

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**Identificação e Separação de Resíduos Têxteis de
Algodão/Poliéster com Emprego de Líquido Iônico: Uma
Abordagem para a Sua Reciclagem**

Isabelly Bertochi Veroneze*

Dissertação apresentada
como parte dos requisitos
para obtenção do título
de MESTRE EM
QUÍMICA, área de
concentração:
QUÍMICA.

Orientador(a): **Prof^a Dr^a Sandra Andrea Cruz.**

* bolsista FAPESP (N^o do Processo: 2023/00204-7)

São Carlos - SP

2025



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Isabelly Bertochi Veroneze, realizada em 25/02/2025.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Profa. Dra. Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco (UFRJ)

Profa. Dra. Elaine Cristina Paris (EMBRAPA)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

DEDICATÓRIA

À minha família, mãe, pai, irmãs, avós, tias e tios que sempre me apoiaram em meus sonhos e ambições, incentivaram nos estudos e se orgulham das conquistas que obtive até aqui. Ao meu namorado Guilherme, que me deu todo suporte e carinho, fazendo com que o processo até aqui fosse mais leve, além de acreditar na minha capacidade e dedicação e não me deixar desistir.

Aos meus amigos que fizeram com que os momentos de descontração fossem preenchidos com conversas, conselhos e risadas. Em especial à Ariane, minha amiga de infância, sem seu incentivo, conselhos e apoio eu nunca teria chegado até aqui, muito obrigada!

Aos amigos que fiz durante todos esses anos no Grupo de Modificação e Reciclagem de Polímeros e no Laboratório de Bioquímica Estruturas e Funcional. Robert, Jessica, Maria, Grazi, Amanda, Maciel, Gabriela, Letícia, Marina, Jéssica F., Sophia, Priscila, Lucas, Iago, Habner, Giovanni e Lullie muito obrigada pelos cafés e bolos com conversas aleatórias e científicas, vocês ajudam a tornar a rotina de trabalho mais agradável.

A minha orientadora Sandra Cruz que sempre acreditou no meu potencial e me ensinou os desafios e satisfações da pesquisa. Seguiu ao meu lado, me ajudando a buscar soluções quando tudo parecia ter dado errado. Obrigada por compartilhar suas sabedorias e experiências, pela incrível orientação, pelo companheirismo, pelos cafezinhos e momentos memoráveis. Você tem toda minha admiração!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Química;

Ao Mauro da empresa Textil Piloto pela doação das amostras de tecidos mistos algodão/poliéster;

À professora Dr^a Dulce Helena Ferreira de Souza (DQ-UFSCar) e sua aluna M^a Lullie Rodrigues por me acolherem como integrante do laboratório e compartilharem toda a colaboração e ensinamentos nas etapas de reações de hidrólise enzimática;

Ao professor Dr. Edenir Rodrigues (DQ-UFSCar) e a técnica Lucimara por disponibilizarem o moinho de facas;

Ao técnico Rori (LIEC/DQ-UFSCAR) pela excelência de imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura;

Ao professor Dr. Eduardo Ribeiro (IFSQ-USP) e ao Dr. Rodrigo Garcia pelas análises, discussões e colaborações de RMN no estado sólido;

Ao Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, em especial ao Dr. Roger Gonçalves e a Dr^a Letícia Trindade por proporcionarem a estrutura e conhecimento para síntese do líquido iônico;

Ao Grupo de Pesquisa Ferreira, em especial ao Matheus Costa e ao Wytan pelas análises de RMN e facilitar o uso do rotaevaporador;

Ao professor Dr. Kalil Bernardino e sua aluna Rafaela Elias pelas análises de dinâmica molecular;

Ao Departamento de Engenharia de Materiais, especialmente ao professor Dr. Lucas Staffa e ao Dr. Felipe Bernardo por facilitarem e auxiliarem no acesso ao Microscópio Óptico de Luz Polarizada;

À Embrapa Instrumentação, em especial a Dr^a Priscila Vedovello e ao Ricardo Bortoletto-Santos pela ajuda e realização das análises de DRX;

À Maria Angela (Janja) pelas contribuições com as análises e discussões de HPLC.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pelo apoio financeiro concedido (Nº do Processo: 2023/00204-7);

À Universidade Federal de São Carlos que se tornou minha segunda casa e me proporcionou vivências e oportunidades que eu nem sequer imaginava. Foi nessa casa que comecei minha trajetória acadêmica, conheci amigos que seguem comigo e aprendi as dificuldades e satisfações de trabalhar com pesquisa.

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição típica de fibras de algodão.	6
Tabela 4.1: Reagentes utilizados na obtenção e purificação do extrato enzimático.	16
Tabela 4.2: Nomenclatura das amostras utilizadas para o estudo das condições a serem utilizadas.	21
Tabela 4.3:Quantidades de soluções estoque e tampão para compor os padrões da curva padrão de glucose.	29
Tabela 5.1: Atribuições para os picos do algodão e do poliéster.....	35
Tabela 5.2: Dados referente às áreas dos picos e porcentagens de PET para as amostras da curva de calibração.....	39
Tabela 5.3: Valores de massas iniciais, finais e a porcentagem de cada material.	40
Tabela 5.4: Dados de temperatura de início de perda de massa e de velocidade máxima de perda de massa para as amostras estudadas.	41
Tabela 5.5: Valores de temperatura de fusão do PET (T _m) e temperatura de início de decomposição do algodão.	44
Tabela 5.6: Dados das curvas de TGA e DTGA para o tecido não solubilizado e para o material regenerado após solubilização a 80 °C por 30, 120 e 360 minutos.	51
Tabela 5.7: Dados das curvas de TGA e DTGA para o tecido não solubilizado e para o material regenerado após solubilização a 100°C por 30, 120 e 360 minutos.	54
Tabela 5.8: Tamanho médio de fibras de PET antes e após o processo em [BMim]Cl.	55
Tabela 5.9: Parâmetros de solubilidade de Hansen.....	58
Tabela 5.10: Energias de interação calculadas para os polímeros e [BMim]Cl.	60
Tabela 5.11: Concentração de açúcares redutores por mL de solução para as amostras.....	64

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estrutura da trama das fibras em tecidos planos.	4
Figura 2.2: Ilha de resíduos têxteis descartados inadequadamente no Deserto do Atacama (Chile). Fonte: BBC News,2022.....	5
Figura 2.3: Esquema de processos para a separação de tecidos Algodão/PET. Adaptado de Loo et. al. (2023) (LOO; YU; HU, 2023).....	9
Figura 2.4: Estruturas químicas dos polímeros celulose (a) e PET (b).....	10
Figura 5.1: Amostras utilizadas para o desenvolvimento do projeto.....	31
Figura 5.2: Micrografias para os tecidos puros de 100% Algodão (A,C) e 100% PET (B,D) em magnificações de 100x 1000x, repectivamente.	32
Figura 5.3: Micrografias para os tecidos mistos com suas fibras identificadas, sendo 52/48 algodão/PET (A,C) e 65/35 algodão/PET (B,D,E) em magnificações de 100x e 1000x, respectivamente.	33
Figura 5.4: Espectros de FTIR-ATR para as amostras padrões e amostras mistas.	34
Figura 5.5: Curva de calibração e função da concentração de PET.....	36
Figura 5.6: Espectros de RMN no estado sólido das amostras usadas para a calibração.....	Error! Bookmark not defined.
Figura 5.7: Curvas de calibração obtidas a partir dos espectros de RMN no estado sólido (a) e após ajuste para a amostra branco (b).	Error! Bookmark not defined.
Figura 5.8: Espectro de RMN no estado sólido para as amostras reais.	Error! Bookmark not defined.
Figura 5.9: Curvas de TGA e de DTG para as amostras analisadas em atmosfera inerte.	42
Figura 5.10: Curvas de DSC para as amostras puras e mista.....	43
Figura 5.11: Reação de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.	46

Figura 5.12: Sistema de síntese do [BMim]Cl (a), cor da solução no início da síntese (b) e após 48 horas (c), sistema para a precipitação do líquido iônico (d) e produto obtido após evaporação do solvente (e).....	46
Figura 5.13: Espectro de RMN de ^1H (a) e FTIR-ATR (b) para o produto sintetizado.....	47
Figura 5.14: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o tecido não solubilizado a $80\text{ }^\circ\text{C}$ após 30, 120 e 360 minutos.	50
Figura 5.15: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o material regenerado após solubilização a $80\text{ }^\circ\text{C}$ após 30, 120 e 360 minutos. ...	50
Figura 5.16: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o tecido não solubilizado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ após 30, 120 e 360 minutos.	52
Figura 5.17: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o material regenerado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ após 30, 120 e 360 minutos.....	53
Figura 5.18: Imagens de MEV das amostras após o processo de dissolução com BmimCl a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 120 minutos, sendo celulose regenerada (a), tecido 100%PET (b) e tecido 52/48 algodão/PET (c).....	55
Figura 5.19: Imagens de MOLP para Tecido 100% Algodão em BmimCl a $100\text{ }^\circ\text{C}$ após 0 min (a), 40 min (b), 80 min (c) e 120 min (d); e Tecido 52/48 Alg/PET em BmimCl a $100\text{ }^\circ\text{C}$ após 0 min (e), 40 min (f), 80 min (g) e 120 min (h).....	57
Figura 5.20: Esfera de solubilidade de Hansen.....	59
Figura 5.21: Estruturas finais dos polímeros celulose (a) e PET (b) em meio de BmimCl, e, sem o meio líquido, sendo celulose (c) e PET (d).....	60
Figura 5.22: Difratoograma do tecido antes do processo de dissolução em [BMim]Cl e do material regenerado.	61
Figura 5.23: Crescimento em meio sólido do fungo <i>L. theobromae</i>	62
Figura 5.24: Análise do extrato enzimático em SDS-PAGE 12% das enzimas secretadas para o meio extracelular pelo fungo <i>L. theobromae</i> ., onde (a) Padrão de massa molecular e (b) amostra do extrato enzimático.	63

Figura 5.25: Reação de oxido-redução que ocorre entre açúcar redutor e ADNS.

..... 63

Figura 5.26: Cromatograma para a amostras padrão de glicose (a) e para as

amostras de celulose regenerada, sendo 4,5 Ui (b), 9,0 UI (c) e 252 UI (d). 65

RESUMO

IDENTIFICAÇÃO E SEPARAÇÃO DE RESÍDUOS TÊXTEIS DE ALGODÃO/POLIÉSTER COM EMPREGO DE LÍQUIDO IÔNICO: UMA ABORDAGEM PARA A SUA RECICLAGEM. O acúmulo de resíduos têxteis no meio ambiente é uma preocupação emergente que impacta diretamente na sustentabilidade ambiental. A indústria têxtil utiliza diversos tipos de fibras para a fabricação de tecidos (naturais, sintéticas ou artificiais). A mistura entre fibras naturais e sintéticas, como algodão e poliéster é uma das principais fontes de resíduos. Esses materiais são escolhidos por suas propriedades combinadas, como conforto e resistência, mas representam um grande desafio para reciclagem devido à dificuldade de separar as fibras após o processo de fabricação. Dificuldade que se deve ao entrelaçamento das fibras naturais e sintéticas, que, por possuírem propriedades diferentes (temperaturas de fusão e degradação), impossibilita a reciclagem mecânica direta de tecidos mistos. Além disso, as informações sobre o quais são os reais componentes daqueles tecidos (tipo de fibra, plastificante e aditivos) são escassas. Assim, é evidente a necessidade de entender a composição real dos tecidos mistos e buscar um método de separação das fibras algodão/poliéster para posterior reaproveitamento. Nesse sentido, este trabalho dedicou-se a realizar uma análise quantitativa e qualitativa de tecidos mistos algodão/poliéster através do emprego de técnicas morfológicas, químicas e térmicas, como MEV, FTIR, RMN no estado sólido, TGA e DSC, respectivamente. Além disso, a separação do tecido algodão/poliéster foi realizada a partir da dissolução das fibras de algodão em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMim]Cl), cujas condições de tempo e temperatura de reação foram estudadas a partir de FTIR e TGA, buscando a certificação de que a separação ocorreu de maneira adequada. A melhor condição utilizada para a separação do tecido misto foi validada por MEV e MOLP e as interações entre o líquido iônico e as cadeias poliméricas da celulose e do poliéster foram estudadas através de teorias do campo de dinâmica molecular e esfera de solubilidade de Hansen. A

celulose separada do tecido misto foi regenerada e submetida a reação de hidrólise enzimática com o objetivo de converter a celulose em glicose. Com os resultados obtidos foi possível concluir que o método utilizado para as caracterizações qualitativas e quantitativas dos tecidos impacta diretamente nos resultados observados, evidenciando que cada técnica tem sua limitação e que para um entendimento profundo é necessária uma visão ampla. O método de separação do tecido misto via dissolução das fibras de algodão em líquido iônico se mostrou adequado e foi possível obter a celulose regenerada que ao ser submetida a reação de hidrólise enzimática apresentou atividade de açúcares redutores, o que evidencia a hidrólise da celulose. Assim, a combinação de líquidos iônicos e hidrólise enzimática oferece uma rota viável para a recuperação e reutilização de materiais de forma mais sustentável.

ABSTRACT

IDENTIFICATION AND SEPARATION OF COTTON/POLYESTER TEXTILE WASTE USING IONIC LIQUIDS: AN RECYCLING TO APPROACH. The accumulation of textile waste in the environment is an emerging concern that directly impacts environmental sustainability. The textile industry utilizes various types of fibers to produce fabrics, which can be natural, synthetic, or artificial. Among these, the blend of natural and synthetic fibers, such as cotton and polyester, constitutes one of the primary sources of textile waste. These materials are selected for their combined properties, such as comfort and durability. However, their recycling poses a significant challenge due to the difficulty in separating the fibers after production. This issue arises from the interweaving of natural and synthetic fibers, which makes it impossible to recycle mixed fabrics directly through conventional mechanical methods due to their differing properties (such as melting and degradation temperatures). Additionally, there is a lack of comprehensive information regarding the exact composition of these fabrics, including details on the types of fibers, plasticizers, and additives used. Consequently, there is a clear need to understand the true composition of blended fabrics and to develop methods for effectively separating cotton and polyester fibers for subsequent reuse. This study aims to address this need by conducting a quantitative and qualitative analysis of cotton/polyester blended fabrics, employing various morphological, chemical, and thermal techniques such as scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), solid-state nuclear magnetic resonance (NMR), thermogravimetric analysis (TGA), and differential scanning calorimetry (DSC). Furthermore, the cotton/polyester fabric was separated by dissolving the cotton fibers in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMimCl). The reaction time and temperature conditions for this process were investigated using FTIR and TGA to ensure effective separation. The optimal conditions for fabric separation were validated through SEM and molecular orbital length profile (MOLP) analysis. The

interactions between the ionic liquid and the cellulose and polyester polymer chains were also studied using molecular dynamics field theories and Hansen's solubility sphere. The cellulose separated from the mixed fabric was regenerated and subjected to enzymatic hydrolysis to convert it into glucose. Based on the obtained results, it was concluded that the chosen method for qualitative and quantitative characterization of the fabrics significantly influenced the observed outcomes, highlighting the importance of using multiple techniques for a comprehensive understanding. Separating the mixed fabric by dissolving cotton fibers in the ionic liquid proved effective, and the regenerated cellulose, when subjected to enzymatic hydrolysis, exhibited reducing sugar activity, indicating successful cellulose hydrolysis. Thus, combining ionic liquids and enzymatic hydrolysis presents a viable and sustainable route for recovering and reusing textile materials.

SUMÁRIO

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica	3
2.1	A indústria têxtil e seus resíduos	3
2.2	Reciclagem de Resíduos têxteis Poliéster/Algodão	8
2.3	Líquidos Iônicos	10
2.4	Hidrólise Enzimática	12
3	Objetivos	14
4	Materiais e Métodos.....	15
4.1	Materiais	15
4.2	Métodos.....	17
4.3	Análise Qualitativa e Quantitativa dos tecidos	17
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	17
4.3.2	Espectrometria de Infravermelhos com (FTIR-ATR)	17
4.3.3	Espectroscopia de Ressonância Magnética no estado sólido (RMN estado sólido)	18
4.3.4	Ensaio NBR 11914.....	18
4.3.5	Termogravimetria Analítica (TGA).....	19
4.3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	19
4.4	Separação dos tecidos Algodão/Poliéster	19
4.4.1	Síntese do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMim]Cl).....	19
4.4.2	Otimização dos parâmetros estudados	20
4.5	Validação das interações Polímeros-LI	22
4.5.1	Dinâmica Molecular.....	22
4.5.2	Esfera de Solubilidade de Hansen	23

4.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	23
4.5.4	Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP)	24
4.6	Reinserção dos materiais.....	24
4.6.1	Hidrólise Enzimática da Celulose regenerada	24
5	Resultados e Discussões	31
5.1	Composição e análise qualificativa e quantitativa das amostras	31
5.2	Separação dos tecidos Algodão/Poliéster.....	45
5.3	Validação das interações Polímeros-LI	54
5.4	Reinserção dos materiais.....	62
6	Conclusões.....	67
7	Referências Bibliográficas.....	69

1 Introdução

O acúmulo de resíduos à base de materiais poliméricos no planeta é uma preocupação que tem ganhado cada vez mais notoriedade nos últimos anos, uma vez que a poluição ambiental, causada pelo mau gerenciamento desses materiais, está diretamente relacionada ao bem-estar do planeta. Parte desses resíduos são provenientes da indústria têxtil, oriundos tanto do processo produtivo quanto do descarte inadequado da população, fazendo com que esses resíduos se tornem uma preocupação emergente e necessária. Embora promissora, essa temática ainda se encontra em estágio incipiente, representando apenas os primeiros passos na compreensão e enfrentamento do problema do acúmulo de resíduos têxteis (BATTESINI TEIXEIRA *et al.*, 2023; HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; LOO; YU; HU, 2023; PAPAMICHAEL *et al.*, 2023; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022; WANG; SALMON, 2022).

A indústria têxtil possui um leque de materiais que são utilizados em seu processo produtivo para compor os mais diferentes tipos de tecidos existentes no mercado. Os tecidos mistos são um dos principais desafios para a reciclagem de resíduos têxteis, principalmente os que misturam fibras naturais e fibras sintéticas, como é o caso dos tecidos algodão/poliéster. Tal produto é feito com o intuito de obter um tecido final com propriedades superiores às dos tecidos isoladamente, o que para a usabilidade a que foi destinado se torna um produto atraente para os consumidores (BATTESINI TEIXEIRA *et al.*, 2023; CHOUDHURY; TSIANOU; ALEXANDRIDIS, 2024; HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; HASLINGER *et al.*, 2019a; PAPAMICHAEL *et al.*, 2023).

