlada ou prolongada do fármaco em curativos para pele (AZIZ et al., 2021). Além disso, o NCC pode ser aplicado às formulações cosméticas para proteção UV (AWAN et al., 2018) e como reforço mecânico de filmes (PELEGRINI et al., 2019).

2.6 HIDROGÉIS

Os hidrogéis são materiais tridimensionais capazes de absorver grande quantidade de água (até 90% do seu peso). Além disso, apresentam boa biocompatibilidade, biodegradabilidade e atoxicidade. Por esse fato, os hidrogéis são uma alternativa viável para criar sistemas de melhoramento do transporte de medicamentos e cosméticos para a pele. A estrutura de um hidrogel forma-se por meio de grupos hidrofílicos (-OH, -COOH, -NH₂, -CONH₂ e -SO₃H) que estão presentes na cadeia polimérica sob ambiente aquoso (MUHAMAD et al., 2011; SELVAKUMARAN; MUHAMAD, 2015).

Dentre várias alternativas de hidrogéis de polissacarídeos, os de carragenana-kappa (kC) são certamente os mais estudados para o desenvolvimento de curativos e cosméticos, pelo fato de apresentarem propriedades de coagulação sanguínea a qual é essencial para uma boa recuperação do tecido da pele. Por conta de sua resistência mecânica pobre, kC tem sido utilizado em blendas com outros polímeros naturais como: óxido polietileno, álcool polivinílico, ácido hialurônico e alfarroba (LBG). A blenda de kC e LBG apresenta-se promissora para preparação de hidrogéis para curativos e cosméticos devido à melhora da sua propriedade de resistência comparado à mesma propriedade nos polissacarídeos sozinhos (ZEPON, 2019).

2.6.1 Polissacarídeos

Atualmente, os polissacarídeos vêm sendo utilizados em diversos sistemas cosméticos e biomédicos devido à abundância de matéria-prima natural disponível, com destaque para os provenientes de algas marinhas, como a carragenana (CG), e

de sementes, como a alfarroba (LBG) (LI et al., 2014; SELVAKUMARAN; MUHAMAD, 2015).

2.6.1.1 Alfarroba (LBG)

A alfarroba, em inglês *locust bean gum* (*locust bean gum* – LBG, Figura 10) é um polissacarídeo obtido da moagem da semente de vagem de alfarrobeira, cientificamente conhecida como *Ceratonia siliqua* L. O processamento da semente se dá primeiramente pela remoção da casca através de um processo termo-mecânico ou químico. Após removida a casca, as sementes são partidas em seu comprimento e a porção de endosperma é retirada e então é submetida à moagem, peneiramento e por final esmerilhamento (BARAK; MUDGIL, 2014).

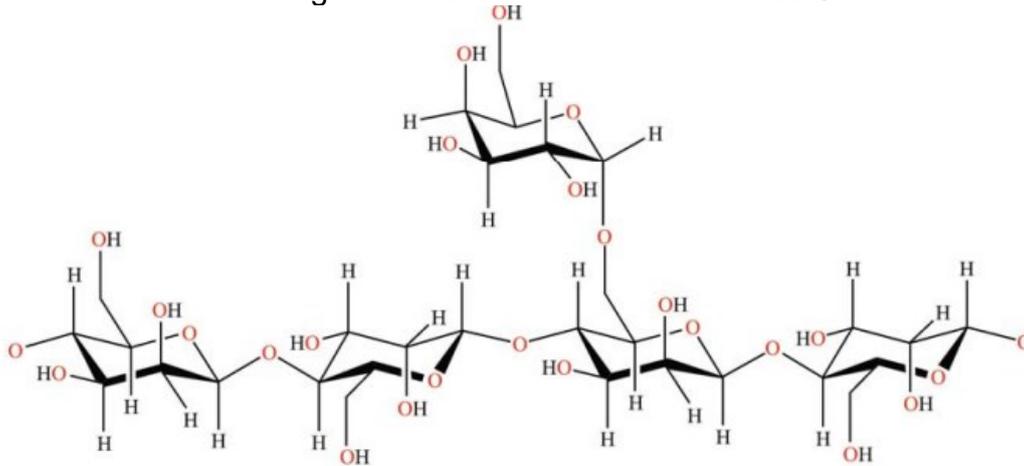
Figura 10– Vagem da Alfarrobeira



Fonte: PIXABAY (2023)

Galactomanana é um polissacarídeo linear consistindo em uma cadeia principal de β -(1-4)-manose com uma única unidade de galactose conectada via ligação α -(1-6) (Figura 11). A galactomanana de LBG é uma das gomas de galactomanana comercialmente disponíveis. A distribuição de manose e galactose na LBG é da razão 4:1, o que afeta diretamente a solubilidade deste material em água – LBG é apenas solúvel em água com o incremento da temperatura (SOMA; WILLIAMS; LO, 2009; WANG et al., 2023).

Figura 11- Estrutura molecular da LBG



Fonte: SOMA et al. (2009).

A LBG possui grande importância na indústria de alimentos, de papel, têxtil, farmacêutica e cosmética devido à sua propriedade de formar um conteúdo viscoso em solução aquosa em baixas concentrações, como também para estabilizar emulsões e, ainda, como substituto de gordura em muitos produtos alimentícios. Devido à sua natureza não-iônica, a LBG não é influenciada por pH, sais e tratamentos térmicos (BARAK; MUDGIL, 2014).

Outros hidrocoloides, como carragenana e xantana apresentam comportamento sinérgico com LBG podendo formar um gel com boas propriedades de elasticidade e resistência mecânica. Além disso, a LBG pode contribuir para a diminuição do efeito de sinerese da carragenana, por exemplo. Isso ocorre por conta da agregação aleatória entre a galactomanana e kappa-carragenana por meio de uma ligação intermolecular (BARAK; MUDGIL, 2014; GOYCOOLEA; MORRIS; GIDLEY, 1995; SOMA; WILLIAMS; LO, 2009). No presente trabalho, a carragenana foi selecionada para ser utilizada em associação com a LBG, visando à obtenção de uma blenda com efeito sinérgico. Este polímero será abordado no próximo subitem.

2.6.1.2 Carragenana

A carragenana (CG) é um polissacarídeo linear sulfatado composto por unidades repetitivas de D-galactose e 3,6-anidro-D-galactose ligadas às uniões glicosídicas. Sua fonte de obtenção são algas marinhas vermelhas das espécies são *Chondrus*, *Euchema*, *Gigartin* e *Hypena*. Esse polímero natural possui propriedades

de atoxicidade, vasta disponibilidade, boas propriedades de gelificação, reversibilidade térmica do gel e viscoelasticidade apropriada (LI et al., 2014; SELVAKURAMAN; MUHAMAD, 2015).

Sua obtenção se dá por meio da lavagem repetitiva da alga marinha vermelha a fim de remover as impurezas e, após, submetida a uma extração alcalina a quente fazendo com que a CG, em solução, seja extraída da célula deste animal. O produto obtido segue para uma etapa de clarificação e, por fim, é convertida em um material particulado (LI et al., 2014).

Uma forma de extração da CG da solução é através do processo de congelamento-descongelamento (*Freeze-Thawing*), onde a solução é gelificada com vários sais e então o gel é congelado. Enquanto o material descongela, a água é removida e a massa resultante, majoritariamente CG e sal, é obtida em formato particulado. Um segundo método possível é o da precipitação por álcool onde a alga é colocada sob uma solução de CG em 2-propanol ou outro álcool. Isso leva a CG a precipitar, os solventes são evaporados e a massa resultante é seca e particulada no tamanho desejado (LI et al., 2014).