Em 2023, foram produzidas mundialmente 124 milhões de toneladas de fibras têxteis, das quais 57% eram de poliéster e 20% de algodão, posicionando esses dois materiais como as principais fibras produzidas, em primeiro e segundo lugar, respectivamente. Conseqüentemente, esses são os materiais, bem como suas misturas, mais empregados atualmente na produção de artigos têxteis (TEXTILE

EXCHANGE, 2024). Entretanto, sua reciclabilidade é altamente complexa e existe uma lacuna com relação a aspectos como metodologia de certificação exata da composição e influência dos parâmetros de processos de separação. Em virtude disso, há na literatura diversos trabalhos que estudam rotas e processos para promover a circularidade desse tipo de material (ABAGNATO; RIGAMONTI; GROSSO, 2024; CHEN *et al.*, 2021; CHOUDHURY; TSIANOU; ALEXANDRIDIS, 2024; COSTA *et al.*, 2022; GRITSCH *et al.*, 2023; HASLINGER *et al.*, 2019a, 2019b; KAABEL *et al.*, 2022; KAHOUSH; KADI, 2022; KHOO *et al.*, 2024; LI *et al.*, 2020; LOO; YU; HU, 2023; PIRIBAUER; BARTL; IPSMILLER, 2021; WANG; SALMON, 2022; WU *et al.*, 2023, 2024; XIA *et al.*, 2021a; YANG *et al.*, 2024).

Considerando o exposto, estudar e entender a composição dos têxteis mistos algodão/poliéster se mostra fundamental para propor um método de reciclagem eficiente desses materiais. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar quantitativamente e qualitativamente resíduos têxteis pós-industriais de tecidos algodão/poliéster e investigar sua reciclagem partindo da separação e posterior reaproveitamento de cada material.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 A indústria têxtil e seus resíduos

A produção de artigos têxteis tem como base a tecelagem de fibras têxteis, que por definição da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) são materiais que apresentam um comprimento pelo menos cem vezes maior que seu diâmetro, cuja obtenção pode se dar de maneira natural, sintética ou artificial (MENDES, 2019). As fibras naturais são normalmente provenientes de animais, vegetais ou minerais, como é o caso de algodão, lã e seda. As fibras sintéticas são produzidas exclusivamente a partir de polímeros originados por síntese química. Exemplos comuns incluem poliéster, poliamida e elastano. Por fim, as fibras artificiais são aquelas obtidas de produtos naturais, mas que passaram por transformações químicas, como é o caso da viscose e do *lyocel*. Além das fibras serem utilizadas isoladamente, compondo os tecidos 100%, também há tecidos que são formados a partir da mistura de fibras tanto entre os seus grupos como entre os grupos, *polycotton*, poliamida/elastano, algodão/elastano, viscolinho (BARUQUE-RAMOS *et al.*, 2017; MENDES, 2019; PALME *et al.*, 2017).

Uma vez obtida, a fibra passa pelo processo de tecelagem, onde é feito a confecção do tecido, ou seja, o entrelaçamento das fibras para a formação do tecido em si. A estrutura do tecido pode ser de configuração de malha ou de tecido plano. Para tecidos mistos algodão/poliéster ou *polycotton*, a sua confecção se dá mediante ao entrelaçamento dos fios na configuração de tecido plano, ou seja, um fio se sobrepõe ao outro formando a trama e urdume (BARUQUE-RAMOS *et al.*, 2017; DO AMARAL *et al.*, 2018; PIRIBAUER; BARTL, 2019; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022) (Figura 2.1). É justamente esse entrelaçamento das fibras sintéticas e naturais que acentuam a dificuldade da reciclagem deste tipo de material (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; KHOO *et al.*, 2024; PIRIBAUER; BARTL, 2019; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022).

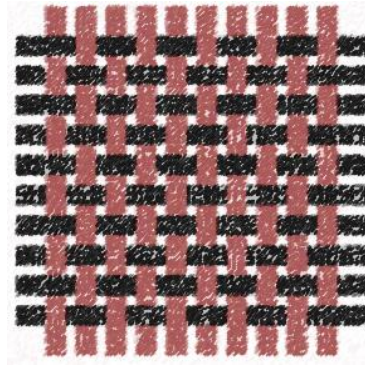


Figura 2.1: Estrutura do entrelaçamento das fibras em tecidos planos.

Como mencionado anteriormente, em 2023 a indústria têxtil produziu mundialmente 124 milhões de toneladas de fibras têxteis, sendo o poliéster e o algodão as duas fibras mais produzidas (TEXTILE EXCHANGE, 2024). No mesmo ano, o Brasil produziu 2 milhões de toneladas de fibras têxteis e confeccionou 8,02 bilhões de peças e artigos, resultando em um faturamento de R\$ 203,9 bilhões (ABIT,2024). O grande volume de produção majoritariamente é destinado para a produtos de rápido descarte (*Fast fashion*), o que reflete diretamente a quantidade de resíduos gerados. Em 2021, considerando o âmbito mundial, foram geradas 170 mil toneladas de resíduos têxteis e apenas 20% foi reaproveitado e/ou reciclado, sendo que o restante foi descartado. Esse valor considera apenas o que foi contabilizado formalmente, se considerarmos todos os descartes de resíduos têxteis feitos de maneira inadequada e irregular, esse valor seria muito maior (ABAGNATO; RIGAMONTI; GROSSO, 2024; TEXTILE EXCHANGE, 2024). Um exemplo claro desse fato é a formação de lixões têxteis a céu aberto, como é o caso do deserto do Atacama, no Chile (Figura 2.2).



Figura 2.2: Ilha de resíduos têxteis descartados inadequadamente no Deserto do Atacama (Chile). Fonte: BBC News, 2022.

Quando expostos ao meio ambiente, os materiais estão sujeitos a intempéries que podem desencadear processos de degradação, os quais dependem de tempo e de condições específicas para acontecerem. Tratando-se de tecidos mistos algodão/poliéster a degradação das fibras de algodão em solo pode levar de 30 a 495 dias, dependendo das características do solo e clima ao qual foram submetidas (RUMI *et al.*, 2024). Já as fibras sintéticas levam centenas de anos para se decompor (ALVES *et al.*, 2024; MILOŠEVIĆ *et al.*, 2017). Isso evidencia a necessidade de buscar métodos de reciclagem de tecidos que possam ser aplicados para minimizar a geração e o acúmulo desses resíduos. E, para que isso aconteça, é necessário o entendimento sobre a composição e as propriedades dos tecidos algodão/poliéster.

Os tecidos mistos algodão/poliéster também são conhecidos por *polycotton*, e são produzidos pela mescla de fibras de algodão e fibras de poliéster (KHOO *et al.*, 2024; WU *et al.*, 2023, 2024). As fibras de algodão são compostas majoritariamente por cadeias poliméricas tendo a celulose como unidade mérica, por isso, são classificadas como fibras naturais. Devido à sua origem, as fibras de algodão também podem ter em sua composição hemicelulose, lignina, ceras e outras substâncias, que são tratadas em faixas percentuais (Tabela 2.1). Em relação às propriedades, o tecido apresenta alto conforto, boa absorção de umidade, excelente retenção de calor e de cor. Em relação às suas propriedades

térmicas, quando submetido a altas temperaturas por técnicas calorimétricas, é possível observar a saída de água em torno de 100 °C e acima de 250 °C, inicia-se o seu processo degradativo (GRITSCH *et al.*, 2023; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022; TEGEGNE; HAILE, 2024).

Tabela 2.1: Composição típica de fibras de algodão Wakelyn *et. al.* 2006.

Componente	Típico (%)	Faixa (%)
Celulose	95	88 - 96
Proteína (Nx6,25)	1,3	1,1 - 1,9
Substâncias pécticas	0,9	0,7 - 1,2
Cinza	1,2	0,7 - 1,6
Ceras	0,6	0,4 - 1,0
Açúcares totais	0,3	0,1 - 1,0
Açúcares orgânicos	0,8	0,5 - 1,0
Outros	1,4	-

As fibras de poliéster são fibras sintéticas produzidas a partir da polimerização de um éster com um diol, assim, o poliéster sintetizado corresponde ao poli (tereftalato de etileno) (PET). O PET é um polímero termoplástico que possui baixo custo de produção e boas propriedades mecânicas e térmicas. Quando submetido a temperatura, apresenta transições térmicas em 69 °C, correspondente à transição vítrea (T_g), e em 250 °C, onde ocorre sua fusão (T_m), e, acima de 350 °C começa o seu processo de degradação. Os tecidos a base de PET são altamente maleáveis e resistentes quando comparado a outros tecidos, além disso, possuem rápida secagem (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; MACEDO *et al.*, 2020; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022; TEGEGNE; HAILE, 2024). Neste trabalho a sigla PET será empregada como sinônimo a fibra de poliéster.

Ao confeccionar um tecido com fibras de algodão e fibras de poliéster, o produto final apresentará as propriedades de cada fibra de maneira combinada. De acordo com as proporções utilizadas no momento da fabricação do tecido, as propriedades apresentadas pelo material final também variam. Dessa maneira é possível obter um tecido para cada aplicação desejada. Como já dito, a mistura das fibras ocorre durante a produção do tecido, intercalando as fibras de acordo com a formulação pretendida, como o tecido formado é correspondente ao tecido plano, as fibras dos dois materiais ficam intrinsecamente entrelaçadas (HASLINGER *et al.*, 2019a; KAABEL *et al.*, 2022; PALME *et al.*, 2017; PIRIBAUER; BARTL, 2019).

Uma alternativa para minimizar o acúmulo de resíduos têxteis no meio ambiente é a reciclagem, sendo a mecânica o método mais amplamente utilizado. Esse processo ocorre por meio de fusão e cisalhamento em uma máquina denominada de extrusora. Assim, apesar da grande vantagem em obter tecidos com propriedades objetivadas, os têxteis mistos algodão/poliéster não podem ser reciclados de maneira convencional em virtude do entrelaçamento das fibras naturais e sintéticas. Enquanto o PET, por ser um polímero termoplástico, apresenta capacidade de moldagem e pode ser reciclado diversas vezes, o algodão é um polímero natural que não apresenta fusão, degradando quando submetido à temperatura. Dessa maneira, essa mistura é considerada incompatível para ser submetida à reciclagem mecânica (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; PIRIBAUER; BARTL, 2019; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022).

Outro fator dificultoso consiste no fato de que não há clareza sobre os componentes e processos empregados na indústria têxtil, bem como não são informados quais corantes e aditivos foram usados no beneficiamento. Esse desafio é destacado por Harmsen, Sheffer e Bos (2021), que argumentam que a falta de informações sobre produtos e processos representa um problema significativo no contexto da reciclagem desses materiais. Isso ocorre porque a

composição dos resíduos influencia diretamente a qualidade do material reciclado (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021).

2.2 Reciclagem de resíduos têxteis algodão/poliéster

A reciclagem de materiais poliméricos pode se dar através de processos mecânicos, químicos, enzimáticos ou energéticos. A escolha de cada método depende do material a ser reciclado e do produto final objetivado. No caso de resíduos têxteis mistos algodão/poliéster, a maior parte dos estudos publicados utilizam a combinação de mais de um tipo de reciclagem visando separar os dois componentes e promover a circularidade (ABAGNATO; RIGAMONTI; GROSSO, 2024; CHEN *et al.*, 2021; CHOUDHURY; TSIANOU; ALEXANDRIDIS, 2024; COSTA *et al.*, 2022; GRITSCH *et al.*, 2023; HASLINGER *et al.*, 2019a, 2019b; KAABEL *et al.*, 2022; KAHOUSH; KADI, 2022; KHOO *et al.*, 2024; LI *et al.*, 2020; LOO; YU; HU, 2023; PIRIBAUER; BARTL; IPSMILLER, 2021; WANG; SALMON, 2022; WU *et al.*, 2023, 2024; XIA *et al.*, 2021a; YANG *et al.*, 2024).

Loo, Yu e Hu (2023) abordam uma revisão sobre reciclagem de tecido misto. Os autores indicaram que para as misturas têxteis algodão/poliéster, o mais indicado é a separação dos componentes e posterior reaproveitamento dos materiais. Para tanto, a separação de tecidos algodão/poliéster pode ocorrer por dois caminhos: remoção da celulose ou do poliéster, a qual posteriormente é desmembrado em mais dois métodos (Figura 2.3). Assim, ao optar pela remoção da celulose mantendo o PET, pode-se fazer a dissolução seletiva da celulose em solventes específicos como o N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) e alguns líquidos iônicos e a outra via seria optando pela despolimerização da celulose usando hidrólise ácida, hidrólise enzimática ou tratamento hidrotermal. Se optar pela remoção do PET mantendo a celulose, pode-se realizar a sua dissolução em solventes seletivos como Dimetilsulfóxido (DMSO) e fenol ou a sua

despolimerização via hidrólise básica, glicólise, tratamento hidrotermal ou despolimerização enzimática(LOO; YU; HU, 2023).

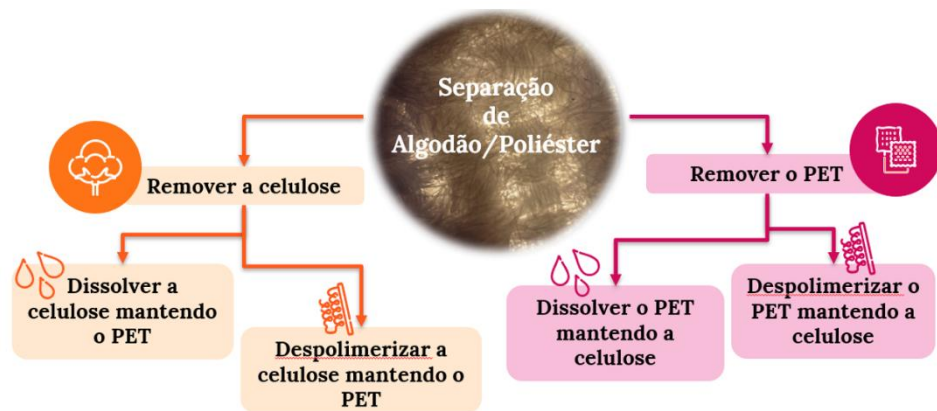


Figura 2.3: Esquema de processos para a separação de tecidos Algodão/PET. Adaptado de Loo *et al.* (2023) (LOO; YU; HU, 2023).

Além das diferenças nas propriedades térmicas entre as fibras de algodão e de poliéster, as suas estruturas químicas refletem as interações químicas dos tecidos com o meio em que se encontram. A cadeia polimérica de PET é composta majoritariamente por carbono, tendo a grupamento éster como grupo funcional, enquanto a celulose apresenta diversas hidroxilas (Figura 2.4). Com base nessas características, Khoo *et al.* (2024) utilizaram um sistema líquido-líquido bifásico para promover a separação física de tecidos algodão/poliéster. O sistema consistiu em água, óleo mineral e etanol e o tecido foi triturado antes de ser submetido à solução. Considerando as diferenças de hidrofiliicidade/hidrofobicidade as fibras de algodão se aglomeraram na fase rica em água enquanto as fibras de poliéster se aglomeraram na fase hidrofóbica. Com esse experimento foi possível recuperar 84,7% de algodão e 85,5% de PET, entretanto, os autores relatam que o entrelaçamento das fibras dificulta a aplicação desse método e se este problema fosse sanado haveria uma recuperação praticamente de toda a totalidade das fibras(KHOO *et al.*, 2024).

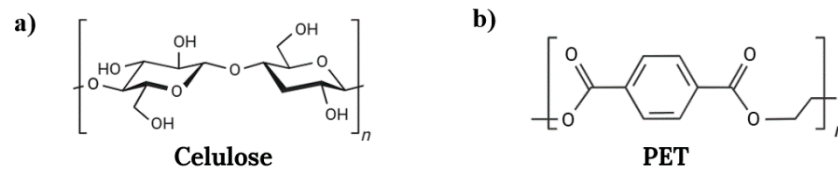


Figura 2.4: Estruturas químicas dos polímeros celulose (a) e PET (b).

A problemática relacionada aos resíduos têxteis compostos por misturas de algodão/poliéster se baseia no crescente acúmulo desses materiais no meio ambiente e dificuldade na sua separação, o que evidencia a necessidade de alternativas que promovam a economia circular fundamentada nos princípios da sustentabilidade ambiental. Nesse contexto, a utilização de métodos de separação com baixo impacto ambiental se apresenta como a abordagem mais alinhada aos objetivos propostos neste trabalho. Nesse sentido, o uso de líquidos iônicos e métodos enzimáticos podem ser considerados uma alternativa adequada, uma vez que não há o emprego de reagentes químicos agressivos e podem ser sistematicamente recuperados.

2.3 Líquidos Iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são sais orgânicos formados por pares iônicos, onde tanto o cátion quanto o ânion podem ser trocados quimicamente, fazendo com que exista um amplo espectro de substâncias que podem ser sintetizadas e destinadas para as mais diversas aplicações (SPEZIALI; SINISTERRA, 2015). Entretanto, para que um composto seja classificado como um líquido iônico (LI), é necessário que seu ponto de fusão esteja abaixo da temperatura de ebulição da água (100 °C). Como resultado, a maioria dos líquidos iônicos permanece no estado líquido à temperatura ambiente. Além disso, os LIs apresentam estabilidade química e térmica, não são voláteis nem inflamáveis e possuem baixo ponto de fusão. Tais propriedades fazem com que esses produtos possam ser usados como eletrólitos, solvente, aditivos, em processos catalíticos e em outras inúmeras aplicações

(SPEZIALI; SINISTERRA, 2015; WU *et al.*, 2024; XIA *et al.*, 2021b; YANG *et al.*, 2024). Diante disso, há relatos de diversos LIs sendo utilizados para promover a separação de tecidos algodão/PET, tanto isoladamente como misturado com algum cossolvente (LI *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2023, 2024; XIA *et al.*, 2021a).

Para materiais celulósicos, os líquidos iônicos são amplamente empregados na dissolução e no processamento. Dentre eles, os líquidos iônicos à base de imidazólio destacam-se como os mais utilizados, uma vez que sua atuação consiste na dissolução da celulose devido à quebra das interações de hidrogênio ao longo da cadeia polimérica (CHEN; ZHAO, 2016; LOO; YU; HU, 2023; WANG; SALMON, 2022; WU *et al.*, 2024; XIA *et al.*, 2021a). Adicionalmente, quanto menor o tamanho e mais eletronegativo for o ânion presente no LIs, melhor será sua atuação (WU *et al.*, 2024).

Wu *et al.* (2023) utilizaram cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio ([Amim]Cl) e dietil fosfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim]DEP) como solventes para tecidos Algodão/Poliéster. E, para diminuir a viscosidade dos líquidos iônicos e auxiliar na solvatação utilizaram o DMSO como cossolvente. Os autores estudaram diferentes proporções de solventes e alcançaram a separação de 99,9% do algodão presente nos tecidos mistos. Após a separação, a celulose e o poliéster foram recuperados e convertidos em fibras individualmente (WU *et al.*, 2023).

Além dos LIs à base de imidazólio também é relatado o uso de outros para a separação de *polycotton*. Haslinger *et al.* (2019) promoveram a separação do tecido misto utilizando acetato de 1,5-diazabicyclo[4.3.0]non-5-eno ([DBNH]OAc), e como resultados obtiveram fibras de celulose regenerada com propriedades semelhantes às fibras sintéticas a base de celulose. Entretanto, o PET sofreu degradação significativa ao entrar em contato com esse líquido iônico. Assim, embora os autores tenham destacado o método como eficiente para a separação, ressaltam a necessidade de aprimoramentos para evitar a degradação do PET (HASLINGER *et al.*, 2019a).

Apesar do uso de LI serem promissores pouco se sabe sobre a interação que ocorre entre o polímero e o líquido iônico. Wu *et al.*, aplicaram simulações de dinâmica molecular em busca do entendimento e desenvolvimento de um novo líquido iônico que tivesse menor viscosidade para otimizar o processo de dissolução da celulose (WU *et al.*, 2024). Para além de prever interações, é válido ressaltar a vantagem de aplicar a conceitos da dinâmica molecular como ferramenta para entender o mecanismo de dissolução.

2.4 Hidrólise Enzimática

A hidrólise enzimática é um caminho promissor para a separação de resíduos têxteis algodão/poliéster. Sob a perspectiva de despolimerizar a celulose e manter as fibras de PET, o emprego de celulases é o mais adequado. As celulases podem ser obtidas a partir de seres vivos, como plantas, alguns animais e microrganismos -protozoários, bactérias e fungos (KUMLA *et al.*, 2020). O emprego de celulases, mediante condições específicas, provoca o rompimento das ligações do tipo β (1-4) que compõem a estrutura química da celulose. Essas enzimas podem agir até a obtenção de glicose, que pode ser aplicada para a produção de etanol, por exemplo (EJAZ; SOHAIL; GHANEMI, 2021; KUMLA *et al.*, 2020; PEREIRA; SILVA; RIBEIRO, 2006).

Para que a conversão da celulose em glicose, em um cenário ideal, é necessária a atuação de três tipos de celulases: endo-1,4- β -D-glucanase (endoglucanase, EC 3.2.1.4), exo-1,4- β -D-glucanase (exoglucanase, EC 3.2.1.91) e β - glucosidase (β - D -glucoside glucanhydrolase, EC 3.2.1.21). As endoglucanases são responsáveis por romper as ligações ao longo da cadeia polimérica de maneira aleatória, gerando cadeias de celulose menores (oligômeros). As exoglucanase agem nos terminais redutores da cadeia formando celobiose (dímeros). Finalmente, a de β - glucosidase atuação nas moléculas de celobiose leva à formação de glicose (KUMLA *et al.*, 2020).

Como as enzimas apresentam alta especificidade, utilizar celulases em tecidos mistos algodão/poliéster implica na despolimerização seletiva da celulose, podendo ser então um método de separação para resíduos têxteis. Piribauer *et al.* (2021) utilizaram um coquetel enzimático contendo celulases para promover a remoção do algodão, seguida pela despolimerização e policondensação do PET em tecidos mistos algodão/poliéster. A glicose obtida foi destinada a outras aplicações e o PET foi destinado novamente à indústria têxtil (PIRIBAUER; BARTL; IPSMILLER, 2021).

Outra aplicação relatada para celulases é a sua utilização na hidrólise de celulose que foi separada por outro método ou passou por algum pré-tratamento. Li *et al.* (2020) utilizaram os líquidos iônicos dimetil-imidazólio-dimetilfosfato ([Dmim]DMP) e hidrogenossulfato de 1-etil-3-metilimidazólio ([Emim]HSO₄) como pré-tratamento da celulose antes de ser submetida a hidrólise enzimática. O líquido iônico atua desfazendo as interações de hidrogênio o que modifica a estrutura cristalina da celulose e facilita a ação das enzimas. Os autores observaram que houve um aumento da taxa de hidrólise, ou seja, com a realização do pré-tratamento a conversão da celulose em glicose foi mais eficiente (LI *et al.*, 2020).

3 Objetivos

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método para a identificação das fibras têxteis, bem como promover a separação e a reciclagem de resíduos têxteis algodão/poliéster. Para que este objetivo fosse alcançado foram estabelecidas as seguintes metas:

- Desenvolver metodologia para quantificar e qualificar os tecidos mistos com diferentes proporções de algodão/poliéster;
- Promover a separação de tecidos algodão/poliéster;
- Otimizar o processo de separação e validar as interações entre o tecido e o líquido iônico;
- Compreender as interações que ocorrem entre os polímeros e o líquido iônico por duas ferramentas teóricas: a esfera de solubilidade de Hansen e a dinâmica molecular;
- Regenerar a celulose solubilizada e reinseri-la em um ciclo produtivo;
- Avaliar o efeito da hidrólise enzimática no algodão a partir de celulases isoladas do fungo *Lasiodiplodia. theobromae*.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Os resíduos têxteis pós-industriais de misturas algodão/poliéster foram doados pela empresa Têxtil Piloto (Americana-SP). De acordo com as especificações de cada amostra, os tecidos eram compostos de 100% algodão, 100% poliéster e as misturas 52/48 algodão/poliéster e 65/35 algodão/poliéster. Como já dito, o material poliéster será tratado pelo seu sinônimo (PET) e para maior fluidez do texto, os tecidos mistos serão referenciados como algodão/PET.

Para a limpeza dos tecidos foi utilizada solução de 1% Extran. No processo de solubilização com base na NBR 11914 foi utilizado hipoclorito de sódio (NaClO) da marca Neon.

Os reagentes utilizados na síntese do 1-butil-3-metilimidazólio [BMim]Cl foram 1-metilimidazol da marca Sigma, 1-clorobutano da marca Sigma e acetonitrila da marca Sigma, para a precipitação utilizou-se acetato de etila (destilado).

Os reagentes utilizados nos processos de expressão e purificação do extrato enzimático utilizado na etapa de hidrólise enzimática estão relacionados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Reagentes utilizados na obtenção e purificação do extrato enzimático.

Reagente	Fórmula química	Procedência
Sulfato de amônio	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	Exôdo
Dihidrogenofosfato de potássio	KH_2PO_4	Synth
Cloreto de cálcio	CaCl_2	J.T. Baker
Sulfato de magnésio	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Mallinckrodt Chemicals
Sulfato de ferro	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	--
Sulfato de magnésio	$\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	J.T. Baker
Sulfato de zinco	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sigma
Cloreto de cobalto	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--
Carboximetilcelulose	CMC	Synth
Peptona	-	Sigma
Extrato de levedura	-	Sigma
Extrato de batata	BDA	HiMedia

Para a conservação do extrato enzimático foi utilizado glicerol da marca Neon e para a verificação da presença das enzimas de interesse pelo método de ensaio de zimografia foram utilizados os seguintes reagentes: poliacrilamida (Acrilamida e 30% Bisacrilamida) da marca Sigma, tris HCl pH 8,8 da marca Sigma, dodecil sulfato de sódio (SDS) da marca Sigma, persulfato de amônio da marca Synth e tetrametiletilenodiamina (temed) da marca Sigma. Para a coloração do gel foi empregado metanol da marca Synth, ácido acético da marca Synth, formaldeído da marca Synth, tiosulfato de sódio da marca Synth, nitrato de prata da marca Synth, carbonato de sódio da marca Synth e etanol da marca Synth. Para a produção da solução tampão McIlvaine foi utilizado ácido cítrico da marca

Synth e fosfato de sódio dibásico da marca Neon, e para o tampão fosfato além do fosfato de sódio dibásico também foi usado o monobásico da marca Synth. Finalmente, para o teste de atividade enzimática o reagente ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS) da marca Sigma.

4.2 Métodos

4.3 Análise Qualitativa e Quantitativa dos tecidos

Os tecidos foram cortados com o auxílio de uma tesoura em tiras de aproximadamente 8 cm e submetidos a um protocolo de lavagem para retirada de qualquer sujidade, sendo em seguida secos em estufa à vácuo a 105 °C por 6 horas. Em todas as análises, as amostras foram utilizadas em sua forma integral. No entanto, para a construção das curvas de calibração, foram empregadas amostras puras (100 % algodão e 100 % PET) que, previamente, foram trituradas em um moinho de facas tipo Wiley com malha de 10 (2 mm) para assegurar maior homogeneidade nas amostras preparadas.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a morfologia das fibras presentes no tecido. O equipamento utilizado foi Carl Zeiss, modelo supra 35-VP, operando a 2 kV, com as ampliações de 100x e 1000x.

Espectrometria de Infravermelho

A composição química foi investigada utilizando Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) (Cary 630, Agilent). As análises foram realizadas com acessório de Reflectância Total Atenuada (ATR), com gama espectral de 4000 a 600 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} e 16 *scans*.

A curva de calibração foi construída através das análises de diferentes proporções das amostras puras foram homogeneizadas e analisadas sob as mesmas condições em triplicata para cada formulação em função da concentração de PET (0, 20, 40, 60, 80 e 100 % de PET). Para a concentração zero utilizou-se a amostra 100 % Algodão. Tomando como referência a área da banda da carbonila (1712 cm^{-1}), que é característica do PET, calculou-se as porcentagens relativas de PET descontando qualquer contribuição do algodão nas amostras mista.

Espectroscopia de Ressonância Magnética no estado sólido

As medidas de espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear em alto campo e alta resolução foram realizadas para detecção do núcleo de ^{13}C no estado sólido. O equipamento utilizado foi da marca Bruker (Alemanha) e está localizado no Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP). Os espectros foram obtidos com a técnica de polarização cruzada, rotação da amostra no ângulo mágico e desacoplamento de alta potência, conhecida como CP-DEC-MAS. Para os núcleos de ^{13}C usou-se um pulso de 90° de $5.0\ \mu\text{s}$, tempo de contato de $1.0\ \text{ms}$, 1024 scans, tempo de aquisição $30\ \text{ms}$, tempo de reciclagem $5.0\ \text{s}$ a temperatura de $25\ ^\circ\text{C}$.

Ensaio NBR 11914

Uma adaptação da norma técnica NBR 11914, foi empregada para a solubilização do algodão e quantificação das proporções no tecido misto. Para isso, foi utilizado $150\ \text{mg}$ de amostra e $15\ \text{mL}$ de hipoclorito de sódio (NaClO) a $11,58\%$, que foi aquecido até a temperatura de ebulição e deixado reagir por 45 minutos. Após a reação, o sólido restante foi filtrado, enxaguado várias vezes e seco em uma estufa a vácuo por 2 horas a 105°C . As amostras foram deixadas em repouso por 4 horas e, em seguida, pesadas para obter a massa final e calcular a porcentagem do material restante, que teoricamente corresponde ao poliéster.

Termogravimetria Analítica

As análises de Termogravimetria Analítica (TGA) foram realizadas em um equipamento da NETZSCH modelo TG 209 F3-Tarsus. As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 600°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte (N₂).

Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas em um equipamento da NETZSCH modelo DSC 203 F3-Maia. Para realizar esta análise, foi realizado um pré-tratamento, submetendo a amostra a um aquecimento dentro do próprio equipamento para remover a água adsorvida presente nos tecidos. Assim, a corrida foi realizada em três etapas, primeiro aquecimento de temperatura ambiente até 150 °C, resfriamento de 150 °C a 20 °C e finalmente um segundo aquecimento de 20 °C até 390 °C, com taxa de 10 °C/min e atmosfera de nitrogênio (N₂). Foram utilizados cerca de 5 mg de amostra em panelinha fechada com furo na tampa e as análises foram realizadas em duplicata.

4.4 Separação dos tecidos Algodão/Poliéster

Síntese do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio

A síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio [BMim]Cl se deu a partir da reação de adição de um haleto de alquila ao imidazol (BOTTON, 2007). Para tanto, foram utilizados 1 mol de metilimidazol com 1,2 mol de clorobutano e 75 mL de acetonitrila, esses reagentes foram acondicionados em um balão de fundo redondo que ficou em aquecimento a 80 °C com o auxílio de uma manta térmica e sob refluxo com um banho de água mantido em temperatura ambiente por 48 horas. Após esse tempo o sistema foi desligado e mantido estático por aproximadamente 2 horas para resfriar até temperatura ambiente. Em seguida, foi montado sistema de precipitação que consiste em acoplar um segundo balão

contendo acetato de etila e cristal de precipitação conectados por uma cânula para a passagem da solução que ocorre mediante a inserção de gás inerte (N_2), onde a pressão empurra a solução pela cânula até o balão contendo acetato de etila que é submetido à agitação magnética. O fluxo de gás precisa ser ajustado de modo a que a solução goteje lentamente no acetato de etila e obtenha-se cristais brancos como precipitado. Após toda a transferência da solução, o balão contendo solvente e o precipitado é refrigerado em freezer por de 12 a 16 horas. Seguidamente, o excesso de solvente é retirado com auxílio de uma pipeta sob atmosfera inerte e o precipitado foi submetido ao rotaevaporador para retirada de todo o solvente. Uma vez seco, o sólido é conservado em atmosfera inerte e sob refrigeração até o seu momento de uso.

Para verificar se a síntese foi realizada corretamente, a composição química foi investigada utilizando FTIR-ATR nas mesmas condições descritas anteriormente. Também foi empregada a Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de 1H (Bruker) a amostra foi solubilizada em água deuterada.

Otimização dos parâmetros estudados

O processo de solubilização do algodão no tecido misto algodão/poliéster foi avaliado em três temperaturas diferentes (80 e 100 °C) e cada uma delas por 30, 120 e 360 minutos, tais condições foram baseadas em parâmetros já anteriormente estabelecidos na literatura (JIANG *et al.*, 2012; JORDAN; EASSON; CONDON, 2020; LIU *et al.*, 2021; PANG *et al.*, 2014; RANA; DE LA HOZ SIEGLER, 2023; SHIBATA *et al.*, 2013), de modo a estudar as condições aplicadas em busca de uma condição ótima. Assim, a nomenclatura adotada para as amostras segue a temperatura e tempo de cada condição, conforme Tabela 4.2. Para a validação de cada condição o tecido não solubilizado e o material regenerado foram avaliados por FTIR-ATR e TGA. O sistema para o processo de dissolução foi o mesmo em todos os casos, o qual consistiu em colocar o líquido

iônico em um frasco com tampa que foi submetido a aquecimento e agitação, para garantir controle de temperatura e distribuição homogênea da mesma pela parede do frasco, o mesmo foi mantido em um banho de glicerol, e em todos os casos a temperatura e o tempo foram monitorados com o auxílio de um termômetro e um cronômetro, respectivamente.

Tabela 4.2: Nomenclatura das amostras utilizadas para o estudo das condições a serem utilizadas.

Condições		Nomenclatura adotada
Temperatura (°C)	Tempo (min)	
80	30	80 °C - 30 min
80	120	80 °C - 120 min
80	360	80 °C - 360 min
100	30	100 °C - 30 min
100	120	100 °C - 120 min
100	360	100 °C - 360 min

Dado o tempo de cada condição avaliada, os frascos foram retirados do banho e para a regeneração foi utilizada a técnica de banho coagulante, utilizando água como antisolvente. O material foi lavado cinco vezes com água destilada e agitação para retirar todo o excesso de líquido iônico e deixado imerso em água destilada *overnight*, posteriormente a isso a solução foi submetida à centrifugação a 4000 rpm em três ciclos de 15 minutos cada (Sonolab), o sobrenadante foi acondicionado em outro tubo e repetiu-se o processo até que não houvesse mais nenhum material decantado (cerca de 3 vezes). O material decantado foi retirado do tubo Falcon com o auxílio de uma espátula e colocado em formas de silicone para secar ao ar livre (cerca de 2 dias). Uma vez seco, o material regenerado foi acondicionado em potes e mantido na geladeira até seu uso. O material não

solubilizado ficou retido no fundo do frasco, e ao retirá-lo o mesmo foi lavado diversas vezes, da mesma maneira relatada acima para retirada de excesso de líquido iônico e qualquer resíduo de celulose solubilizada. Após os ciclos de lavagem foi retirado todo o excesso de água espremendo do tecido que, em seguida, foi acondicionado em placas de Petri e submetido à secagem em estufa à vácuo a 105 °C por 2 horas seguido de 120 °C por mais 2 horas, para garantir que toda a água foi retirada do tecido.

Após o processo de separação dos tecidos mistos algodão/PET, a verificação da composição química foi realizada nas mesmas condições descritas anteriormente, utilizando FTIR-ATR Também foram realizadas análises de TGA em mesmo equipamento descrito anteriormente As amostras foram submetidas a uma rampa de aquecimento de temperatura ambiente até 500°C com taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera inerte (N₂).

4.5 Validação das interações Polímeros-LI

Dinâmica Molecular

A geração das estruturas dos polímeros de celulose e PET contendo 12 monômeros foram obtidas no programa CHARMM-GUI. Utilizando o *software* PACKMOL, foram adicionados 5500 pares iônicos de BmimCl em uma caixa de simulação. As simulações foram realizadas utilizando o campo de força OPLS-VSIL, por meio do software GROMACS 2,3 (versão 2021.4), com um passo de integração de 0,8 fs e um tempo total de 120 ns para a simulação contendo a celulose e 150 ns para a simulação contendo o PET.

A minimização de energia foi aplicada com o algoritmo Steepest descent. Todas as simulações foram realizadas com um ensemble NPT, com acoplamento de temperatura - utilizando o algoritmo *V-rescale* 4 - com temperatura do banho igual a 373.15 K e constante de acoplamento igual a 0,1 ps. Para o acoplamento de pressão isotrópico, utilizou-se o Berendsen 6, com P = 1000 bar e constante de

acoplamento igual a 1,0 ps. Em todas as direções foram aplicadas condições periódicas de contorno. Interações não ligantes foram truncadas em 1,2 nm, com correção *particle-mesh* Ewald (PME) para interações de Coulomb de longo alcance e um potencial shift a partir de 1,0 nm para fazer as interações de Lennard-Jones convergirem suavemente para zero no raio de corte. Para visualizar as trajetórias e renderizar as representações gráficas dos sistemas foi utilizado o programa VMD (versão 1.9.4).

Esfera de Solubilidade de Hansen

A esfera de solubilidade de Hansen é um modelo teórico usado para estudar a solubilidade de um polímero em um ou mais solventes e até não solventes. Para tanto define-se a solubilidade em densidade de energia coesiva da molécula (δ_H), que é desmembrada em três componentes que representam as interações intermoleculares, sendo elas: dispersiva, polar e ligação de hidrogênio. As contribuições de cada componente é descrita segunda a equação estendida de Hansen (Equação 1).

$$\delta_H = \sqrt{\delta_d + \delta_p + \delta_h}, \quad (\text{Eq. 1})$$

onde, δ_d é a interação dispensiva, δ_p é a interação polar e δ_h é a interação da ligação de hidrogênio. Esses parâmetros, bem como o raio de solubilidade (R_o) para cada polímero estudado são encontrados na literatura.

Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para caracterizar a morfologia das fibras presentes no tecido. O equipamento utilizado foi da Carl Zeiss, modelo supra 35-VP, operando a 2 kV, com as magnificações de 100x. O tamanho de fibra foi avaliado utilizando o software Image J.