Um hidrogel formado por CG apresenta um comportamento negativo de sinerese (extração do líquido de um gel) quando sujeita ao envelhecimento ou deformação mecânica – um processo natural que afeta as propriedades mecânica e reológica do gel. Além disso, o hidrogel de CG possui alta susceptibilidade para com o ataque microbiano. Para melhorar essas questões, pode-se realizar graftização da cadeia polimérica, a qual ocorre preferencialmente nos grupamentos hidroxila da CG. Uma das formas é a adição de ions de potássio para aumentar a resistência mecânica do gel de CG. A adição de glicerol também mostra-se vantajosa para hidrogéis de CG, melhorando a propriedade de retenção de água da matriz biopolimérica, como também aumentando sua resistência mecânica (KOZLOWSKA; PAUTER; SIONKOWSKA, 2018; SOMA; WILLIAMS; LO, 2009).

Fechamento da revisão. Comentar porque utilizar o resíduo tinto para cosmetextiles. Qual a novidade do trabalho? Parceria da área textil e cosmético. Resíduo sem valor para uma aplicação de alto valor.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

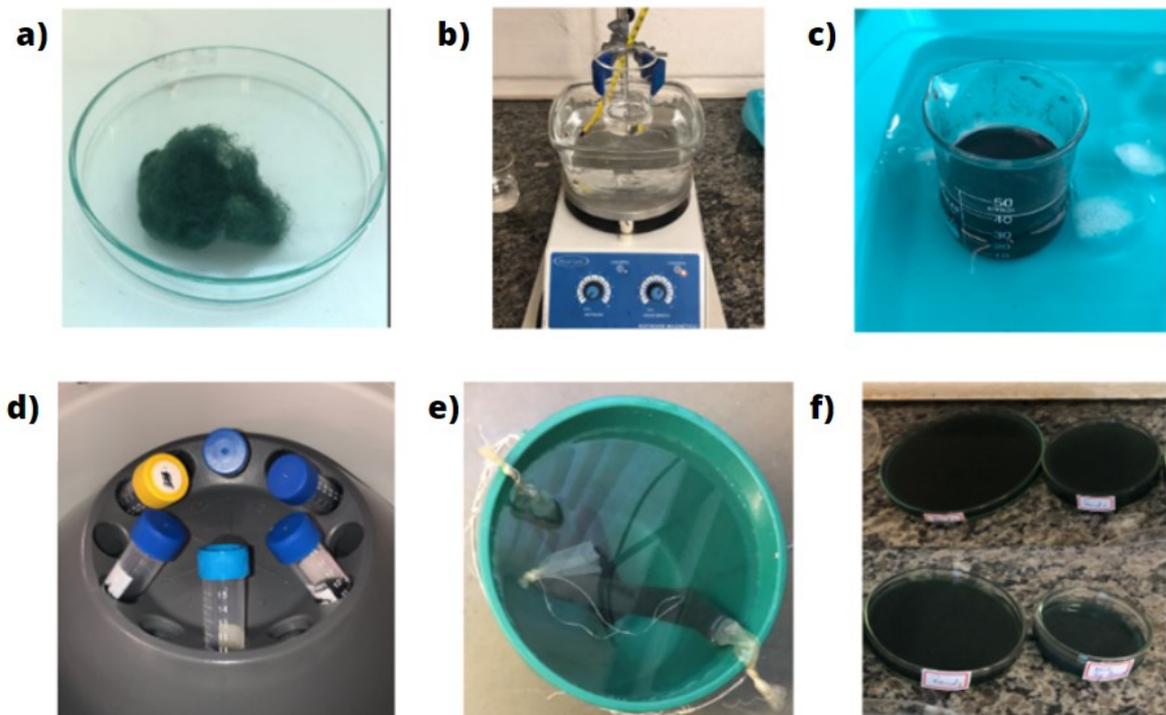
3.1 MATERIAIS

Foi utilizado como material de partida resíduo de malhas de moletom após o processo de felpagem, cedido pela Empresa Brandili. Para a hidrólise ácida do algodão foi utilizado ácido sulfúrico P.A. - Lafan Química Fina. Utilizou-se uma membrana semipermeável de colágeno para a diálise. Todas as soluções, bem como as neutralizações, foram realizadas utilizando água deionizada. Para a formação dos filmes foram utilizados polissacarídeos (Carragena, Alfarroba) e Glicerina Vegetal, doados pela empresa Nanoplus Ind. E Com. Ltda, e Cloreto de Potássio PA - Dinâmica.

3.2 OBTENÇÃO DOS NCCS

Os NCCs foram obtidos pelo processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico em etapas que estão representadas na Figura 13 e que serão detalhadas nos subitens seguintes.

Figura 12– Etapas do processo de obtenção dos NCCs por hidrólise ácida.



Fonte: Elaborado pelo autor

3.2.1 Hidrólise ácida

A Figura 1-a apresenta o resíduo de algodão empregado para a obtenção do NCC. A reação de hidrólise ácida (Figura 1-b) foi executada sob condições de concentração e temperatura já consolidadas por outros autores (ABITBOL; KLOSER; GRAY, 2013; DONG; REVOL; GRAY, 1998). Utilizou-se uma chapa de aquecimento analógica com agitador magnético para elevar a temperatura de um recipiente de vidro contendo água até 45 °C. Paralelamente, foi preparada uma solução de ácido sulfúrico 64% m/m em banho de gelo, e então 20 mL de água para cada grama de algodão foi transferida para um béquer a fim de aquecer sob banho-maria. O resíduo de algodão foi separado em amostras de 1 g para rendimento e 3 g para formação dos filmes. Cada amostra foi então inserida na solução ácida junto de um agitador magnético por 45 minutos. Após atingir o tempo de reação determinado, adicionou-se 20 mL de água fria deionizada/g de algodão ao béquer. Este foi colocado em banho de gelo com a intenção de cessar a reação (Figura 13-c).

3.2.2 Centrifugação e Diálise

Assim que a solução atingiu temperatura ambiente, foram realizadas sucessivas centrifugações a fim de retirar o sobrenadante turvo até que não fosse mais possível ser decantado sem que houvesse perda significativa do material. Para este procedimento, utilizou-se uma centrífuga KASVI modelo K14-0815C à 3000 rpm por 15 minutos cada centrifugação (Figura 13-d). Em seguida, as amostras foram inseridas em uma membrana semipermeável de colágeno e submetida em água por tempo suficiente até que a amostra fosse neutralizada (Figura 13-e).

3.2.3 Ultrassonificação

Com o intuito de reduzir ao máximo a agregação das partículas, realizou-se ultrassonificação em cada amostra por 5 minutos em uma cuba de ultrassom da marca BEST BST200 (Figura 13-f). A suspensão foi reservada em um recipiente de vidro e armazenada em geladeira. O processo de ultrassonificação foi repetido por 5 minutos antes da suspensão de NCC ser adicionada no processo de formação de filmes.

3.3 FORMAÇÃO DOS FILMES DE HIDROGEL

Para a formação dos filmes, os materiais foram pesados em uma balança analítica SHIMADZU - ATX224. Para os polissacarídeos, foram utilizadas as concentrações mássicas de 0,6% para carragenana e 0,4% para alfarroba. Também foram utilizados 0,15% de cloreto de potássio e 10% de glicerina vegetal como agente plastificante. Inicialmente, em um béquer, foi adicionada a glicerina e em seguida os polissacarídeos sob agitação vigorosa com bastão de vidro pré-aquecido em banho-maria. Na sequência, adicionou-se a água e a suspensão de NCC mantendo a agitação vigorosa. Foi determinado o estudo de três concentrações (em relação à massa de polímeros) distintas de NCC - 5%, 10% e 20%. Por último, foi acrescentado o cloreto de potássio. Uma vez homogeneizada, aproximadamente 80 g da solução foi vertida em placas de poliestireno, sendo estas levadas à estufa até que o filme esteja completamente seco. Uma formulação sem NCC foi utilizada como controle.