Microscopia Óptica de Luz Polarizada

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MOLP) foi utilizada com o intuito de observar a dissolução do algodão ao longo do tempo. A amostra foi embebida com [Bmim]Cl e acondicionada entre duas lamínulas. O sistema foi mantido fechado em condições isotérmicas a 100 °C durante 2 horas. O equipamento utilizado foi um Leica DMRXP com sistema de aquecimento CSS450 da Linkam Scientific Instruments, localizado no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) na UFSCar.

Difração de Raios-X

A estrutura cristalina foi investigada através de análises de Difração de raios-X (DRX), em um difratômetro Shimadzu (XRD LabX-6000), operando com fonte de radiação Cu-K α igual a 1,54 Å., com tensão de 30 kV e corrente de 30 mA. Os scans foram obtidos no intervalo de 5 a 60°, em passo de 0,02 e taxa de 2° min⁻¹. Para o cálculo de índice de cristalinidade (IC), a Equação 2 foi empregada.

$$IC (\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} 100, \quad (\text{Eq. 2})$$

onde, A_c é a área sob os picos cristalinos e A_a é a área sob os picos amorfos.

4.6 Reinserção dos materiais

Hidrólise Enzimática da Celulose regenerada

O material biológico utilizado neste trabalho é proveniente do fungo *Lasiodiplodia Theobromae*, que foi isolado de uma gravioleira em Minas Gerais-Brasil e comprado da micoteca da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE). O fungo foi mantido no Laboratório de Bioquímica Funcional e Estrutural (LBFE) em temperatura ambiente, de acordo com protocolo recomendado.

Os procedimentos utilizados para expressão das celulasas do fungo (chamadas aqui de Extrato enzimático) foram desenvolvidos segundo a literatura (RODRIGUES, 2023), e serão resumidamente descritos. No início dos experimentos, o fungo foi plaqueado em meio de cultura sólido de batata dextrose/água (BDA), sendo a placa devidamente vedada e mantida em estado estático com temperatura controlada em estufa a 28°C por 14 dias. Para o cultivo do fungo em meio indutor de celulasas, utilizou-se metodologia adaptada de Mendels e Weber (1969), onde para 200mL do meio de cultura foram utilizados os seguintes reagentes: água milliQ, 5,6 g/L de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 4 g/L de KH_2PO_4 , 0,6 g/L de CaCl_2 , 0,6 g/L de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 1,8 g/L de peptona, 0,5 g/L de extrato de levedura, 0,01 g/L de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,02 g/L de $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0,002 g/L de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 0,04 g/L de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 7,5 g/L de carboximetilcelulose. Após a completa homogeneização da solução a mesma foi autoclavada e acondicionada para posterior uso. Uma vez dado os 14 dias de crescimento do fungo em meio sólido, foram realizados vários repiques (8 discos de 10 mm de diâmetro) que foram colocados em um frasco Erlenmeyer que continha 200 mL do meio de cultura líquido contendo sais, minerais e substrato, buscando estimular a produção das celulasas. Os frascos foram mantidos sob constante agitação a 150 rpm e temperatura de 37 °C por 10 dias. Toda a manipulação do fungo foi realizada em fluxo laminar (Labconco) para manter o ambiente estéril.

Como as celulasas do fungo são enzimas extracelulares, após o período de expressão de celulasas o extrato bruto (meio de cultura) foi submetido à precipitação de proteínas com sulfato de amônio, etapa que teve como objetivo concentrar a amostra proteica e proporcionar uma purificação, mesmo que parcial, das celulasas. Assim, ao final do experimento de expressão das celulasas o meio de cultura foi filtrado e submetido à precipitação com 80% de sulfato de amônio. O $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi macerado e adicionado aos poucos e sob agitação constante, após sua completa dissolução, a solução ficou em agitação contante por 30 minutos para garantir a homogeneidade. Em seguida, a solução foi transferida para tubos

Falcon e submetida ao processo de centrifugação a 10.000 g, a 4 °C durante 5 min (Sorvall Mach 1.6R). O sobrenadante foi descartado e o precipitado proteico foi ressuspenso com tampão fosfato de sódio 100mM pH 7,0 na proporção de 1 mL de tampão para cada amostra vinda de 100 mL de extrato bruto. A solução resultante foi acondicionada em uma membrana de diálise (SnakeSkin™ Dialysis tubing 3.5K MWCO, 22 mm) e submetida ao processo de diálise com tampão fosfato com trocas em 30, 60 e 120 minutos. Dado esse tempo, a solução foi transferida para uma proveta e uma vez obtido o seu volume final foi adicionado 20% (v/v) de glicerol para armazenamento a -20°C. Esta amostra foi denominada Extrato enzimático.

O processo de obtenção do extrato enzimático foi avaliado por eletroforese em gel denaturante de poliacrilamida (SDS-PAGE). Para tanto, foi retirado uma alíquota de 200 µL do (EE) para aplicar no gel. Esta alíquota é concentrada de 200 para 40 µL utilizando membranas e centrífuga. Aos 40 µL de enzima adicionou-se 20 µL de tampão e submeteu-se a 100 °C por 5 minutos em banho seco. Após o preparo da amostra, é necessário preparar os géis, fazer a coloração deles e finalmente, realizar a leitura. Para preparar 4 géis foi montado o sistema que consiste em duas placas de vidro fixadas com garras e então preparou-se a solução do gel de baixo colocando 9,6 mL de água, 12 mL de poliacrilamida (Acrilamida/30%Bisacrilamida), 7,8 mL de tris HCl pH 8,8, 180 µL de dodecil sulfato de sódio (SDS), 300 µL de persulfato de amônio que possui a função de catalisador e 12 µL de tetrametiletenodiamina (temed) que exibe o papel de iniciador. Após a solidificação deste gel, foi preparado o gel de cima que possui os mesmos reagentes mas em menores concentrações, sendo 5,4 mL de água, 1,3 mL de poliacrilamida, 1 mL de tris HCl pH 6,8, 80 µL de SDS, 80 µL de persulfato de amônio e 8 µL de temed. Após a solidificação deste segundo gel, aplica-se 20 µL de amostra em cada poço do gel. Para a corrida, foi utilizado 80 V de tensão no sistema até o espalhamento das amostras, após isso a tensão foi aumentada

para 120 V para que as amostras percorram o gel, processo que leva cerca de 3 horas.

Em seguida o gel foi retirado das placas de vidros com auxílio de água e colocado em recipientes para futura coloração. O procedimento seguinte consiste na coloração do gel pelo método da prata onde são utilizadas cinco soluções e procedimentos intermediários entre a aplicação de cada uma delas. Para a solução fixadora utiliza-se 50 mL de metanol, 12 mL de ácido acético, 50 μ L de formaldeído e o volume foi ajustado para 100 mL com água milliQ. A solução de tiosulfato foi feita com 40 mg de tiosulfato de sódio em 200 mL de água milliQ. A solução de nitrato é composta por 200 mg de nitrato de prata, 75 μ L de formaldeído e água milliQ até o volume total de 100 mL. 6 g de carbonato de sódio, 50 μ L de formaldeído e 2 mL da solução de tiosulfato e água até 100 mL total são os componentes da solução reveladora. A solução *stop* é constituída de 50 mL de metanol, 12 mL de ácido acético e o volume foi ajustado para 100 mL com água milliQ. Cada uma das soluções foi preparada individualmente e então aplica ao gel na seguinte ordem: solução fixadora levou-se ao micro-ondas por 30 segundos e incubou-se a temperatura ambiente por 5 minutos, então a solução é descartada. Em seguida, lavou-se a solução com etanol 30%, colocou-se no microondas por 30 segundos e incubou-se a temperatura ambiente por 5 minutos, após isso a solução foi descartada. Colocou-se a solução de tiosulfato, levou-se ao micro-ondas por 30 segundos e incubou-se a temperatura ambiente por 2 minutos e descartou-se a solução. A próxima etapa foi a lavagem com água milliQ, levou-se ao micro-ondas por 30 segundos e incubou-se a temperatura ambiente por 2 minutos, em seguida descartou-se a solução. A lavagem com a água foi repetida seguindo os mesmos passos. Após isso, colocou-se a solução de nitrato de prata, levou-se ao micro-ondas por 30 segundos e incubou-se a temperatura ambiente por 5 minutos, então e descartou-se a solução. Realizou-se uma nova incubação com água milliQ durante 20 a 60 segundos, descartou-se a água e adicionou-se a solução reveladora e incubou-se de 5 a 6 minutos, a solução

foi descartada e colocou-se a solução stop, após 5 minutos descartou-se a solução e adicionou-se água para conservar o gel até a captura da imagem. A leitura do gel é realizada em uma placa para luz branca no equipamento Gel Doc EZ imager de marca BIO-RAD.

A atividade celulolítica do extrato enzimático foi avaliada pelo método colorimétrico de ADNS (ácido dinitrosalicílico; MILLER, 1959) utilizando o como substrato papel de filtro (ensaio para detecção de FPase).

Para realização do foi utilizado 62,4 μL de tampão, 31,2 μL de extrato enzimático e um pedaço de papel filtro (0,5 x 0,75 cm), a amostra foi incubada a 46°C por 1 hora. Em seguida, adicionou-se 188 μL de DNS e submeteu a amostra ao banho seco em 100°C por 15 minutos, ao final desta etapa a amostra foi colocada na geladeira para resfriar até a temperatura ambiente, que, quando atingida adicionou-se 1250 μL de água milliQ seguida da homogeneização da amostra. Passado esse tempo, pipetou-se 1mL de amostra e transferiu-se para cubeta para então analisar por espectrofotometria UV (ThermoScientific BioMate 160) a 540 nm, utilizando uma curva padrão de glucose. Os experimentos foram realizados em quintuplicata. Com os valores obtidos da atividade celulolítica, é possível calcular a quantidade de extrato enzimático que será adicionado na reação de hidrólise enzimática, considerando o uso de 4,5 unidades enzimáticas (UI).

A curva padrão de glucose construída seguindo a metodologia de GHOSE (1987). A partir da solução estoque de glucose (10 mg/mL: solução padrão) foram realizadas diluições com tampão citrato de sódio 50mM pH 4,8 para o preparo dos padrões. Composto os padrões dispostos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3:Quantidades de soluções estoque e tampão para compor os padrões da curva padrão de glucose.

Padrão	Volume padrão (mL)	Volume tampão (mL)	Concentração para 1 mL (mg/ mL)	Concentração para 0,5 mL (mg/ mL)
1	1,0	0,5	6,7	3,35
2	1,0	1,0	5,0	2,50
3	1,0	2,0	3,3	1,65
4	1,0	4,0	2,0	1,00

Para cada uma das soluções diluídas de glucose padrão foi feita a reação com DNS. Para tanto, 0,5 mL de cada padrão foi adicionado a 1,0 mL de tampão citrato de sódio 50 mM pH 4,8 e incubados a 50°C durante 1 hora. Após isso, foram adicionados 3 mL de reagente DNS e a solução foi incubada a 100 °C por 15 minutos e depois colocada em banho de gelo por 5 minutos. Em seguida, foi adicionado 20 mL de água. Como relatado acima, foi analisado a absorvância a 540 nm de cada uma das soluções e o valor absoluto de glucose (mg/0,5 mL) foi utilizada para a construção de uma curva linear de padrão de glucose em função da absorvância a 540 nm.

Para o cálculo da atividade enzimática, a equação descrita por Inforsato e Porto (2016) foi utilizada, conforme apresentada na Equação 3 (INFORSATO; PORTO, 2016).

$$UI \text{ mL}^{-1} = \frac{C \times FD \times Vt}{0,18 \times Ve \times t'} \quad (\text{Eq. 3})$$

em que, C representa a concentração de açúcar produzido (mg/mL), FD o fator de diluição, Vt é correspondente ao volume total da reação (mL), 0,18 é o fator de conversão de mol para µmol de glucose, Ve é o volume de enzima (mL) e t corresponde ao tempo de reação enzimática (min).

Assim, a quantidade de enzima necessária para liberar 1 μmol de açúcares redutores por minuto é definida como a unidade de atividade enzimática (UI), onde a concentração da proteína foi expressa em UI mL^{-1} .

Para a reação de hidrólise enzimática, foram utilizadas 0,15 gramas de substrato (tecidos e celulose regenerada), a quantidade de extrato enzimático, ajustando o volume 5 mL com tampão McIlvaine pH 6,0. Também foram realizados ensaios com maior concentração de extrato enzimático, considerando o dobro do volume calculado e todo o volume reacional (5 mL de extrato enzimático), todos os ensaios foram realizados em duplicata. Após a homogeneização os frascos foram submetidos a 46°C por 62h30 min, segundo o protocolo descrito como a condição ótima em Rodrigues (RODRIGUES, 2023). Ao final desse tempo a atividade celulolítica foi avaliada novamente utilizando-se 93,6 μL da solução e 188 μL de DNS, a mistura foi submetida ao banho seco em 100°C por 15 minutos, seguido de refrigeração até a temperatura ambiente, seguida da adição de 1250 μL de água milliQ e homogeneização da amostra. A absorbância foi medida por espectrofotometria UV (ThermoScientific BioMate 160) a 540 nm, utilizando uma curva padrão de glucose, e os ensaios foram realizados em triplicata.

A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês, High Performance Liquid Chromatography -HPLC) foi empregada para verificar a presença de glicose na solução após a hidrólise enzimática. A amostra foi diluída (50 μL de amostra e 950 μL de água) e injetada na coluna com fluxo de 0,4 μL a 65°C e eluição em água. O equipamento utilizado foi um Shimadzu, equipado com uma coluna de exclusão Aminex® (HPX-87P), lotado no Instituto de Engenharia Ambiental (EESC-USP) de São Carlos.

5 Resultados e Discussões

5.1 Composição e análise qualitativa e quantitativa dos tecidos

As amostras avaliadas neste trabalho (Figura 5.1) eram resíduos pós-industrial provenientes do processo de confecção de artigos têxteis. Nota-se que as mesmas não possuíam tingimentos, nem qualquer outro tipo de acabamento. Para entender a composição dos resíduos têxteis pós-industriais as amostras passaram por diversas técnicas de caracterizações qualitativa e quantitativas com o objetivo de compreender a estrutura morfológica, composição química e comportamento térmico. As amostras estudadas possuíam as denominações de 100 % Algodão, 100 % PET e as misturas 52/48 Algodão/PET e 65/35 Algodão/PET, conforme mostrado na Figura 5.1.



Figura 5.1: Amostras utilizadas para o desenvolvimento do projeto.

As micrografias obtidas por MEV dos tecidos puros (100% algodão e 100% PET) foi possível entender a morfologia de cada tipo de fibra e identificá-las nos tecidos mistos. A Figura 5.2 apresenta as micrografias obtidas a partir da análise dos tecidos puros. Como características já descritas na literatura (CHEN *et al.*, 2021; CUIFFO *et al.*, 2021; GRGAC *et al.*, 2020a) e comprovadas com as imagens, as fibras de algodão são torcidas e não uniformes quando comparadas as fibras de poliéster que se apresentam mais lineares e uniformes ao longo de seu comprimento.

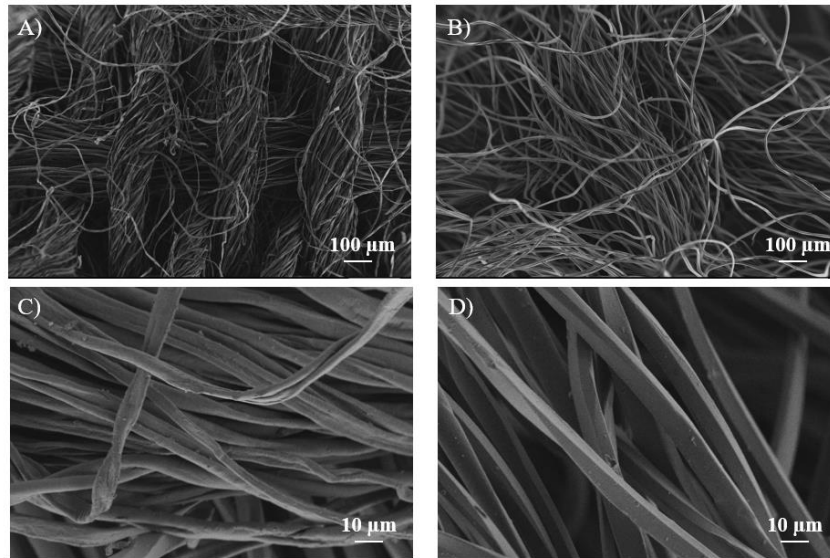


Figura 5.2: Micrografias para os tecidos puros de 100% Algodão (A,C) e 100% PET (B,D) em magnificações de 100x 1000x, repectivamente.

Tendo como referência essas diferenças morfológicas entre as fibras de algodão e as fibras de PET, as micrografias dos tecidos mistos foram analisadas com o intuito de identificar a presença dos dois tipos de fibras, assim como mostrado pela Figura 5.3. Com as imagens em magnificações de 1000 x foi possível distinguir as diferenças entre as fibras com maior clareza. Nota-se que as fibras dos dois polímeros são entrelaçadas ao longo do comprimento para compor a trama do tecido. É justamente esse entrelaçamento, em que as fibras ficam intrinsecamente ligadas, o fator dificultoso da reciclagem mecânica direta em tecidos mistos algodão/PET.

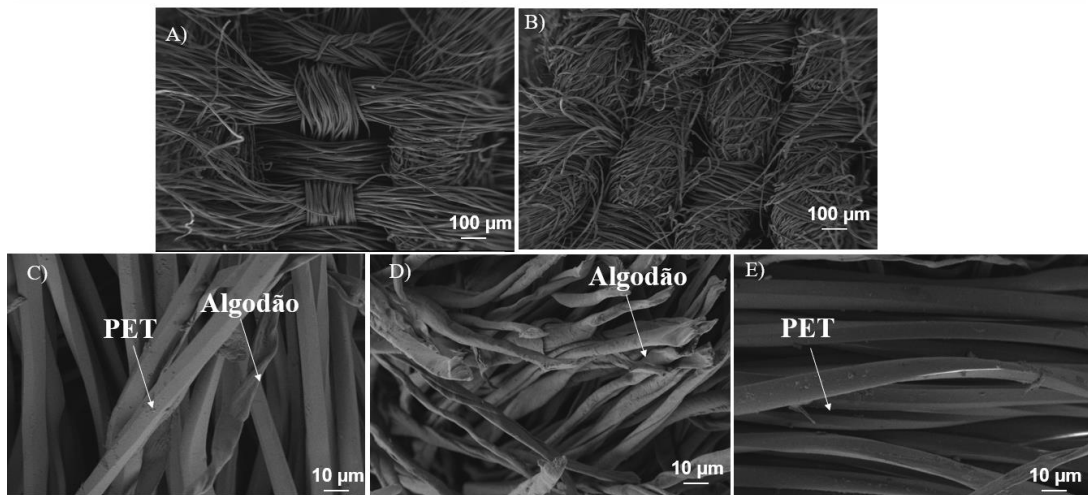


Figura 5.3: Micrografias para os tecidos mistos com suas fibras identificadas, sendo 52/48 algodão/PET (A,C) e 65/35 algodão/PET (B,D,E) em magnificações de 100x e 1000x, respectivamente.