Para facilitar o entendimento deste trabalho, optou-se por codificar as amostras confeccionadas de acordo com a Tabela 1.

Tabela 1 – Codificação das amostras de hidrogel.

Código	Composição do hidrogel
Controle	Carragenana:Alfarroba:Glicerina
NCC5%	Carragenana:Alfarroba:Glicerina:NCC 5%
NCC10%	Carragenana:Alfarroba:Glicerina:NCC 10%
NCC20%	Carragenana:Alfarroba:Glicerina:NCC 20%

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO NCC

3.4.1 Aspecto visual

Foi observado, por meio de fotografia digital, o aspecto visual NCC obtido em termos de coloração e homogeneidade da suspensão.

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das amostras foi avaliada no Laboratório Central de Microscopia (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina pela técnica de MET utilizando um equipamento JEOL JEM -1011 com tensão de aceleração de 80 kV. Avaliou-se ampliações de 50 e 100 nm. Para dispor desta técnica, a suspensão foi diluída com água deionizada na proporção 1:100 e submetida a banho de ultrassom por 5 minutos. Após a dispersão, 1 gota da suspensão foi depositada sobre um grid de cobre recoberto com filme de carbono. As amostras foram secas em temperatura ambiente por 24 h, recobertas com uranila para posterior análise.

3.4.3 Potencial Zeta e Nano-Sizer

O potencial zeta pode ser entendido como uma medida de estabilidade de uma dispersão bem como a tendência de agregação de suas partículas. Preparou-se uma diluição 1:100 de cada suspensão obtida para realizar este procedimento. As análises foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar para o Desenvolvimento de Nanoestruturas (LINDEN) na Universidade Federal de Santa Catarina e no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Feevale com os equipamentos Zetasizer Nano ZS (Malvern) e Nanobrook 90Plus PALS (Brookhaven), respectivamente. Os parâmetros medidos foram: índice de refração do material disperso com valor de 1,47 e o índice de absorção com valor igual a 0. (Zhou et al., 2012) Cubetas de vidro foram utilizadas para este procedimento.

3.4.4 Difratometria de Raio-X (DRX)

Foi determinada a cristalinidade das três amostras de nanocristais através da técnica de difratometria de raios-x. Utilizou-se um difratômetro Philips Analytical X Ray (X'Pert-MPD) com radiação Cu-K α . O tubo de raios-x operou em 45 kV e 40 mA e a intensidade de difração foi medida no modo de reflexão a uma taxa de 0,2 °/min para $2(\theta) = 0 - 50^\circ$. As análises foram realizadas no Laboratório Multiusuário de Difração de Raios-x na Universidade Federal de Santa Catarina.

Para o cálculo do grau de cristalinidade, utilizou-se o método proposto por Segal et al. (1959) para nanocristais de celulose, conforme descrito na Equação 1.

$$CrI(\%) = [(I_{200} - I_{am}) \div I_{200}] \times 100 \quad (1)$$

Este método consiste na observação do pico cristalino próximo de $2(\theta) = 22^\circ$ (I_{200}) e do conteúdo amorfo (I_{am}) próximo de $2(\theta) = 18^\circ$.

3.4.5 Rendimento

Para a determinação do rendimento, uma reação de hidrólise ácida, com os mesmos parâmetros e metodologia descritos anteriormente (sessão 3.2.1), foi conduzida exclusivamente para essa análise. Ao final do processo de diálise, o volume total da suspensão foi vertido sobre placas petri e mantidas em dessecador com sílica temperatura ambiente para secagem da solução. Após a secagem completa, a massa de NCC foi aferida em balança analítica (EVEN - FA 220AC) e o rendimento da reação foi determinado por meio da relação entre a massa inicial de resíduo de algodão utilizado na hidrólise e a massa de NCC obtido no final da reação (Equação 2), seguindo a metodologia descrita por Teixeira et al. (2010)

$$\text{Rendimento } (\eta) = \frac{\text{massa}_{\text{inicial}}}{\text{massa}_{\text{final}}} \times 100 \quad (2)$$

3.4.6 Determinação da Concentração de NCC

Após dispersão em ultrassom, um volume conhecido de suspensão de NCC foi vertido sobre uma placa de poliestireno e mantido em temperatura ambiente para que a água presente fosse evaporada. Uma vez desidratados, os NCCs foram pesados em balança analítica (EVEN - FA 220AC). A relação entre a massa de NCC aferida e o volume conhecido permitiu obter a concentração de nanocarga presente na suspensão (Equação 3).

$$\text{Concentração} = \frac{\text{massa}_{\text{NCC}}}{\text{volume}_{\text{solução}}} \quad (3)$$

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS HIDROGÉIS

3.5.1 Aspecto Visual

Foi observado, por meio de fotografia digital, o aspecto visual dos filmes de em termos da coloração e homogeneidade.

3.5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes de hidrogel foram submetidos à análise por microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de verificar se houve alteração da superfície conforme o emprego de NCC. Para a preparação das amostras, fixaram-se as fibras com fita de carbono nos *stubs* metálicos e estas foram recobertas com ouro com o equipamento metalizador. As análises foram realizadas no Laboratório de Materiais Avançados da Universidade Feevale em microscópio de varredura convencional que possui filamento de tungstênio da marca JEOL e modelo JSM-6510 LV com tensão de aceleração de 10 kV e aumentos de até 1000 vezes.

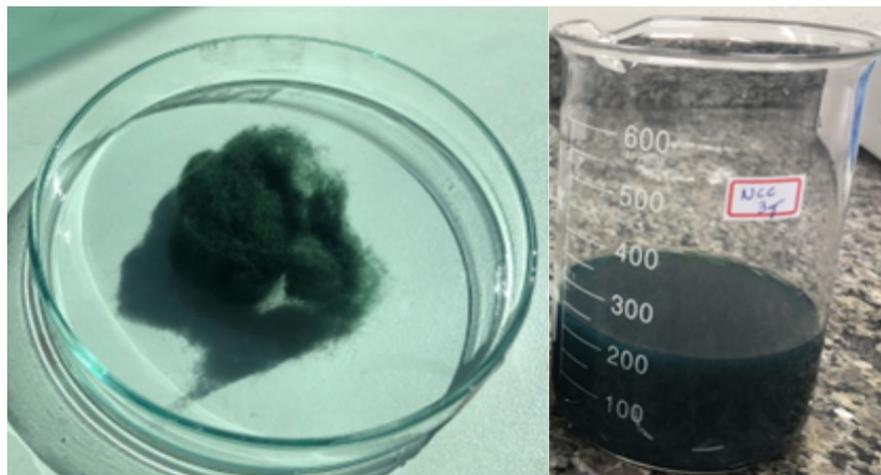
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 NANOCRISTAIS DE CELULOSE

4.1.1 Aspectos visuais

Na Figura 14 são apresentados o resíduo de algodão tinto (material de partida) e a solução de NCC (após hidrólise ácida).

Figura 13 - Resíduo de algodão colorido (a esquerda) e solução de NCC após hidrólise ácida (a direita)



Fonte: Elaborado pelo autor.

O material de partida consiste em aglomerados de pequenas fibras tintas na cor verde escura intrínseca ao resíduo têxtil. A suspensão de NCC obteve a mesma coloração verde escura do resíduo de algodão, apresentou-se visualmente

homogênea e bem dispersa. A permanência da cor no material obtido após a hidrólise é muito promissora, pois pode gerar nanocompósitos, filamentos ou outros materiais intrinsecamente coloridos sem necessidade de tingimento. Além disso, o próprio processo de hidrólise não gera efluentes líquidos com corante, o que implicaria em novos impactos ambientais.

4.1.2 Rendimento e Concentração de NCCs

Os resultados de rendimento da reação de hidrólise ácida e de concentração da suspensão final de NCC estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Rendimento da reação de hidrólise ácida e Concentração da suspensão de NCC.

Rendimento	Concentração
82,27%	5.5 mg/ml

Fonte: Elaborado pelo autor

O resultado obtido neste estudo para o rendimento do NCC é superior ao observado por Wang et al. (2017), que realizaram a hidrólise com ácido sulfúrico e ácido clorídrico em resíduos de roupas e em fibras de algodão desengordurado. Os rendimentos obtidos foram de 46,7% e 52,4% para o tecido e para o algodão, respectivamente. Teixeira et al. (2010) realizaram a extração de NCC por hidrólise ácida a partir de fibras de algodão natural e fibras de algodão colorido (por modificação genética) e obtiveram rendimentos de 65% e 52%, respectivamente. Verifica-se, portanto, que os resultados obtidos no presente estudo são promissores quando comparados a estudos que utilizaram matérias-primas e processos de extração semelhantes. Cabe ressaltar que, apesar do bom rendimento observado, perdas podem ter ocorrido nas diferentes etapas do processo de produção do NCC.

Após realizada a hidrólise ácida, as perdas podem ter ocorrido: devido às transferências de material de um recipiente a outro; durante o processo de centrifugação onde a retirada do sobrenadante foi realizada manualmente com o auxílio de uma pipeta pasteur; após a etapa de diálise, onde a suspensão final apresentou-se um pouco viscosa e algum resíduo permaneceu nas paredes da membrana de colágeno. Resultados mais precisos para o rendimento também poderiam ser obtidos se a secagem da suspensão fosse realizada por liofilização.

A literatura também apresenta resultados superiores para o rendimento de NCC via hidrólise ácida utilizando ácido sulfúrico concentrado. Thambiraj e Shankaran (2017) alcançaram rendimento 91% utilizando uma metodologia submetendo algodão proveniente de resíduos de indústrias de fiação a uma hidrólise alcalina e duas hidrólises ácidas. Já Shamskar, Heidari e Rashidi (2016) obtiverem rendimento de 77% por meio de uma metodologia parecida com este estudo, envolvendo algodão em pluma apenas uma hidrólise ácida. Já para a obtenção de NCC envolvendo a hidrólise enzimática do algodão, o rendimento observado é de somente 10% (ANDERSON et al., 2014).

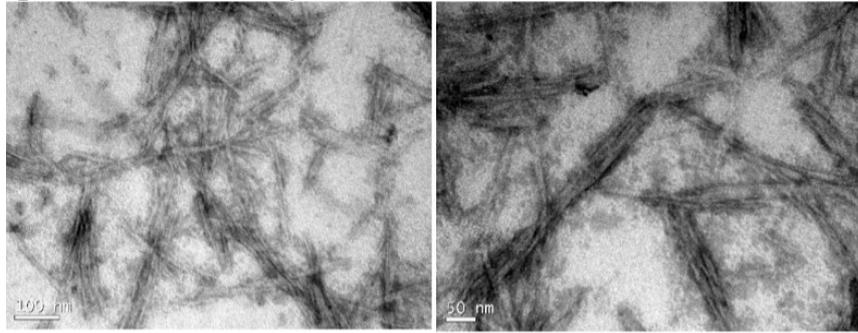
De forma geral, o resultado de rendimento corrobora com a hipótese de que os resíduos industriais de algodão são boas fontes de celulose para a obtenção de NCC. Além da composição majoritária de celulose, da grande disponibilidade e do baixo custo, as fibras curtas resultantes do processo de felpagem facilitam o ataque ácido, resultando em bons rendimentos de nanomaterial.

O valor de concentração da suspensão de NCC foi utilizado para a etapa de confecção dos filmes de hidrogel, para garantir que o NCC atingisse as proporções mássicas desejadas. Esse valor pode variar entre estudos, dependendo do volume de água adicionado em cada lavagem de recipiente durante a transferência de material de uma etapa para outra do processo de obtenção.

4.1.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material obtido da hidrólise estão apresentadas na Figura 15. Pode ser observado que o material apresentou o formato de bastonetes (*whiskers*), que é típico dos NCCs. O diâmetro foi menor que 50 nm, configurando um nanocristal. A grande densidade de nanocristais, todavia, dificultou a análise dimensional individualizada do nanomaterial.

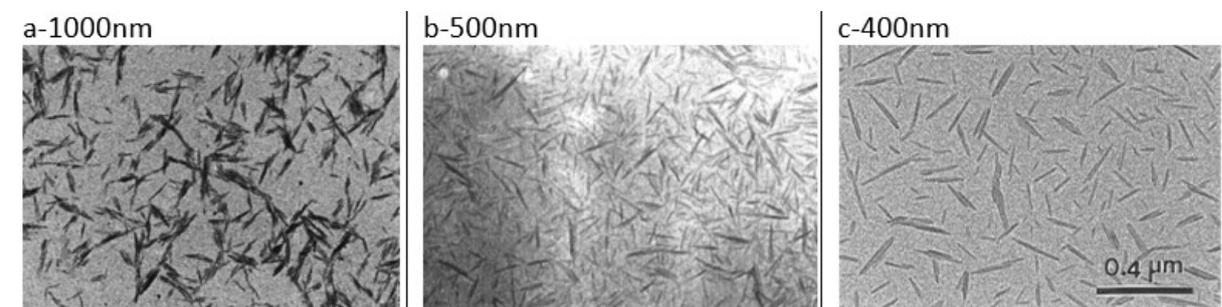
Figura 14 – Microscopia Eletrônica de Transmissão dos NCCs.



Fonte: Elaborado pelo autor

A seguir, é apresentada uma comparação de análises de MET para os NCCs obtidos de diferentes fontes celulósicas. Observa-se que nos estudos da apresentados na Figura 16, a dispersão dos NCCs mostrou-se concentrada, exibindo o mesmo comportamento de bastonetes sobrepondo-se.

Figura 15- MEV de NCC obtidos de a) resíduos de fibra de algodão; b) pó de celulose; c) filtro de algodão e seus aumentos de imagem.