Apesar de não permitir uma quantificação em relação à proporção de fibras de algodão e poliéster presente nos tecidos mistos, visualmente é possível inferir que a amostra 52/48 algodão/PET (Fig. 5.3 (A)) possui maior quantidade de fibras de algodão do que a amostra 65/35 algodão/PET (Fig. 5.3 (B)). Fato que corrobora com o esperado uma vez que teoricamente o tecido 52/48 algodão/PET possui 52% de algodão enquanto o 65/35 algodão/PET possui 65%. Entretanto, sabe-se que as informações contidas na etiqueta dos tecidos são escassas e insuficientes para considerar que as porcentagens informadas são a verdade absoluta. A MEV permite uma boa avaliação em relação à morfologia das fibras, mas se limita aos aspectos qualitativos. Dessa maneira, para compreender a composição e a quantificação em relação à proporção são necessárias análises complementares.

Quando se trata da identificação de um composto ou uma amostra, a técnica de FTIR é a primeira a ser solicitada, uma vez que através do espectro obtido é possível identificar grupamentos químicos que quando analisados em seu todo, compõem a identidade de uma substância. Para amostras que contenham algodão são esperadas bandas em torno de 3600 cm^{-1} e em 890 cm^{-1} correspondentes à presença de hidroxila e da ligação β -glicosídica que são características da celulose, componente majoritário de fibras de algodão. Para materiais a base de

PET espera-se encontrar uma banda em torno de 1700 cm^{-1} correspondente à carbonila (CUIFFO *et al.*, 2021; DA SILVA *et al.*, 2018; GRGAC *et al.*, 2020b; MATSUSHITA *et al.*, 2012; TEGEGNE; HAILE, 2024).

Com base nesses conhecimentos prévios, os tecidos foram analisados (Figura 5.4) e as atribuições às bandas obtidas estão relacionadas na Tabela 5.1.

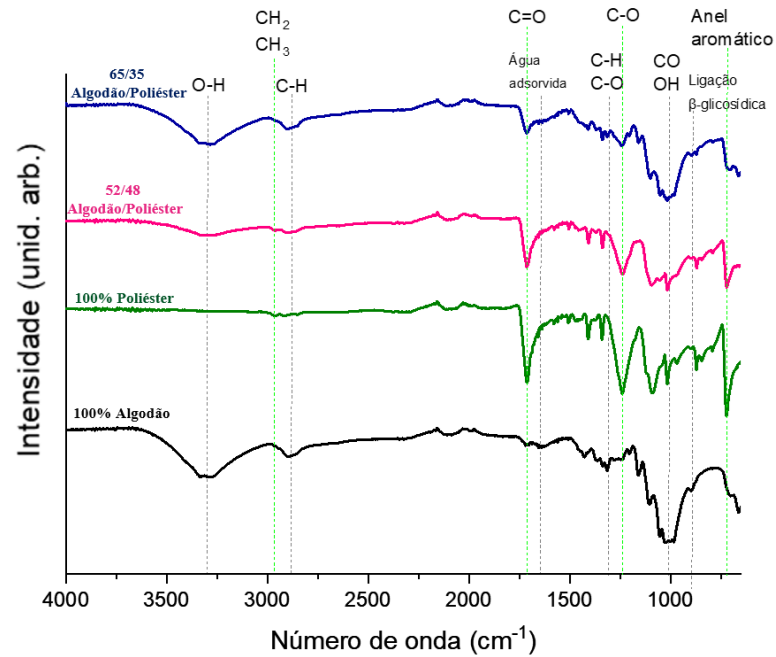


Figura 5.4: Espectros de FTIR-ATR para as amostras padrões e amostras mistas.

De maneira objetiva, para o espectro da amostra 100 % Algodão observa-se uma banda larga em 3276 cm^{-1} que é correspondente ao estiramento do grupo hidroxila (GRGAC *et al.*, 2020b). Em 1638 cm^{-1} nota-se banda correspondente às moléculas de água adsorvidas, característica de materiais a base de celulose (CUIFFO *et al.*, 2021; GRGAC *et al.*, 2020b), assim como em 892 cm^{-1} onde observamos a banda característica de ligações β-glicosídicas (CUIFFO *et al.*, 2021). No espectro da amostra 100 % poliéster observamos as bandas intensas em 1712 e 723 cm^{-1} , que são correspondentes ao alongamento das ligações do grupamento éster $\text{O}-\text{C}=\text{O}$ e a vibração de flexão fora do plano de $\text{C}-\text{H}$ do anel aromático, tais grupos funcionais são característicos do poli (etileno tereftalato) (PET), assim como era esperado (TEGEGNE; HAILE, 2024). Para os tecidos

mistos 52/48 algodão/PET e 65/35 algodão/PET é possível observar que as bandas características dos dois materiais (algodão e poliéster) estão presentes.

Tabela 5.1: Atribuições para os picos do algodão e do poliéster.

100% ALGODÃO		100% POLIÉSTER	
Nº de onda (cm⁻¹)	Atribuição	Nº de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3276	O-H	2961	CH ₂ e CH ₃
2898	C-H	1712	C=O
1638	Água adsorvida	1241	C-O
1313	C-H e C-O	723	Anel aromático
1023	CO e OH		
892	Ligação β-glicosídica		

Tendo em vista a abordagem quantitativa para a análise dos tecidos mistos a partir da técnica de FTIR, e se baseando na intensidade da banda referente à carbonila, foi necessário construir uma curva de calibração (Figura 5.5) para calcular a proporção de PET presente em cada amostra.

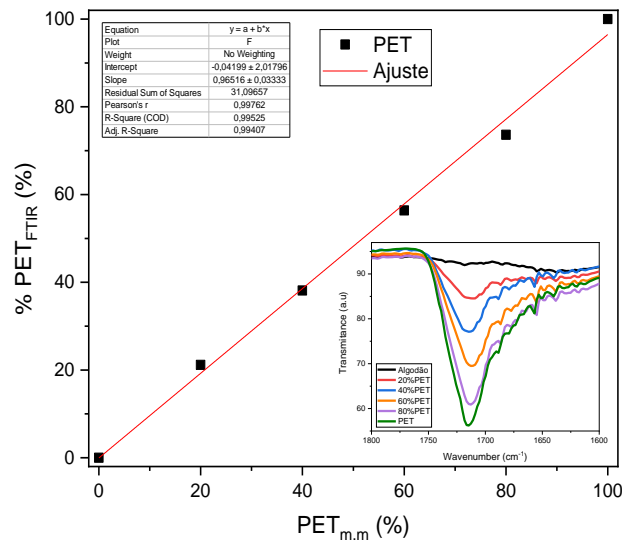


Figura 5.5: Curva de calibração e função da concentração de PET.

Tendo como base as porcentagens calculadas para as amostras da curva de calibração, utilizou-se o mesmo tratamento matemático para as amostras de tecido misto. Para a amostra 65/35 algodão/PET obteve-se $25,5 \pm 1,4\%$ de PET e para a amostra 52/48 algodão/PET obteve-se $40,9 \pm 4,6\%$ de PET. Esses valores são um pouco distantes do esperado, o que pode ser resultado da sobreposição de grupos funcionais e também de possíveis contaminações (entre os tecidos) durante o processo produtivo. Ainda assim, os resultados são coerentes quando comparamos as duas amostras e evidenciam a importância do questionamento das informações constantes na etiqueta do tecido, principalmente no âmbito da reciclagem.

Outra técnica utilizada para a realização da análise quantitativa para as fibras presentes nos tecidos mistos foi o RMN no estado sólido. Considerando as diferenças das estruturas químicas que compõem a cadeia polimérica de cada material, foi possível escolher um pico característico para o algodão e para o PET. Para uma análise ideal, os picos precisam ser distintos e não sofrerem interferências entre si. Haslinger *et. al.* (2019) aplicaram o ¹³C CP-MAS NMR

como uma ferramenta para a quantificação e a caracterização estrutural da celulose em misturas de algodão e poliéster, como resultados obtiveram valores que foram correspondentes aos outros testes realizados. Assim, os autores defendem que esta técnica se mostrou viável por apresentar resultados confiáveis, além de apresentar a vantagem de não ser uma técnica destrutiva (HASLINGER *et al.*, 2019b).

Com o intuito de quantificar os tecidos mistos, foi criada uma curva de calibração utilizando amostras simuladas de diferentes proporções algodão/PET que foram produzidas a partir da mistura física entre os tecidos puros de cada material (algodão e PET). Para compor a curva de calibração, o tecido 100% algodão foi considerado como branco, ou seja, foi o controle contendo 0% de PET, enquanto que os resultados obtidos a partir do tecido 100% PET, foi considerado como a concentração máxima, ou seja, contendo 100% de PET. Uma vez identificados os picos C1 como característicos da celulose e o C aromático para o PET, notou-se que há uma pequena interferência na amostra de 100% algodão (branco) uma vez que aparece um pequeno sinal referente ao pico do C aromático (Figura 5.6).

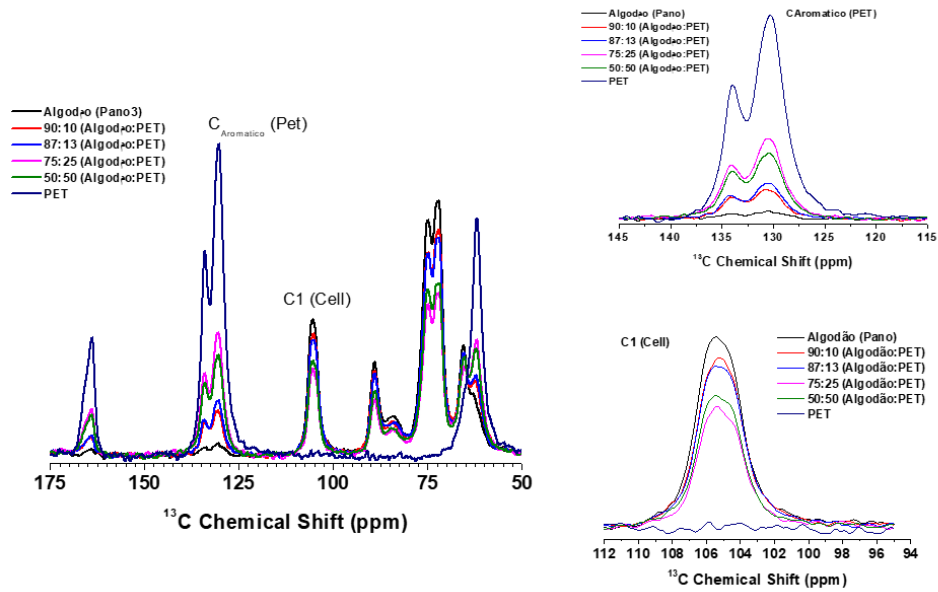


Figura 5.6: Espectros de RMN no estado sólido das amostras usadas para a calibração.

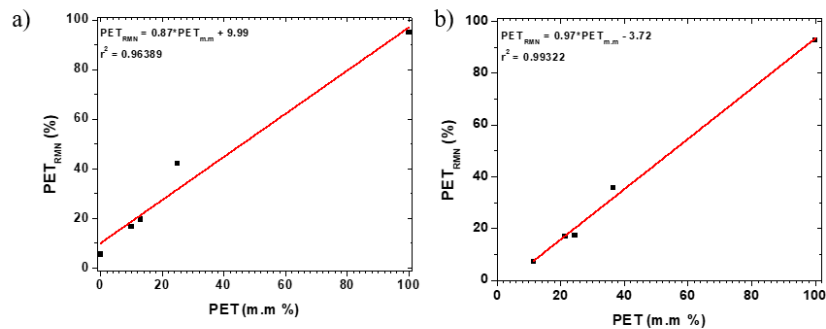


Figura 5.7: Curvas de calibração obtidas a partir dos espectros de RMN no estado sólido (a) e após ajuste para a amostra branco (b).

Para eliminar tal interferência foi realizado a extrapolação da reta ($y=0$) para determinar a concentração de PET (Figura 5.7). Sendo assim, o branco – que é referente ao tecido 100% algodão - apresenta uma concentração de 11,5 % de PET. Essa interferência provavelmente se deve à contaminações provenientes da falta de rigor do processo produtivo. Após isso, foi realizado as integrações das áreas desses picos, que uma vez obtida foi convertida na porcentagem de PET presente em cada amostra mista (Tabela 5.2).

Tabela 5.2: Dados referente às áreas dos picos e porcentagens de PET para as amostras da curva de calibração.

Amostra	C_{Ar}^a (PET)	C1 (Celulose)	Razão PET ^b
Algodão:PET	0,0046	0,0787	5,5
90:10 (Algodão:PET)	0,0142	0,0705	16,8
87:13 (Algodão:PET)	0,0168	0,0687	19,6
75:25 (Algodão:PET)	0,0361	0,0498	42,0
50:50 (Algodão:PET)	0,0306	0,0553	35,6
PET	0,0871	0,0048	94,8

*a= $C_{aromático}$ e b= $C_{aromático} (PET) / (C_{aromático} (PET) + C1)$

As amostras reais de tecidos mistos foram avaliadas da mesma maneira da curva de calibração criada e os espectros estão apresentados na Figura 5.8. A partir dos cálculos realizados obteve-se $12 \pm 2\%$ de PET na amostra 65/35 algodão/PET e $29 \pm 3\%$ para a amostra 52/48 algodão/PET.

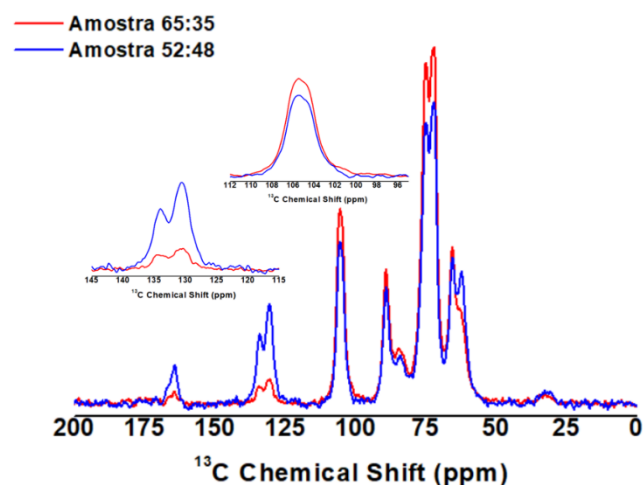


Figura 5.8: Espectro de RMN no estado sólido para as amostras 65/35 algodão/PET e 52/48 algodão/PET..

Com base na NBR1914 realizou-se uma análise quantitativa misturas algodão/poliéster. Neste processo, o algodão foi solubilizado em hipoclorito de sódio (NaClO 11,58%) e após a filtragem da solução obteve-se tecido de poliéster na forma sólida(LIMA *et al.*, 2020). Para a quantificação foi necessário pesar o tecido antes do processo e após a secagem, através da diferença de massa foi possível calcular a porcentagem do material sólido. Os valores obtidos nesta análise estão dispostos na Tabela 5.3. Analisando os resultados, percebe-se que a porcentagem informada para cada material é correspondente, de modo aproximado, à porcentagem que foi calculada.

Tabela 5.3: Valores de massas iniciais, finais e a porcentagem de cada material.

Material	M_{inicial}(mg±sd)	M_{final}(mg±sd)	%Algodão	% PET
PET	151,5±0,4	149,2±0,07		98,5±0,03
52/48 algodão/PET	150,6±0,04	123,2±7,9	48,7±0,06	51,3±0,06
65/35 algodão/PET	150,7±0,1	77,9±10,2	62,0±0,06	38,1±0,06
Algodão	151,1±0,9	20,6±0,2	86,4±0,06	

As curvas de TGA mostram o comportamento de um material quando submetido à temperatura. Em se tratando de polímeros sintéticos, normalmente a decomposição começa a ocorrer a partir de 350 °C e após 600° C o material já se degradou completamente. No caso de polímeros naturais, normalmente a sua resistência térmica é menor, iniciando o processo de decomposição em temperaturas inferiores a 350 °C (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; MACEDO *et al.*, 2020; SUBRAMANIAN *et al.*, 2022; TEGEGNE; HAILE, 2024). Para as amostras analisadas neste trabalho, o comportamento térmico segue como o esperado. Os valores referentes às temperaturas de início de perda de massa (T_i), velocidade máxima de perda de massa ($T_{m\acute{a}x}$), a cinética de perda de massa (ΔT) que foi obtida a partir da diferença entre $T_{m\acute{a}x}$ e T_i , as perdas de

massa (%PM) em cada evento térmico, e o resíduo para cada amostras, estão relacionadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Dados de temperatura de início de perda de massa e de velocidade máxima de perda de massa para as amostras estudadas.

	PET	52/48 algodão/PET	65/35 algodão/PET	Algodão
T_{onset} algodão (°C)		282,8 ± 1,8	279,6 ± 1,5	275,9 ± 0,2
T_{max} algodão (°C)		334,1 ± 9,4	341,9 ± 3,1	333,4 ± 6,8
ΔT_{algodão} (°C)		51,3 ± 7,6	62,4 ± 1,5	57,4 ± 7,1
%Pm algodão (%)		50,5 ± 3,9	51,5 ± 1,7	60,4 ± 1,4
T_{onset} PET (°C)	370,7 ± 1,8	373,1 ± 0,8	375,1 ± 2,8	
T_{max} PET (°C)	417,3 ± 0,8	423,2 ± 3,7	424,9 ± 1,3	
ΔT_{PET} (°C)	46,6 ± 2,7	50,1 ± 4,5	49,8 ± 4,1	
%Pm PET (%)	78,9 ± 0,7	25,36 ± 8,5	19,12 ± 1,2	
Resíduo (%)	13,9±3,0	16,9 ± 3,8	16,7 ± 3,3	25,8 ± 0,3

Como esperado, o tecido 100% algodão tem seu início de perda de massa em $275,9 \pm 0,2$ °C e $T_{\text{máx}}$ em $333,4 \pm 6,8$ °C e o tecido de PET tem seu início de degradação em $370,7 \pm 1,8$ °C e $T_{\text{máx}}$ em $417,3 \pm 0,8$ °C, tais valores estão de acordo com a literatura (CHEN; ZHAO, 2016; SHARMA *et al.*, 2020). Ao analisar as curvas dos tecidos mistos, nota-se que há dois eventos de perda de massa e sabendo as temperaturas correspondentes a cada material puro, foi possível atribuir cada evento ao seu respectivo material. Assim, a primeira perda de massa para os tecidos mistos inicia-se em torno de 280 °C, sendo referente ao algodão e a segunda perda de massa se inicia em aproximadamente 370 °C correspondendo ao PET (Figura 5.9). Além disso, é possível notar que a presença de PET nos tecidos mistos confere maior resistência térmica ao material uma vez que há uma

tendência no aumento da T_i referente ao algodão. Este comportamento pode estar associado ao fato de que o PET, por ser um polímero sintético e ter a T_i mais alta, dificulta a saída de voláteis do processo de degradação do algodão retardando-o. Sharma *et al.* (2020) obtiveram resultados semelhantes ao analisarem a incorporação de fibras de poliéster em tecidos de algodão, uma vez que, à medida que o teor de PET aumentava, as amostras apresentaram maiores valores de T_i (SHARMA *et al.*, 2020).