Fonte: HEUX et al. (2000); ARAKI et al. (2001); DONG et al. (1996)

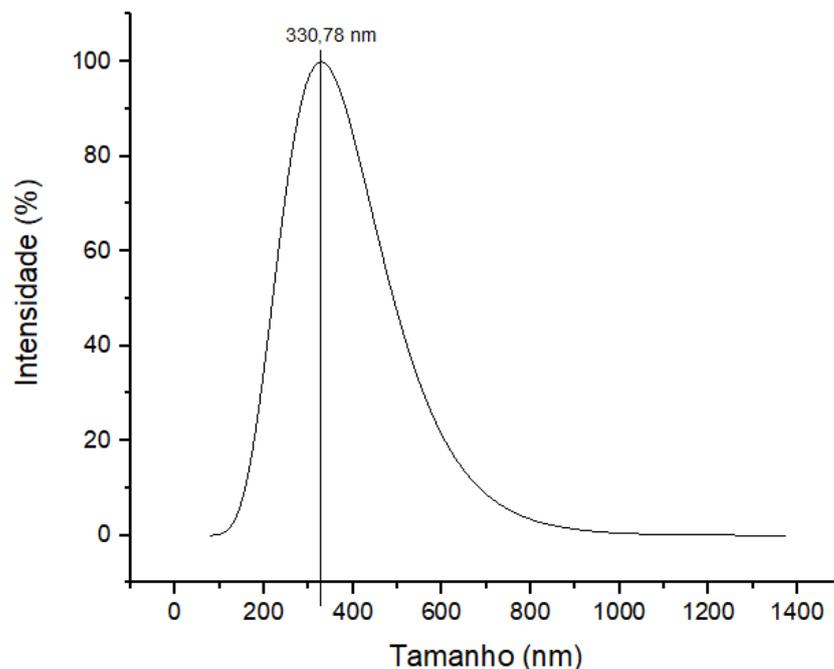
4.1.4 Potencial Zeta e nano-sizer

Estudos mostram que valores absolutos acima de 25 mV garantem uma boa estabilidade (MORAIS et al., 2012). A solução de NCC analisada obteve um valor médio de 26.98 ± 0.71 mV, evidenciando que a amostra apresentou valor absoluto acima do esperado, podendo ser considerada estável. Isso se deve ao fato de que a hidrólise ácida causa a sulfonação da nanocelulose, ou seja, acontece uma deposição de cargas à superfície dos nanocristais provocando, assim, certa repulsão molecular. Esse resultado demonstra que a escolha do ácido sulfúrico para a realização da hidrólise impacta positivamente na dispersão dos NCCs pela inserção das cargas negativas na superfície, que as mantêm distanciadas. Sabe-se que os nanomateriais possuem elevada energia superficial e, com isso, tendem à

agregação. Nas posteriores aplicações, esses aglomerados podem prejudicar propriedades, como a resistência mecânica.

A dispersão dos tamanhos de partículas dos NCCs obtidos está apresentada na Figura 17. Há maior concentração de NCCs com tamanho médio por volta de ~330nm o que, à primeira vista, não caracterizaria um NCC. Todavia, isso ocorreu devido ao fato dos NCCs obtidos serem em formato de bastonetes, logo a técnica de Potencial Zeta para tamanho de partícula obteve um tamanho médio considerando tanto o diâmetro como o comprimento do nanomaterial. Como foi mostrado nas imagens de MET, os NCCs obtidos possuem diâmetro < 50nm e, por isso, ainda se classificam como nanomateriais.

Figura 16 – Gráfico de dispersão do tamanho de partícula dos NCCs.

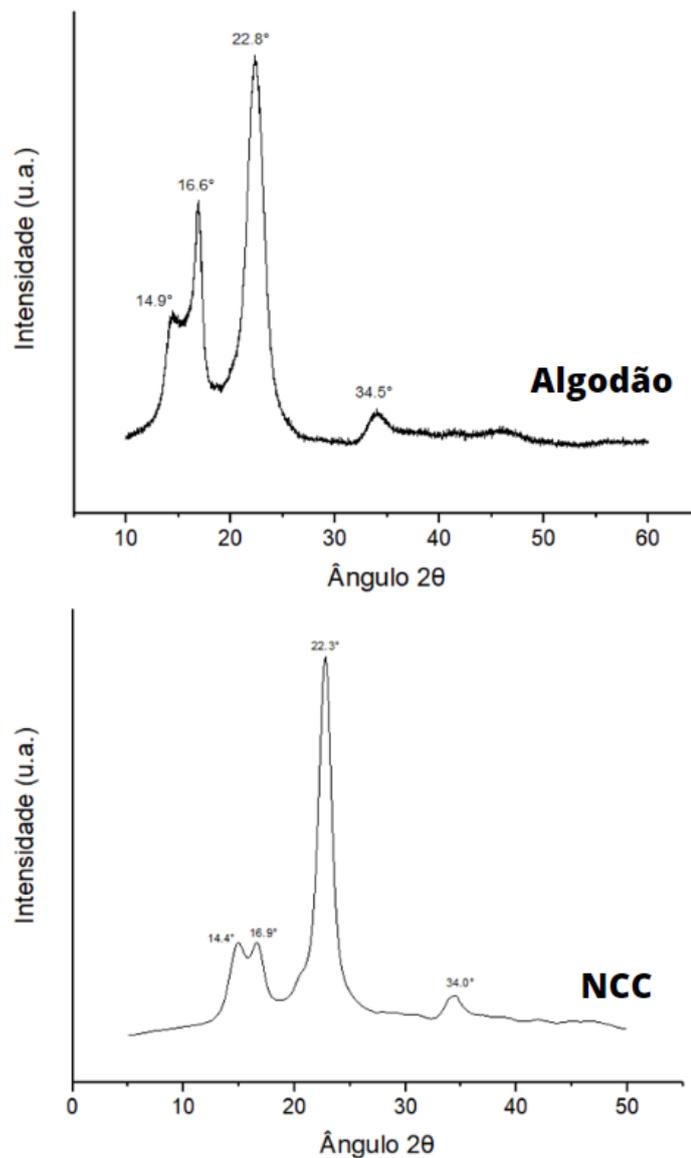


Fonte: Do Autor

4.1.5 Difratomia de raios-x (DRX)

Os difratogramas da amostra de resíduo de algodão e do NCC obtido após a hidrólise estão apresentados na Figura 18. A partir da análise dos dados de DRX, conclui-se que os picos de intensidade da amostra de NCC apresentaram-se semelhantes à da matéria prima utilizada. Isso significa que não ocorreu nenhuma transformação polimórfica na estrutura dos NCCs, ou seja, a estrutura cristalina na celulose presente no resíduo de algodão foi preservada.

Figura 17– Gráficos obtidos pela análise de DRX das amostras de algodão e de NCC



Fonte: Do Autor.

Os picos em $2\theta = 14,4^\circ$; $16,9^\circ$; $22,3^\circ$ e 34° são característicos da celulose nativa (tipo I), correspondendo respectivamente aos planos cristalográficos (1-10), (110), (200), (004). (TANG et al., 2011) O pico duplo em torno de 15° indica alto conteúdo celulósico, esperado para o algodão. O pico de maior intensidade em $22,3^\circ$ indica alta perfeição da estrutura cristalina. O pico em 34° observado é um combinado de várias reflexões, e em adição o plano (004) não é um contribuidor dominante (CHEN et al., 2012; HU et al., 2014).

Os resultados de Grau de Cristalinidade (CrI), calculados a partir da Equação 1, estão apresentados na Tabela 3 e mostram um aumento expressivo da

cristalinidade do NCC em comparação ao algodão. Isso já era esperado uma vez que o processo de hidrólise ácida a que o algodão foi submetido consome grande parte da região amorfa e, portanto, evidencia a região cristalina.

Tabela 3– Grau de cristalinidade do algodão do NCC obtido.

Material	Intensidade 18°	Intensidade 22,6°	Crl (%)
Algodão	1966,1	5082,8	61%
NCC	16085,3	119928	87%

Fonte: Do autor.

Os resultados obtidos são semelhantes aos relatados por Huang et al. (2020) (73,42% para resíduos têxteis e 89,88% para NCCs) e de Morais Teixeira et al. (2010) (77% para algodão branco e 91% para CNCs).