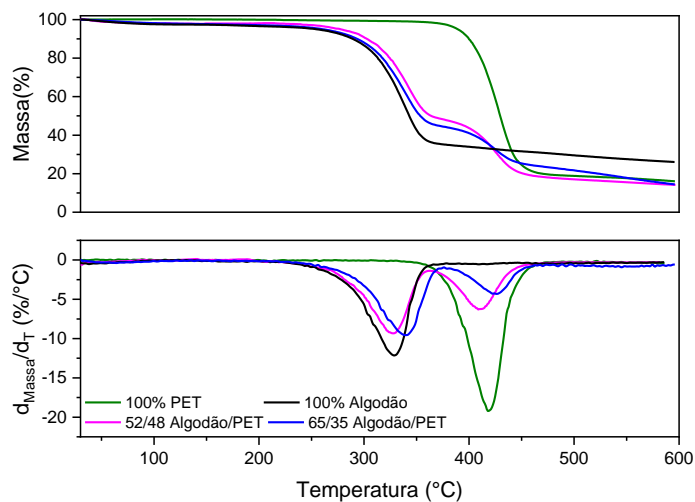


Figura 5.9: Curvas de TGA e de DTGA para as amostras analisadas em atmosfera inerte.

Outro fato que foi possível observar nas curvas de TGA, é a diminuição do evento de perda de massa referente ao PET conforme menor teor nas amostras mistas. Diante disso, buscando uma abordagem quantitativa das proporções dos tecidos, as porcentagens de perda de massa de cada evento foram calculadas. Uma vez obtido o valor da perda de massa do PET 100% e descontando os valores dos resíduos foi possível calcular as respectivas porcentagens de cada material nos tecidos mistos. Assim, o tecido 65/35 algodão/PET apresenta uma relação de 67,3 de algodão e 32,7% de PET, enquanto para amostra 52/48 algodão/PET temos 60,3% de algodão e 39,7% de PET.

Para entender o comportamento do material a ser submetido à processos de extrusão (reciclagem mecânica) e/ou outros processos de reciclagem as características térmicas são fundamentais de serem compreendidas. A Figura 5.10 apresenta as curvas de DSC para as amostras analisadas.

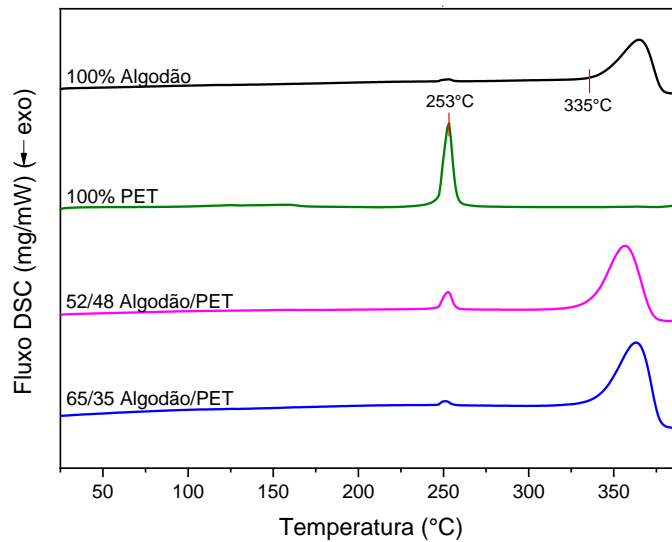


Figura 5.10: Curvas de DSC para as amostras puras e mista.

Nota-se que para a amostra 100% PET e as amostras de tecido misto apresentam um pico endotérmico em torno de 250°C, que é referente a temperatura de fusão (T_m) do PET. Em particular, para as amostras mistas o pico referido ocorre menos intensamente, o que reflete da quantidade de PET no material. Apesar disso, a T_m não sofre alterações com a presença de algodão, o que está de acordo com o relatado por Chen e Zhao, 2016 (CHEN; ZHAO, 2016). Para a amostra 100% algodão nota-se um pequeno pico também em 250°C, que pode ser associado à contaminação cruzada no momento de preparação do tecido na fábrica, corroborando com os dados de RMN no estado sólido.

Em torno de 350°C temos um evento endotérmico associado à decomposição da celulose (CHAPARALA; RAVI KIRAN SASTRY; PHANI PRASANTHI, 2023; CHEN; ZHAO, 2016; DAHIYA; RANA, 2004).

Tipicamente, para eventos de degradação detectados por DSC, espera-se a observação de um pico exotérmico, uma vez que essas reações liberam energia na forma de calor. No entanto, para compostos de celulose, a literatura relata a ocorrência de dois picos sequenciais — um endotérmico e outro exotérmico. Como esses eventos ocorrem em faixas de temperatura similares, há sobreposição dos sinais, com predominância de um deles. No caso das amostras analisadas, observa-se a predominância de um pico endotérmico, associado, provavelmente, à formação e volatilização dos produtos de degradação da celulose (CHAPARALA; RAVI KIRAN SASTRY; PHANI PRASANTHI, 2023; CHEN; ZHAO, 2016; DAHIYA; RANA, 2004). Ainda, esses resultados só foram possíveis devido ao pré-tratamento realizado dentro do próprio equipamento, o qual consistiu em um aquecimento até 150 °C, garantindo que água presente evaporasse, permitindo assim que as informações obtidas no segundo aquecimento fossem, de fato, referentes à amostra. Os dados obtidos através das curvas estão relacionados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Valores de temperatura de fusão do PET (T_m) e temperatura de início de decomposição do algodão.

Amostra	PET	52/48	65/35	Algodão
		algodão/PET	algodão/PET	
T_m (°C)	252,5 ± 1,4	250,5 ± 0,04	251,5 ± 1,4	251,6 ± 1,2
$T_{onsetdegrad}$ (°C)	377,4 ± 6,5	349,4 ± 0,04	350,9 ± 2,1	356,5 ± 1,6

A partir dos resultados obtidos neste capítulo, conclui-se que a MEV é uma boa técnica para avaliar os aspectos morfológicos e possibilita a diferenciação das fibras de algodão e de poliéster. O FTIR normalmente é utilizado apenas como técnica qualitativa, entretanto a abordagem quantitativa aplicada se mostrou uma ferramenta interessante a ser adotada. Dentre os estudos realizados, os resultados

obtidos por RMN de sólidos foram os mais divergentes em relação às porcentagens que eram esperadas. Em contrapartida, o TGA foi a análise que chegou o mais próximo aos valores esperados para as proporções algodão/PET conforme descrição das etiquetas presentes nos tecidos mistos. E, com os resultados de DSC foi possível observar as transições térmicas presentes nos tecidos, informações relevantes para avaliar a viabilidade para a reciclagem mecânica. De modo geral, esse estudo evidenciou que é necessário o uso de mais de uma ferramenta de caracterização qualitativa e quantitativa para tecidos, sendo possível obter uma visão global da composição real dos tecidos, além do fato de que as informações presentes em etiquetas não podem ser tomadas como 100% verídicas. Por fim, também evidenciou que na produção têxtil pode existir contaminações inerentes do processo produtivo.

5.2 Separação dos tecidos Algodão/Poliéster

A separação dos resíduos têxteis mistos de algodão/poliéster foi feita utilizando líquido iônico. Como descrito anteriormente, líquidos iônicos à base de imidazólio são utilizados para materiais celulósicos. É o caso do Cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMim]Cl), que é um sólido branco altamente hidrocópio com ponto de fusão em 70°C, e uma vez fundido, pode ser usado como solvente das fibras de algodão.

Uma das rotas de síntese do [BMim]Cl é a reação de adição de um haleto de alquila em imidazol, conforme ilustrado na Figura 5.11. O sistema utilizado para este procedimento consiste em um balão de fundo redondo suportado por uma manta de aquecimento a 80°C e acoplado a um sistema de refluxo a temperatura ambiente por 48 horas (Figura 5.12 (a)). Com o passar do tempo da síntese notou-se que houve mudança na coloração da solução que inicialmente era transparente para uma solução amarelada (Figura 5.12 (b,c)), proveniente do 1-metilimidazol. Após o tempo de síntese, a solução é resfriada até temperatura

ambiente e então foi montado o sistema para a precipitação (Figura 5.12 (d)), mantendo-se a agitação e o fluxo de gás constante (gotejamento da solução) foi possível observar a formação de cristais brancos como precipitado, sendo um indicativo que o produto formado foi o [BMim]Cl. Após a precipitação e retirada do excesso de solvente o balão foi colocado em um rotaevaporador para a secagem completa do líquido iônico e em seguida o produto foi mantido em atmosfera inerte (Figura 5.12 (e)) e acondicionado em freezer até o seu uso.

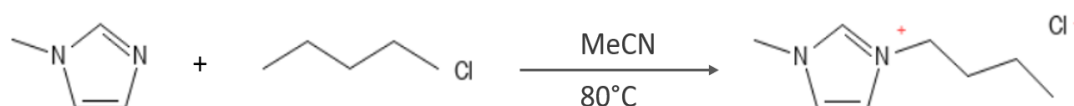


Figura 5.11: Reação de síntese do cloreto de 1-butil-3-metilimidazol.



Figura 5.12: Sistema de síntese do [BMim]Cl (a), cor da solução no início da síntese (b) e após 48horas (c), sistema para a precipitação do líquido iônico (d) e produto obtido após evaporação do solvente (e).

Para além da confirmação visual do produto obtido (precipitado branco), a verificação da síntese do [BMim]Cl se deu a partir da sua caracterização por RMN ^1H e FTIR. Os espectros estão apresentados nas Figuras 5.13.

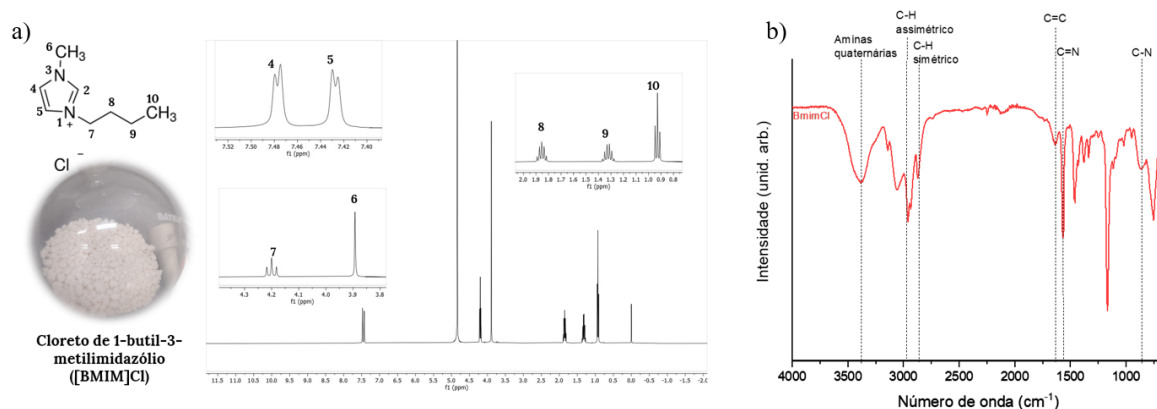


Figura 5.13: Espectro de RMN de ^1H (a) e FTIR-ATR (b) para o produto sintetizado.

Através do espectro de RMN ^1H , foi possível relacionar os picos obtidos com a estrutura química do produto sintetizado, assim os picos entre 7,50 e 7,40 ppm são atribuídos a ligação C(4,5)-H (2 singletos, 2H), em torno de 4,2 ppm há o pico correspondente à ligação N-CH₂ (t, 2H) e em 3,9 ppm nota-se a presença do pico referente à ligação N-CH₃ (s, 3H) entre 1,7 e 0,7 há a presença de 3 picos, referentes à CH₂ e CH₃, sendo (m, 2H) e (t, 3H). (KUMAR *et al.*, 2018). Com a análise de FTIR-ATR observa-se uma banda larga entre 3440 e 3337 cm^{-1} característica de aminas quaternárias presentes no anel do [BMim]Cl, em 2959 cm^{-1} têm-se a banda correspondente a C-H assimétrico e em 2851 cm^{-1} C-H simétrico, em 1640 cm^{-1} C=C, a banda intensa em 1573 cm^{-1} é atribuída a C=N e a banda em 857 cm^{-1} corresponde a C-N. Os picos e bandas encontrados estão de acordo com o esperado para o [BMim]Cl (DHARASKAR *et al.*, 2013), assim, foi possível confirmar a síntese desse produto.

Para o processo de solubilização dos tecidos a base de celulose em [BMim]Cl há diversas condições de tempo, temperatura e quantidade de tecido

(JIANG *et al.*, 2012; JORDAN; EASSON; CONDON, 2020; LIU *et al.*, 2021; PANG *et al.*, 2014; RANA; DE LA HOZ SIEGLER, 2023; SHIBATA *et al.*, 2013). Diante disso, esses parâmetros foram estudados para achar uma condição ótima para o processo de dissolução. Como o objetivo era a dissolução das fibras de algodão para a separação do tecido misto com posterior regeneração da celulose e reaproveitamento do PET, as condições testadas estavam dentro desses limites.

Em relação à quantidade de tecido, foram realizados testes preliminares considerando 1, 3, 5 e 10% de massa de tecido em relação à massa de líquido iônico. Acima de 5% de tecido m/m o processo de dissolução não foi bem-sucedido, uma vez que o tecido entumeceu, absorvendo todo o líquido e com o passar do tempo de reação, gelificou. Assim, observou-se a não solubilização completa de todas as fibras de algodão e dificuldade na separação das fibras mistas algodão/poliéster. Dessa maneira, buscando otimizar o processo de dissolução de modo a obter o maior rendimento possível ficou estabelecido a utilização de 5% em massa em relação à massa do líquido iônico, como o teor mais adequado.

As condições avaliadas para o processo de solubilização do algodão no tecido misto algodão/poliéster foram em duas temperaturas (80 e 100 °C), e tempos distintos (30, 120 e 360 min) , com 5% de massa de tecido. Conforme relatado na metodologia experimental, a mistura tecido e LI foi mantida sob agitação nos tempos descritos, sendo posteriormente vertida em um banho coagulante. Como dito anteriormente, a atuação do [BMim]Cl se dá na dissolução da celulose devido à quebra das interações de hidrogênio ao longo da cadeia polimérica. Entretanto, quando em contato com um anti-solvente com característica polar, como é o caso da água, as ligações são reestabelecidas, resultado no material chamado de celulose regenerada (CHEN; ZHAO, 2016; LOO; YU; HU, 2023; WANG; SALMON, 2022; WU *et al.*, 2024; XIA *et al.*, 2021a).

Tanto a celulose regenerada, quanto o material não solubilizado (PET) foram lavados e secos conforme descritos na metodologia e avaliados por FTIR-ATR e TGA, para identificar as estruturas e grupamentos químicos que compunham cada material e, verificar possíveis mudanças nas características térmicas em decorrência de cada condição utilizada. Os dados foram analisados com a perspectiva de manutenção das propriedades do poliéster e sem indícios da presença das fibras de algodão. De maneira similar, para o material regenerado a condição ideal se refere à obtenção de propriedades características da celulose sem a presença de PET.

A Figura 5.14 apresenta os espectros de FTIR-ATR (a) e as curvas de TGA (b) para as amostras de tecidos não solubilizados na temperatura de 80°C nos diferentes tempos estudados. Também são apresentadas as amostras de referência, incluindo 100% algodão, 100% PET, 52/48 algodão/PET e [BMim]Cl, com o objetivo de efeito comparativo. A partir das bandas observadas em 1712 e 723 cm^{-1} , conforme discutido no capítulo 5.1, são características do PET. Isso evidencia que, nas três condições analisadas a 80 °C, o material não solubilizado é compatível com o poliéster. Essa conclusão também é corroborada pelas curvas de TGA, onde as temperaturas de início das reações exotérmicas estão entre 373 e 377 °C, valores que correspondem ao T_i do PET. Adicionalmente, os valores de $T_{\text{máx}}$ obtidos estão de acordo com os esperados para o PET.

Para a amostra 80 °C-30 min, há uma banda em torno de 3600 cm^{-1} no espectro de FTIR-ATR, o que indica a presença de algodão (Figura 5.14 (a)). Ainda, na Figura 5.14 (b) esta mesma amostra apresenta duas perdas de massa, sendo a primeira correspondente aos valores de T_i e $T_{\text{máx}}$ das fibras de algodão e a segunda referente ao PET. Dessa maneira essa temperatura e tempo não é uma condição adequada para a separação dos tecidos mistos algodão/PET.

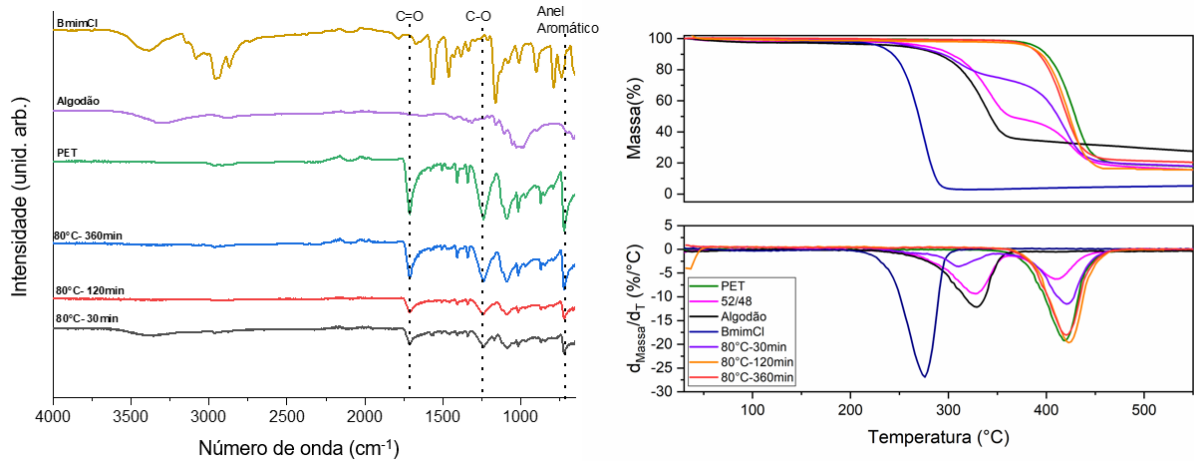


Figura 5.14: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o tecido não solubilizado a 80 °C após 30, 120 e 360 minutos.