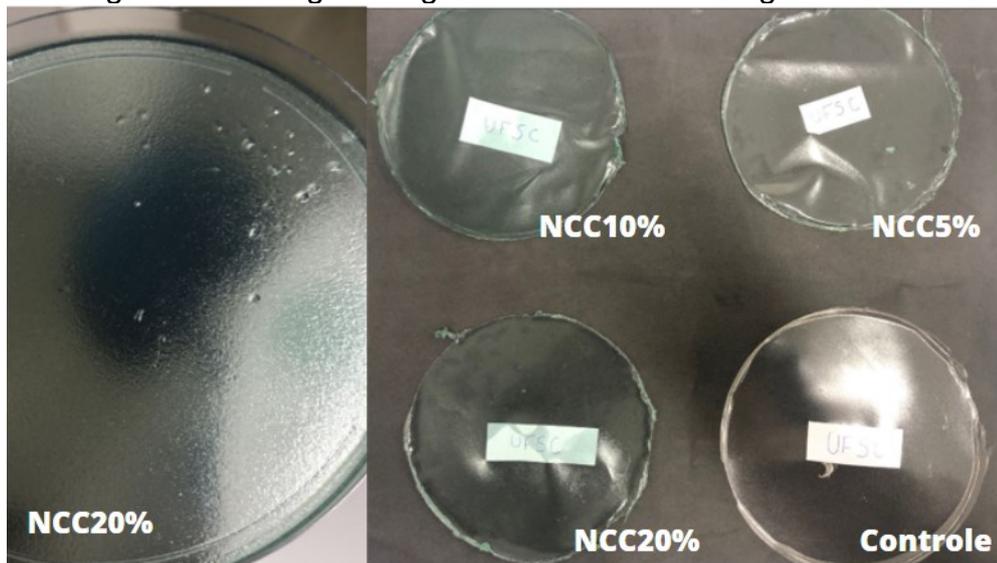
4.2 HIDROGÉIS

4.2.1 Aspecto Visual

A Figura 19 apresenta a fotografia digital das amostras de filmes de hidrogeis estudadas no presente trabalho.

Pode-se observar que a incorporação do NCC nos filmes de hidrogel conferiu coloração característica da matéria-prima de partida. Também, destaca-se o incremento da intensidade da cor conforme o aumento da concentração de NCC, sendo a amostra NCC20 com a cor mais intensa. Os filmes apresentaram-se íntegros e majoritariamente homogêneos, com aparecimento de algumas bolhas pequenas, as quais podem ter se formado no momento em que a solução de polissacarídeos e NCC foi vertida na placa. Uma vez aquecidas, o ar aprisionado nas bolhas foi liberado formando uma falha no material. Entende-se que esse detalhe deve ser otimizado para que possa se obter filmes de hidrogeis com propriedades mecânicas, de permeabilidade e de barreira adequadas.

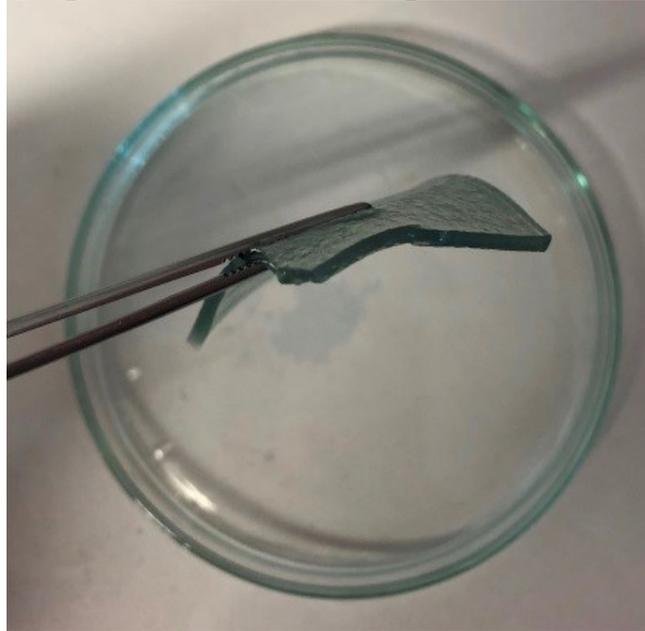
Figura 18– Fotografia digital dos filmes de hidrogel obtidas.



Fonte: Do autor.

Subjetivamente, os filmes apresentaram excelente flexibilidade e capacidade de aderência e de contorno à pele, sem apresentar rompimento. Também demonstraram boa maleabilidade e mantiveram boa integridade do gel ao ser manuseado. Essa característica é muito importante tendo em vista uma aplicação como máscaras faciais cosméticas, por exemplo. Quando em contato com um meio líquido, como água, os filmes absorvem o fluido e incham (Figura 20), mantendo a sua integridade física por até 24 horas. Após esse período, há uma tendência de desestabilização da estrutura, ocorrendo a completa desintegração em torno de 48 horas. Nesse sentido, foi verificado que a presença de NCC acelerou o processo de desintegração dos filmes, o que pode ser atribuído às suas características hidrofílicas. Esse resultado é interessante tendo em vista que a aplicação como máscara cosmética, em geral, ocorre por menos de 1 hora. O intumescimento do filme colaboraria tanto com a hidratação da pele quanto com a liberação de possíveis ingredientes ativos de efeito cosmético, como vitaminas e antioxidantes.

Figura 19– Filme de hidrogel intumescido

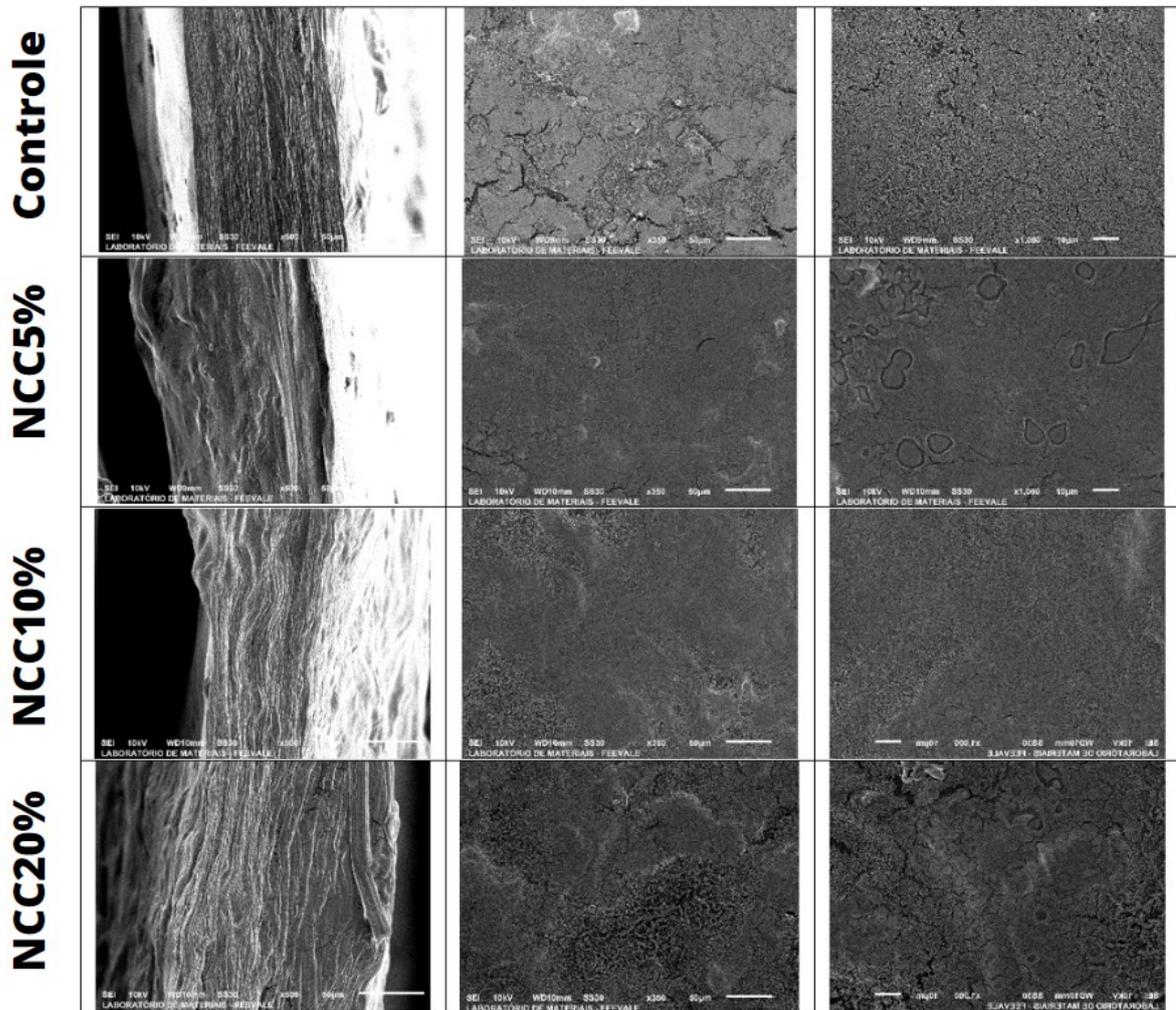


Fonte: Elaborado pelo autor

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Nas imagens obtidas pela análise por MEV dos filmes de hidrogel (Figura 21), é possível observar que o filme melhorou a homogeneidade da superfície e manteve-se homogêneo com o incremento da concentração de NCC. As imagens de microscopia das fraturas dos filmes indicam que uma microestrutura densa e sem a formação de poros, presença de falhas ou indícios de separação de fase dos componentes. De forma geral, a inserção do nanomaterial não alterou a microestrutura do gel, identificando boa compatibilidade do NCC com a blenda biopolimérica. Os NCCs não puderam ser observados com clareza devido ao tamanho nanométrico e ao comportamento do filme que, ao aumentar a aproximação da imagem, iniciava sua decomposição térmica devido às elevadas temperaturas dos feixes de elétrons. As manchas escuras observadas na superfície dos filmes com NCC em algumas amostras podem ser explicadas pela alta concentração de glicerol utilizada na formação do hidrogel.

Figura 20– Microscopia Eletrônica de Varredura dos Hidrogeis. Da esquerda para direita: Sessão transversal do filme, aumento de 350x e aumento de 1000x.



Fonte: Do autor.

5 CONCLUSÃO

Nanocristais de celulose (NCCs) foram extraídos de resíduo industrial têxtil tinto de algodão e inseridos em hidrogel de CG-LBG visando aplicação em máscaras faciais cosméticas. Os NCCs obtidos apresentaram coloração da matéria-prima original, formato de bastonetes, elevado grau de cristalinidade (>80%) e elevado rendimento (>80%). A estabilidade em suspensão dos NCC mostrou-se adequada e com diâmetros em escala nanométrica (< 50 nm). A análise de MEV indicou que não houve alteração morfológica do hidrogel com a adição dos NCC em nenhuma das concentrações estudadas (5, 10 e 20%) em comparação com a amostra controle (sem NCC). A estrutura do hidrogel permaneceu densa, homogênea e a cor do

material de partida do NCC foi transferida uniformemente para os biofilmes tendo sua intensidade incrementada com o aumento da concentração de nanoparticulado. Mesmo com os resultados obtidos, não se pode afirmar qual das concentrações seria a mais adequada, sendo necessária a avaliação da resistência mecânica à tração dos filmes a fim de evidenciar a concentração ótima para a aplicação desejada.

Por fim, concluiu-se que é viável a obtenção de NCCs a partir de resíduos industriais têxteis coloridos como também sua inserção em biofilmes de hidrogel mostrou-se promissora. A rota de obtenção de NCC do presente projeto pode ser uma alternativa de redução dos resíduos industriais e, assim, contribuindo para o desenvolvimento mais sustentável.

5.1 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, sugere-se avaliar a influência dos NCCs em biogéis em relação ao seu comportamento mecânico, térmico e físico-químico. Em adição, também faz-se necessário avaliar a citotoxicidade e biodegradabilidade desse compósito biopolimérico uma vez que este possui um residual de corante têxtil.

REFERÊNCIAS

- ABITBOL, T.; KLOSER, E.; GRAY, D. G. Estimation of the surface sulfur content of cellulose nanocrystals prepared by sulfuric acid hydrolysis. **Cellulose**, v. 20, n. 2, p. 785–794, 2013.
- ABRAPA. **Manual para a padronização da classificação instrumental do algodão**. 2012.
- ANDERSON, S. R. et al. Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. **Tappi Journal**, v. 13, n. 5, p. 35-42, 2014.
- AWAN, Fatima et al. Cellulose nanocrystal–ZnO nanohybrids for controlling photocatalytic activity and UV protection in cosmetic formulation. **ACS omega**, v. 3, n. 10, p. 12403-12411, 2018.
- AZIZ, Tariq et al. Cellulose nanocrystals applications in health, medicine and catalysis. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, p. 2062-2071, 2021.
- BARAK, Sheweta; MUDGIL, Deepak. Locust bean gum: Processing, properties and food applications—A review. **International journal of biological macromolecules**, v. 66, p. 74-80, 2014.
- BASTIAN, Elza Y. Onishi. **Guia técnico ambiental da indústria têxtil**. Elaboração Elza Y. Onishi Bastian, Jorge Luiz Silva Rocco- São Paulo: CETESB: SINDITÊXTIL, 2009.
- BIERHALZ, Andrea Cristiane Krause. Cellulose nanomaterials in textile applications. **Cellul. Chem. Technol**, v. 55, p. 725-741, 2021.
- BRASIL. **Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010**. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos. Brasília. 2010.
- BRASIL. MINISTÉRIO DA ECONOMIA. . **O que é fibra têxtil ou filamento têxtil e quais as denominações aceitas?**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/inmetro/pt-br/aceso-a-informacao/perguntas-frequentes/avaliacao-da-conformidade/produtos-texteis/o-que-e-fibra-textil-ou-filamento-textil-e-quais-as-denominacoes-aceitas>. Acesso em: 05 ago. 2023.

CHEN, Xiaoquan et al. Controlled enzymolysis preparation of nanocrystalline cellulose from pretreated cotton fibers. **BioResources**, v. 7, n. 3, p. 4237-4248, 2012.

CNI. **Têxtil e de Confecção. Têxtil e Confecção: Inovar, Desenvolver e Sustentar**. Confederação Nacional da Indústria Associação Brasileira da Indústria Têxtil e de Confecção. Brasília. CNI/ABIT, 2012.

DE OLIVEIRA, Carlos Rafael Silva et al. Textile Re-Engineering: Eco-responsible solutions for a more sustainable industry. **Sustainable Production and Consumption**, v. 28, p. 1232-1248, 2021.

DE MORAIS TEIXEIRA, Eliangela et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.

DONG, X. M.; REVOL, J. F.; GRAY, D. G. Effect of microcrystallite preparation conditions on the formation of colloid crystals of cellulose. **Cellulose**, v. 5, n. 1, p. 19–32, 1998.