Na Figura 5.15 estão apresentados os espectros de FTIR-ATR (a) e as curvas de TGA e DTGA (b) para as amostras do material regenerado após o processo de dissolução a 80 °C nos três diferentes tempos estudados.

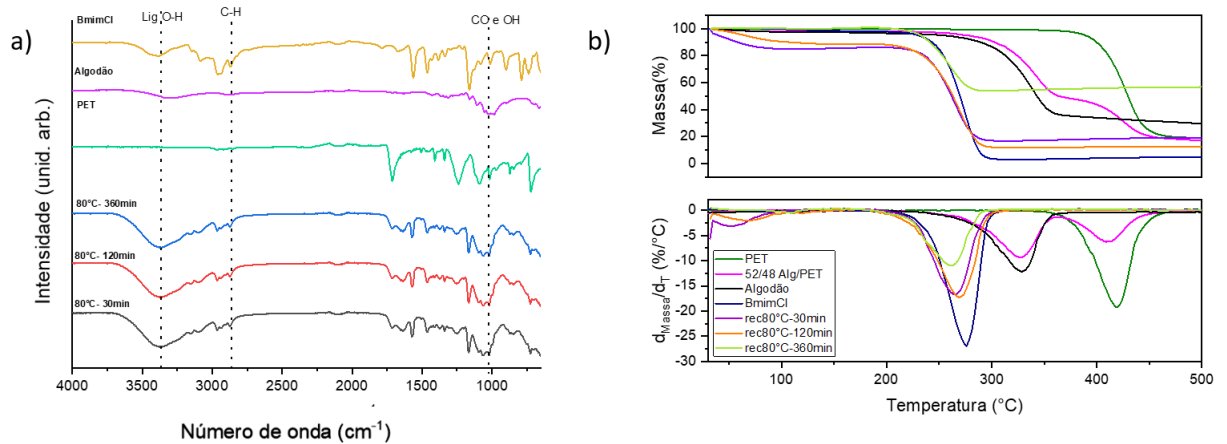


Figura 5.15: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o material regenerado após solubilização a 80 °C após 30, 120 e 360 minutos.

Percebe-se que as bandas resultantes para o material regenerado são correspondentes a materiais à base de celulose. Entretanto, observa-se algumas alterações como na banda de 3276 cm^{-1} que sofre um alargamento. Esse perfil é comum, considerando a celulose regenerada, uma vez que as ligações de hidrogênio são formadas novamente e há um rearranjo na estrutura cristalina da

celulose, conforme evidenciado por DRX. Nas curvas de TGA, observa-se apenas uma perda de massa nas amostras estudadas. Em todos os casos, o T_i do material regenerado é significativamente menor que o das fibras de algodão, embora esteja dentro do esperado para a celulose regenerada. Além disso, nota-se uma tendência de redução de $T_{m\acute{a}x}$ com o aumento do tempo de reação, como mostram os valores apresentados na Tabela 5.6.

Tabela 5.6: Dados das curvas de TGA e DTGA para o tecido não solubilizado e para o material regenerado após solubilização a 80 °C por 30, 120 e 360 minutos.

	Não solubilizado			Material recuperado		
	80 °C 30min	80 °C 120min	80 °C 360min	80 °C 30min	80 °C 120min	80 °C 360min
T_{onset} algodão (°C)	278,07			220,33	217,64	213,35
$T_{m\acute{a}x}$ algodão (°C)	308,04			263,22	265,71	258,24
ΔT algodão (°C)	29,97			42,89	48,07	44,89
%Pm algodão (%)	13,96			65,91	71,99	45,14
T_{onset} PET (°C)	373,52	377,73	375,33			
$T_{m\acute{a}x}$ PET (°C)	417,59	420,08	417,59			
ΔT PET (°C)	44,07	42,35	42,26			
%Pm PET (%)	46,95	76,14	71,29			
Resíduo (%)	39,93	27,27	38,71	18,85	12,63	56,72

Os resultados para as condições de dissolução das fibras de algodão de tecidos mistos a 100 °C em 30, 120 e 360 minutos, estão apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17.

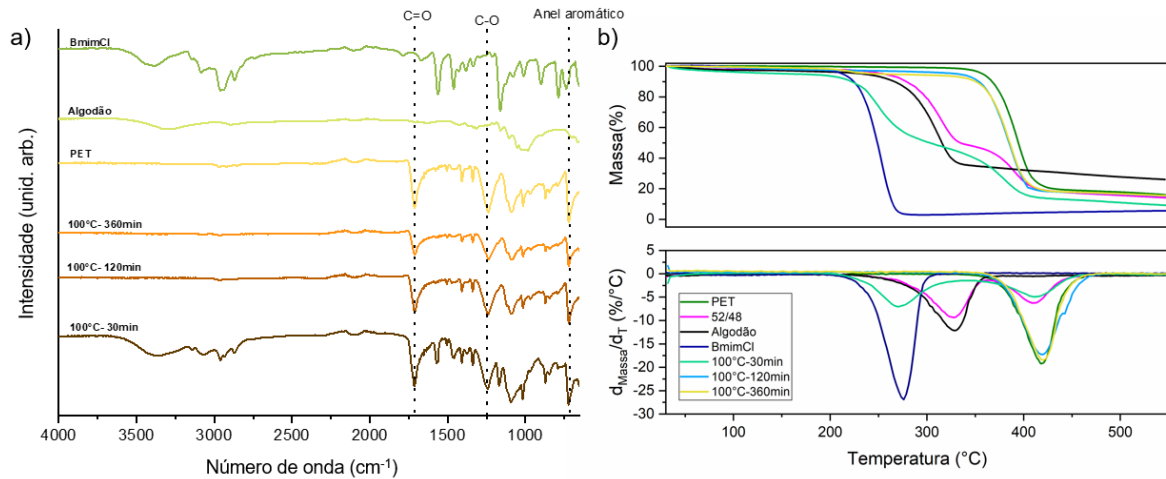


Figura 5.16: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o tecido não solubilizado a 100°C após 30, 120 e 360 minutos.

A partir dos resultados obtidos nos espectros de FTIR-ATR para o material que não solubilizou nos diferentes processos aplicados, nota-se que as bandas características do PET são mantidas e, para a condição 100 °C - 30 min ainda há evidências da presença de algodão no tecido, indicando não ser uma condição ideal para o processo de dissolução. Esta fato é também confirmado pela curva de TGA para esta condição de dissolução, que apresenta duas perdas de massa com distintas T_i (224,60 e 344,40 °C), cujas temperaturas são correspondentes à fibras de algodão e de PET, respectivamente. Para as amostras 100 °C - 120 min e 100 °C - 360 min observa-se apenas uma perda de massa em torno da temperatura esperado para o PET.

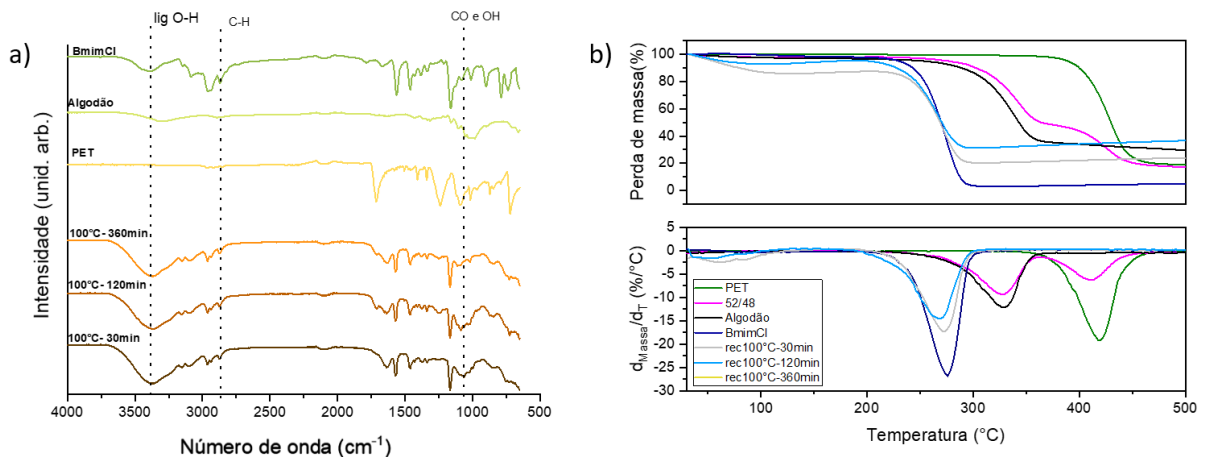


Figura 5.17: Espectro de FTIR-ATR (a) e curvas de TGA e DTGA (b) para o material regenerado a 100°C após 30, 120 e 360 minutos.

Ao analisarmos a Figura 5.17 (a) notamos que os espectros obtidos para o material regenerado estão de acordo com o esperado resultando em bandas características da celulose regenerada. A Figura 5.17 (b) apresenta as curvas de TGA para essas amostras e evidencia somente uma perda de massa em torno de 220°C, mais uma vez sendo característica de celulose regenerada. Com os valores obtidos para a $T_{m\acute{a}x}$ nota-se que há uma tendência de diminuição desta temperatura conforme maior tempo de reação de maneira similar ao discutido para os ensaios realizados na temperatura de 80 °C.

Não foi possível realizar a análise de TGA para a amostra 100°C-360min, pois durante o experimento notou-se que a solução apresentou um aspecto distinto do esperado, e a quantidade de amostra regenerada no ensaio não atingiu a massa mínima a ser usada para a análise de TGA. Diante disso, foi possível apenas a realização da análise de FTIR-ATR. Através dos espectros obtidos, é evidente a perda de sinal da banda em 1023 cm^{-1} , que é correspondente a CO e OH, isso indica que a celulose sofre degradação nessa condição avaliada. Para melhor entendimento, os valores estão relacionados na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Dados das curvas de TGA e DTGA para o tecido não solubilizado e para o material regenerado após solubilização a 100°C por 30, 120 e 360 minutos.

	Não solubilizado			Material recuperado	
	100 °C 30min	100 °C 120min	100 °C 360min	100 °C 30min	100 °C 120min
T_{onset} algodão (°C)	224,60			221,79	206,08
T_{max} algodão (°C)	265,71			270,69	265,71
ΔT algodão (°C)	38,29			48,90	59,63
%Pm algodão (%)	38,30			65,61	63,40
T_{onset} PET (°C)	344,4	371,83	371,30		
T_{max} PET (°C)	410,13	415,10	417,59		
ΔT PET (°C)	65,73	43,27	46,29		
%Pm PET (%)	30,79	79,67	74,03		
Resíduo (%)	26,99	27,25	40,7	27,01	36,56

Diante dos resultados obtidos, as melhores condições para o processo de dissolução são 80°C por 120 ou 360 minutos e, a 100°C por 120 minutos. Assim, ficou estabelecido o uso de 5% m/m com quantidade de tecido durante 120 minutos a 100 °C. Pois com esta condição, a temperatura e tempo garantem que o processo de separação das fibras algodão/poliéster ocorra de maneira eficiente.

5.3 Validação das interações Tecidos-LI

As microscopias (MEV e MOLP) foram realizadas para verificar possíveis alterações morfológicas no PET quando em contato com o [BMim]Cl. E, para entender as interações que provocam a dissolução das fibras de celulose quando submetida ao [BMim]Cl mediante a temperatura e tempo de reação, foram

realizadas análises de dinâmica molecular e aplicação da teoria da esfera de solubilidade de Hansen.

A Figura 5.18 apresenta as micrografias obtidas por MEV do material após o processo de dissolução com [BMim]Cl a 100 °C por 120 minutos. Observa-se que a fibra de algodão, quando regenerada apresenta morfologia densa o que é condizente com o produto obtido, uma vez que se parece com uma estrutura em gel. O tecido 100% PET após ser submetido ao procedimento com [BMim]Cl não sofreu alteração na morfologia das fibras. De maneira similar, o tecido 52/48 algodão/PET após o processo com líquido iônico apresenta apenas as fibras características do PET e as mesmas não apresentam alterações em sua morfologia.

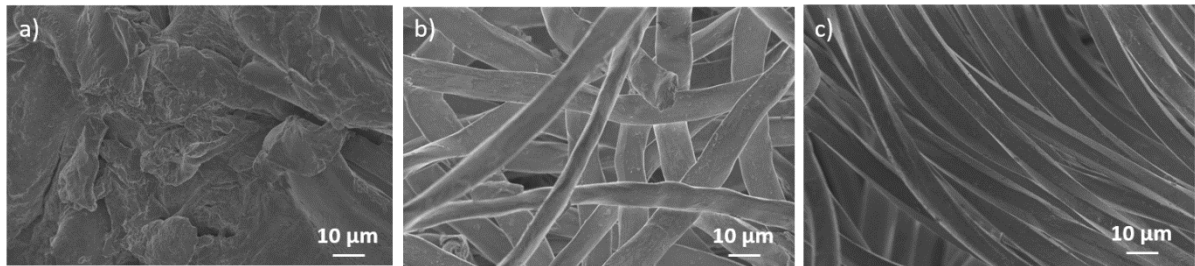


Figura 5.18: Imagens de MEV das amostras após o processo de dissolução com BmimCl a 100°C por 120 minutos, sendo celulose regenerada (a), tecido 100%PET (b) e tecido 52/48 algodão/PET (c).

Para validar a não interferência do líquido iônico nas fibras de PET, foram realizadas medidas de tamanho de fibra utilizando as imagens obtidas por MEV nas magnificações de 1000x antes e depois do processo de dissolução. As medições foram realizadas no software Image J e os valores obtidos estão relacionados na Tabela 5.8. É possível notar que tanto o tecido 100% PET, e também as fibras que não foram solubilizadas do tecido misto 52/48 não sofreram alterações no tamanho de fibra após o processo de dissolução do algodão.

Tabela 5.8: Tamanho médio de fibras de PET antes e após o processo em [BMim]Cl.

Amostra	Tamanho médio de fibra (μm)
100% PET	$24,1 \pm 4,02$
100% PET-BmimCl	$24,5 \pm 4,92$
52/48 algodão /PET	$22,8 \pm 4,06$
52/48 algodão /PET-BmimCl	$23,9 \pm 3,10$

A MOLP foi utilizada com o intuito de observar e registrar a dissolução das fibras de algodão, bem como verificar a interação do [BMim]Cl com as fibras de PET. Ao analisar as imagens contidas na Figura 5.19 é possível notar que quando o tecido 100% Algodão, que foi embebido em [BMim]Cl e submetido a 100°C no início (Figura 5.19 (a)), apresenta as fibras de celulose de maneira íntegra e preenchendo praticamente todo o campo de visão. Com 40 minutos (Figura 5.19 (b)) notou-se que houve maior passagem de luz e que houve dissolução parcial das fibras, ainda sendo possível visualizar um aglomerado e pequenas fibrilas do tecido. Após 80 minutos (Figura 5.19 (c)) é perceptível apenas um aglomerado pequeno de fibras, e, com 120 minutos (Figura 5.19 (d)) a dissolução observada é praticamente completa.

De maneira similar, a dissolução das fibras de algodão presentes no tecido 52/48 algodão/PET também foi observada através do MOLP, e os registros estão dispostos na Figura 5.19. No tempo 0 (Figura 5.19 (e)) nota-se a trama do tecido sem alterações. Com 40 minutos (Figura 5.19 (f)) é evidente que a fibra de algodão iniciou seu processo de dissolução, pois, na região onde a fibra de algodão se encontrava, houve maior passagem da luz. Esse processo foi se intensificando ao longo do tempo (Figura 5.19 (g e h)) até a sua dissolução completa. Em todos os

tempos nota-se que as fibras de PET premanecem sem alterações ao longo de todo o experimento.

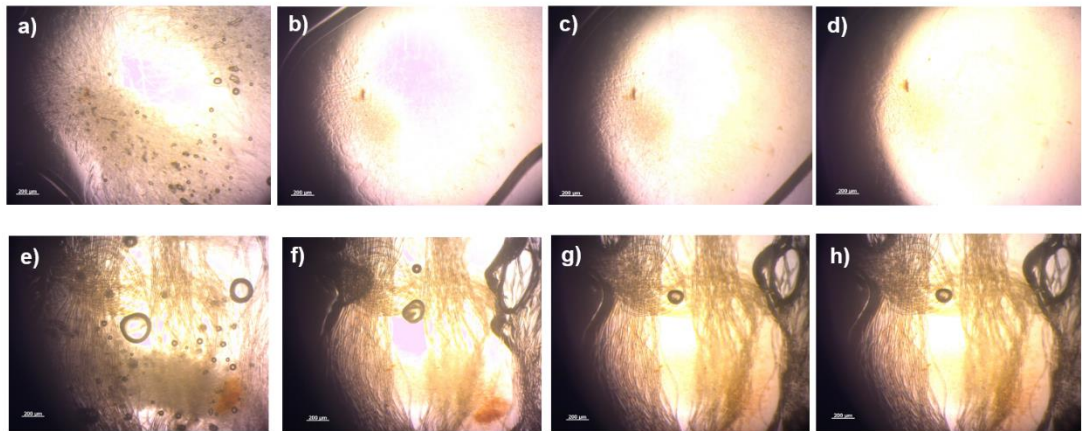


Figura 5.19: Imagens de MOLP para Tecido 100% Algodão em BmimCl a 100°C após 0 min (a), 40 min (b), 80 min (c) e 120 min (d); e Tecido 52/48 Alg/PET em BmimCl a 100°C após 0 min (e), 40 min (f), 80 min (g) e 120 min (h).

Na área de materiais poliméricos é possível prever interações entre a cadeia polimérica e solvente a partir da esfera de solubilidade de Hansen, considerando os parâmetros de solubilidade de cada material analisado. Esse modelo teórico considera as contribuições de interações dispersivas, polares e de ligações de hidrogênio, que ao serem inseridos na Equação 4, permitem a construção de uma esfera tridimensional e a análise em termos da distância de interação entre polímero e solvente. Assim, quanto menor a distância entre o polímero e o raio da esfera do polímero, maior será a interação, sendo considerado então um bom solvente (PAIVA *et al.*, 2024)

Para este trabalho a esfera foi utilizada para dar base de entendimento as interações entre os polímeros (algodão e PET) e o líquido iônico. Para este trabalho foram considerados os valores para as cadeias poliméricas de celulose e de PET, tendo como solvente o [BMim]Cl, e os mesmos estão dispostos na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Parâmetros de solubilidade de Hansen.