FEBRATEX GROUP. **Conheça a situação do Brasil no setor de fibras têxteis**. Elaborado por FCEM. 2020. Disponível em: <<https://fcm.com.br/noticias/situacao-do-brasil-no-setor-de-fibras-texteis/>> Acessado em: 05/06/2023

GOYCOOLEA, F. M.; MORRIS, E. R.; GIDLEY, M. J. Viscosity of galactomannans at alkaline and neutral pH: evidence of 'hyperentanglement' in solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, n. 1, p. 69-71, 1995.

HABIBI, Youssef; LUCIA, Lucian A.; ROJAS, Orlando J. Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**, v. 110, n. 6, p. 3479-3500, 2010.

HU, Yang et al. Preparation of cellulose nanocrystals and carboxylated cellulose nanocrystals from borer powder of bamboo. **Cellulose**, v. 21, p. 1611-1618, 2014.

HUANG, Shuting et al. Cellulose nanocrystals derived from textile waste through acid hydrolysis and oxidation as reinforcing agent of soy protein film. **Polymers**, v. 12, n. 4, p. 958, 2020.

HUFFMAN, Janice Kay. **Homemakers' interpretations and applications of permanent care labels**. Oklahoma State University. 1974. Tese de Doutorado.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, v. 87, p. 197-227, 2018.

KARMAKAR, S. R. **Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles**. Serampore: Elsevier. 1999.

KIM, Joo-Hyung et al. Review of nanocellulose for sustainable future materials. **International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology**, v. 2, p. 197-213, 2015.

KOZLOWSKA, J.; PAUTER, K.; SIONKOWSKA, A. Carrageenan-based hydrogels: Effect of sorbitol and glycerin on the stability, swelling and mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 67, p. 7-11, 2018.

LEE, Hansol et al. Improved thermal stability of cellulose nanofibrils using low-concentration alkaline pretreatment. **Carbohydrate polymers**, v. 181, p. 506-513, 2018.

LEE, Koon-Yang; BLAKER, Jonny J.; BISMARCK, Alexander. Surface functionalisation of bacterial cellulose as the route to produce green polylactide nanocomposites with improved properties. **Composites Science and Technology**, v. 69, n. 15-16, p. 2724-2733, 2009.

LI, Liang et al. Carrageenan and its applications in drug delivery. **Carbohydrate polymers**, v. 103, p. 1-11, 2014.

MAESTRI, Gabriela; OLIVEIRA, Fernando R.; STEFFENS, Fernanda. **Gestão da Produção em Foco**. V. 31. Capítulo 7. Belo Horizonte: Poisson. 2019.

MARIANO, Marcos; EL KISSI, Nadia; DUFRESNE, Alain. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 52, n. 12, p. 791-806, 2014.

MOON, Robert J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 7, p. 3941-3994, 2011.

MORAIS et al. Extraction and characterization of nanocellulose structures from raw cotton linter. **Carbohydrate Polymers**, v. 91, n. 1, p. 229–235, 2012.

MUHAMAD, Ida Idayu et al. Genipin-cross-linked kappa-carrageenan/carboxymethyl cellulose beads and effects on beta-carotene release. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 3, p. 1207-1212, 2011.

MUSSIG, Jorg. **Industrial Applications of Natural Fibres**. Bremen: Willey. 2010.

NETO, Pedro P A. **Introdução às Fibras Têxteis: Fibras Têxteis Naturais**. Parte 1. Rio de Janeiro: SENAI/CETIQT. 2005.

PELEGRINI, Bruna Luíza et al. Cellulose nanocrystals as a sustainable raw material: cytotoxicity and applications on healthcare technology. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 304, n. 8, p. 1900092, 2019.

PEREIRA, N. R. L.; ANJOS, F. E.; MAGNAGO, R.F. Lignocellulosic residues of banana cultivation: A review of the cellulose extraction chemical processes. **Rev. Virtual Quim**, v.11, p1165-1179. 2019.

PUENTE, Beatriz. **Um terço dos resíduos têxteis gerados no Brasil pode ser reciclado, diz Associação**. CNN Brasil. 06/06/2022. Disponível em: <<https://www.cnnbrasil.com.br/nacional/um-terco-dos-residuos-texteis-gerados-no-brasil-pode-ser-reciclado-diz-associacao/>>. Acessado em 01/06/2023.

SEGAL, L. et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. **Textile Research Journal**, v. 29, n. 10, p. 786– 794, 1959.

SELVAKUMARAN, Suguna; MUHAMAD, Ida Idayu. Evaluation of kappa carrageenan as potential carrier for floating drug delivery system: Effect of cross linker. **International journal of pharmaceutics**, v. 496, n. 2, p. 323-331, 2015.

SHAMSKAR, K. R.; HEIDARI, H.; RASHIDI, A. Preparation and evaluation of nanocrystalline cellulose aerogels from raw cotton and cotton stalk. **Industrial Crops and Products**, v. 93, p. 203-211, 2016.

SILVA, Maria Eduarda Rufino da. **Parâmetros de qualidade do corante direto sobre a fibra celulósica**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso.

SOMA, Pavan Kumar; WILLIAMS, Patrick D.; LO, Y. Martin. Advancements in non-starch polysaccharides research for frozen foods and microencapsulation of probiotics. **Frontiers of Chemical Engineering in China**, v. 3, p. 413-426, 2009.

SORNAS, Jéssica J. **Influência do beneficiamento químico do algodão na obtenção e caracterização de nanocristais de celulose**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso.

TANG, L. Rong et al. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 23, p. 10973–10977, 2011.

TEIXEIRA, E. de M. et al. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 595-606, 2010.

THAMBIRAJ, S.; SHANKARAN, D. Ravi. Preparation and physicochemical characterization of cellulose nanocrystals from industrial waste cotton. **Applied Surface Science**, v. 412, p. 405- 416, 2017.

TRACHE, Djalal et al. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Nanoscale**, v. 9, n. 5, p. 1763-1786, 2017.

TRACHE, Djalal et al. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. **Nanoscale**, v. 9, n. 5, p. 1763-1786, 2017.

WALTHER, Andreas et al. Multifunctional high-performance biofibers based on wet-extrusion of renewable native cellulose nanofibrils. **Advanced Materials**, v. 23, n. 26, p. 2924-2928, 2011.

WANG, L-F.; SHANKAR, S.; RHIM, J-W. Properties of alginate-based films reinforced with cellulose fibers and cellulose nanowhiskers isolated from mulberry pulp. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 201-208, 2017.

WANG, Ruixuan et al. A Contribution to Improve Barrier Properties and Reduce Swelling Ratio of κ -Carrageenan Film from the Incorporation of Guar Gum or Locust Bean Gum. **Polymers**, v. 15, n. 7, p. 1751, 2023.

XIE, Shaoqu et al. Applications of cellulose nanocrystals: a review. **Engineered Science**, v. 2, n. 16, p. 4-16, 2018.

XU, Xuezhu et al. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. **ACS applied materials & interfaces**, v. 5, n. 8, p. 2999-3009, 2013.

ZEPON, Karine Modolon et al. Smart wound dressing based on κ -carrageenan/locust bean gum/cranberry extract for monitoring bacterial infections.

Carbohydrate polymers, v. 206, p. 362-370, 2019.

ZHOU, Y. M. et al. Effect of nanocellulose isolation techniques on the formation of reinforced poly (vinyl alcohol) nanocomposite films. **Express Polymer Letters**, v. 6, n. 10, 2012.