Substância	δ_d	δ_p	δ_h	R_o
PET	18,2	6,4	6,6	5,0
Celulose	24,3	19,9	22,5	17,4
BmimCl	18,7	22,8	14,8	

Uma vez tendo essas informações é possível quantificar a solubilidade do polímero a partir da distância de interação (D), assim como descrito na Equação 4. A partir disso e considerando o raio de solubilidade é possível criar uma esfera tridimensional para analisar a interação entre o polímero e o solvente ao qual foi submetido.

$$D = \sqrt{4(\delta_{dsol} - \delta_{dpol})^2 + (\delta_{psol} - \delta_{ppol})^2 + (\delta_{hsol} - \delta_{hpol})^2}, \text{ (Eq. 4)}$$

onde, D é a distância de interação, δ_{dsol} é a componente dispersiva do solvente, δ_{dpol} é a componente dispersiva do polímero, δ_{psol} é a componente polar do solvente, δ_{ppol} é a componente polar do polímero, δ_{hsol} é a componente da ligação de hidrogênio do solvente e δ_{hpol} é a componente da ligação de hidrogênio do polímero.

Dessa maneira, tendo os parâmetros de solubilidade foi possível construir a esfera de solubilidade para o sistema Algodão-PET-[BMim]Cl (Figura 5.20).

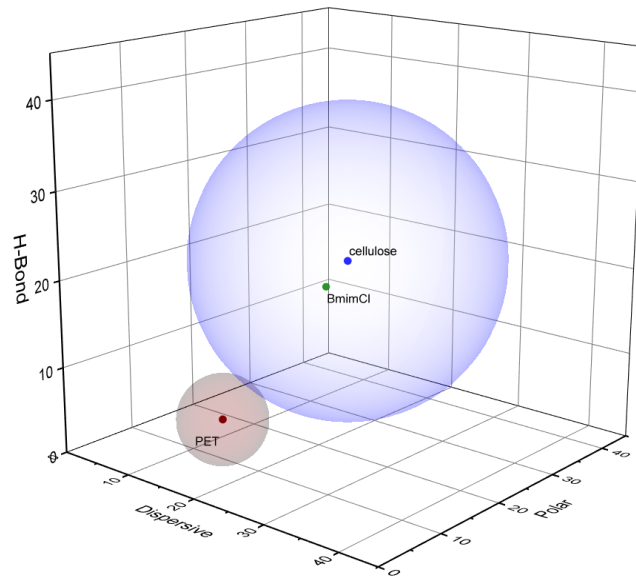


Figura 5.20: Esfera de solubilidade de Hansen.

De maneira sucinta, com os parâmetros de solubilidade encontra-se coordenadas cartesianas e com seu respectivo raio é possível construir uma esfera, denominada esfera de solubilidade. Nesse caso em particular as esferas dos dois polímeros foram construídas no mesmo gráfico, e considerando os parâmetros para o solvente, o mesmo é adicionado como um ponto único. Uma vez que o solvente se encontra dentro ou o mais próximo da esfera do polímero pode-se considerar o mesmo com um bom solvente. De maneira análoga, quanto mais distante da esfera, pior será a interação com o polímero e conseqüentemente pior o solvente. Assim, o [BMim]Cl pode ser considerado um ótimo solvente para a celulose e um péssimo solvente para o PET.

Outra ferramenta teórica utilizada para auxiliar nos entendimentos das interações que ocorrem no sistema Algodão-PET-[BMim]Cl, foi a dinâmica molecular através da simulação computacional. Por uma limitação de tempo de máquina, as cadeias poliméricas foram desenhadas considerando 12 meros. O tempo de reação foi programado em 120 minutos e temperatura de 100°C. O sistema considerado para a simulação foi uma caixa fechada onde as estruturas das cadeias poliméricas imersas em meio líquido, no caso o [BMim]Cl. Cada

polímero (algodão e PET) foi simulado separadamente. As estruturas finais para cada polímero estão apresentadas na Figura 5.22.

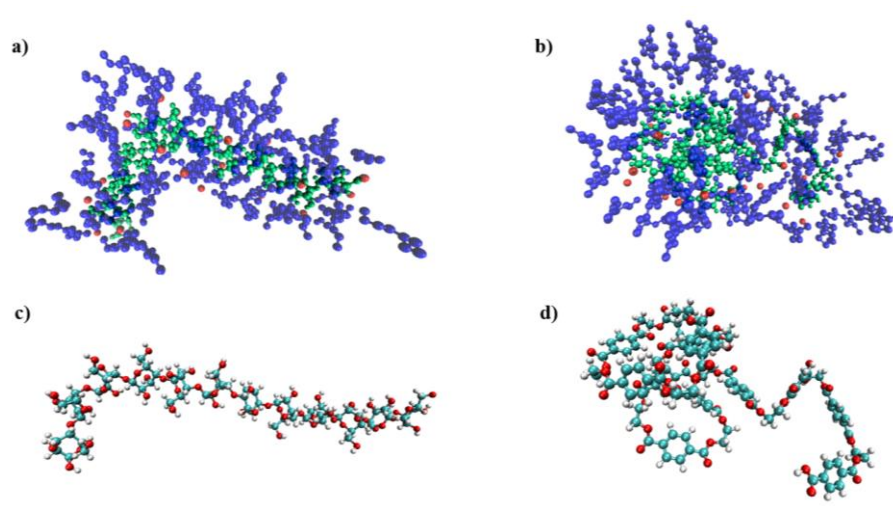


Figura 5.21: Estruturas finais dos polímeros celulose (a) e PET (b) em meio de BmimCl, e, sem o meio líquido, sendo celulose (c) e PET (d).

Tabela 5.10: Energias de interação calculadas para os polímeros e [BMim]Cl.

	PET	Celulose
Área superficial (nm²)	23,26 ± 2,27	24,54 ± 0,43
Energia- Cl (kJ/mol)	-596 ± 11	-1131 ± 39
Energia- Bmim (kJ/mol)	-629 ± 20	-614 ± 14

Ao final da dinâmica molecular foi possível calcular as energias de interação entre as cadeias poliméricas e o líquido iônico (Tabela 5.9). Considerando as energias de interação com o cátion (Bmim⁺) percebe-se que é praticamente a mesma para os dois polímeros, já para a interação com o ânion (Cl⁻) e o PET observa-se uma energia envolvida de -516 kJ/mol enquanto que para a celulose a

energia foi de -1131 kJ/mol. Com esses valores é possível inferir que a dissolução das fibras de celulose é governada pela forte interação entre o cloreto e as hidroxilas presentes na molécula de celulose. O que é condizente ao relatado por Wu *et al.* (2024) ao relatar que ânions pequenos e eletronegativos, como é o caso do cloreto, possuem forte interação com a cadeia de celulose (WU *et al.*, 2024).

Outro ponto avaliado foi a mudança na estrutura cristalina do tecido e do material regenerado através de difração de raios-X. De acordo com o difratograma obtido, nota-se que o tecido originalmente apresenta picos referentes aos planos cristalinos da celulose do tipo I, enquanto o material regenerado apresentou um difratograma correspondente à celulose do tipo II, o que é coerente ao que é relatado na literatura (GONG *et al.*, 2017; PARK *et al.*, 2010). Além da diferença no perfil do difratograma, a celulose regenerada apresentou um índice de cristalinidade de 43,9%, enquanto o algodão 56,9%. Assim, o material regenerado apresenta uma característica menos ordenada do que o tecido antes do processo de solubilização.

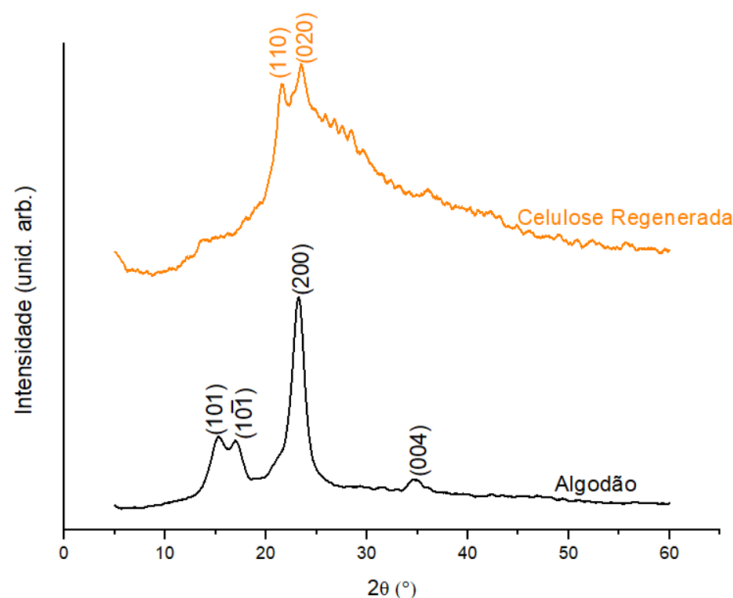


Figura 5.22: Difratograma do tecido antes do processo de dissolução em [BMim]Cl e do material regenerado.

5.4 Reinscrição dos materiais

Tendo como objetivo promover a hidrólise enzimática de tecidos 100% algodão, de tecidos mistos e da celulose regenerada, foram utilizadas celulasas provenientes do extrato enzimático obtido a partir do fungo *L.theobromae*. Para isso, foi necessário realizar diversos procedimentos prévios, que incluem a expressão de celulasas e sua aplicação em condições adequadas. Esses procedimentos, descritos a seguir, seguem um protocolo já estabelecido (RODRIGUES, 2023).

Para a expressão das enzimas, realizou-se o repique para o crescimento do fungo (Figura 5.23), conforme procedimento descrito anteriormente. Esse processo é realizado para renovar o material biológico e minimizar possíveis contaminações na expressão de enzimas.



Figura 5.23: Crescimento em meio sólido do fungo *L. theobromae*.

A confirmação da obtenção de celulasas se deu a partir de eletroforese em gel SDS-PAGE 12%, onde a imagem obtida oferece uma estimativa do tamanho das moléculas (proteínas) presentes no gel, provenientes do extrato enzimático. Para este teste foi possível observar a presença de proteínas em torno de 32 e 72 kDa, característica das enzimas celulasas esperadas, evidenciando a expressão das mesmas (Figura 5.24).

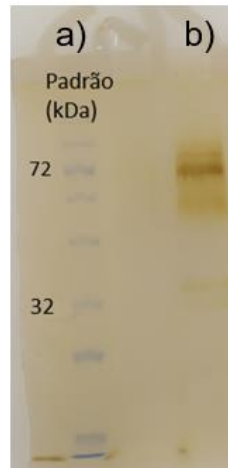


Figura 5.24: Análise do extrato enzimático em SDS-PAGE 12% das enzimas secretadas para o meio extracelular pelo fungo *L. theobromae*., onde (a) Padrão de massa molecular e (b) amostra do extrato enzimático.

A atividade celulolítica em solução foi monitorada por meio do método do ácido 3,5-dinitrosalicílico (DNS), que avalia a concentração de açúcares redutores em solução (MILLER, 1959). O método colorimétrico se baseia na mudança de cor do DNS devido à reação de oxidação quando açúcar redutor encontra-se presente na solução (Figura 5.21).

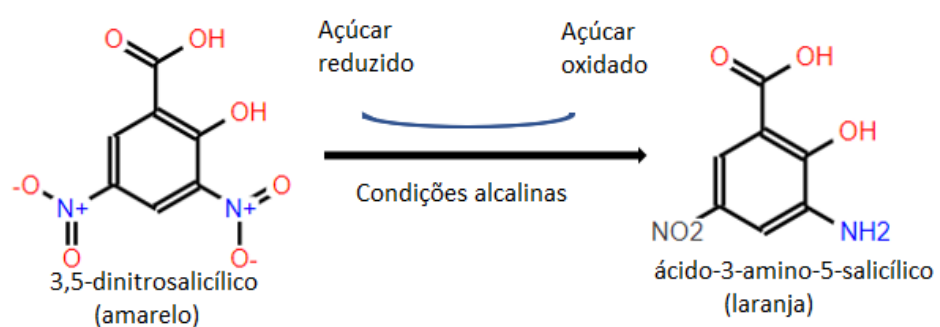


Figura 5.25: Reação de oxido-redução que ocorre entre açúcar redutor e DNS.

A reação de hidrólise enzimática foi realizada com três amostras: os tecidos 100% algodão e 52/48 algodão/PET, e com a celulose regenerada após o processo de dissolução em [BMim]Cl a 100°C por 120 minutos. Para aumentar a superfície de contato da celulose com as enzimas, os materiais foram triturados.

Os tecidos 100% algodão, 52/48 algodão/PET e a celulose regenerada foram submetidos à reação enzimática utilizando 4,5 UI. Os produtos das reações foram analisados quanto à presença de açúcares redutores liberados nas reações de hidrólise (Tabela 5.11). Nas reações desenvolvidas com 4,5 UI do extrato enzimático houve liberação de 15% a mais de açúcar redutor no tecido 52/48 algodão/PET do que no tecido de algodão. Usando a celulose regenerada como substrato, e a mesma concentração de enzimas, o rendimento de açúcares redutores aumentou em 130% em relação ao obtido para hidrólise de tecido 52/48 algodão/PET demonstrando que, assim como relatado por Li *et. al.* (2020), o uso de líquido iônico como pré-tratamento para a posterior reação de hidrólise é uma estratégia vantajosa. Esse processo solubiliza a celulose e, ao regenerá-la, promove a modificação de sua estrutura cristalina, como evidenciado pela análise de DRX, o que facilita a atuação das enzimas.

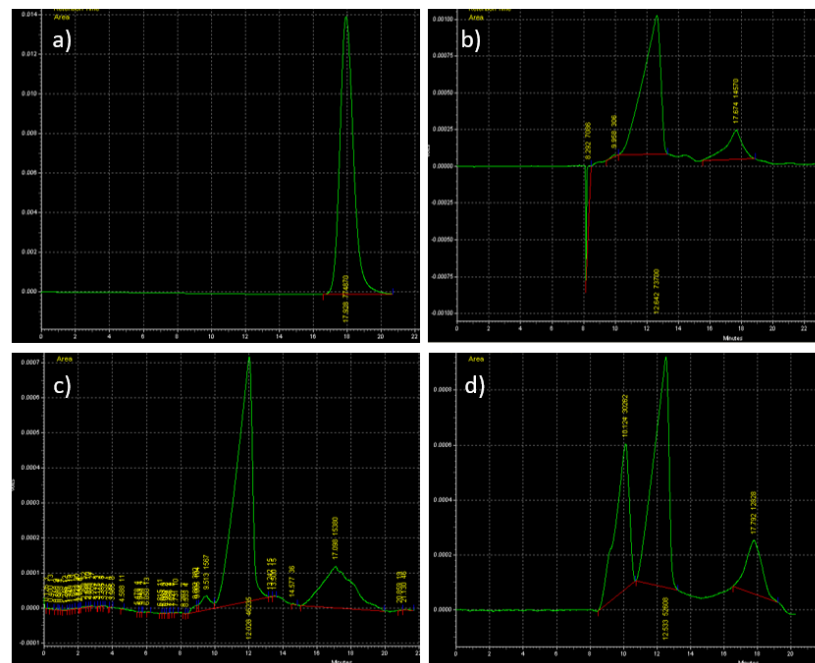
Tabela 5.11: Concentração de açúcares redutores por mL de solução para as amostras.

Amostra	EE^a (Ui)	ARP^b (mg/mL)	MARP^c (mg)
Algodão	4,5	0,211 ± 0,005	1,05 ± 0,029
52/48 algodão/PET	4,5	0,242 ± 0,021	1,21 ± 0,11
Celulose regenerada	4,5	0,555 ± 0,061	2,78 ± 0,304
Celulose regenerada	9,0	0,955 ± 0,016	4,78 ± 0,0838
Celulose regenerada	252	2,68 ± 0,356	13,4 ± 1,78

*a: extrato enzimático; b: Açúcares redutores produzidos, c: Massa de açúcares redutores produzidos.

Ainda, para avaliar o efeito do aumento da concentração do extrato enzimático na reação de hidrólise, ensaios com a celulose regenerada foram desenvolvidos em outras duas concentrações do extrato enzimático: 9,0 e 252,8 UI. Esses parâmetros foram adaptados a partir do estudo de Rodrigues (RODRIGUES, 2023). Observou-se que o dobro da concentração do extrato enzimático produziu 72% a mais de açúcares redutores e que o uso de 56 vezes mais extrato enzimático houve aumento de 383% de açúcares redutores (Tabela 5.5).

A análise de HPLC foi empregada para avaliar a conversão da celulose a glucose durante a hidrólise enzimática. Os cromatogramas obtidos estão dispostos na Figura 5.26.



aproximadamente 18 minutos que foram atribuídos à glicose. Também observa-se que há a presença de picos em tempos de retenções menores, os quais são evidências da presença de oligômeros, indicando que houve a hidrólise parcial da celulose.

Com o objetivo de avaliar esses resultados sob uma perspectiva quantitativa, utilizou-se a área do pico correspondente à glicose para determinar a concentração dessa substância nas amostras. Para tanto, a área do pico do padrão de glicose foi considerado como 100%. As concentrações obtidas foram 10,92 mg/L para a amostra 4,5 UI, 16,11 mg/L para a amostra 9,0 UI e 13,44 mg/L para a amostra 252 UI.

Esses dados, assim como os resultados obtidos para a concentração de açúcares redutores, indicam que o uso de 4,5 UI é suficiente para a reação de hidrólise enzimática. Entretanto, ao duplicar a quantidade de extrato enzimático (9,0 UI) há maior eficiência, uma vez que tanto a quantidade de açúcares redutores quanto a concentração de glicose aumentaram em cerca de 60% em relação à amostra 4,5 UI. Já o uso de 252 UI se mostrou ineficiente, pois a taxa de conversão do substrato (celulose regenerada) em produto (glicose) foi menor que o esperado, indicando que as enzimas nesta condição reacional já excederam seu patamar de atuação.

6. Conclusões

O acúmulo de resíduos têxteis é um reflexo direto do modelo *fast fashion*, caracterizado pela rápida obsolescência das peças devido à volatilidade da moda e ao uso de materiais de baixa qualidade. Esse problema é agravado pelo gerenciamento inadequado dos resíduos, tanto no pós-consumo quanto no pós-industrial. Esses aspectos convergem para uma preocupação emergente quanto ao impacto ambiental desses resíduos o que motivou pesquisadores a se debruçarem e proporem métodos para a mitigação desses materiais, como é o caso da reciclagem. Sabe-se que tecidos mistos apresentam alto nível de complexidades para serem reciclados, especialmente se tratando de misturas de fibras de classes diferentes. Além disso, outro fator dificultoso nessa área é a falta de informações claras de produtos e processos aos quais as fibras são submetidas, assim, esse projeto teve como objetivo desenvolver um método eficiente para promover a separação e a reciclagem de resíduos têxteis algodão/poliéster.

De acordo com as imagens obtidas por MEV foi possível observar claramente o entrelaçamento das fibras de algodão e poliéster, bem como diferenciá-las quanto aos seus aspectos morfológicos. As curvas de DSC evidenciam as diferenças nas propriedades térmicas dos tecidos, o que é condizente com a impossibilidade de reciclagem mecânica direta de tecidos algodão/PET. Os resultados de FTIR, RMN no estado sólido e TGA foram abordados a partir da perspectiva quantitativa o que permitiu a quantificação da proporção algodão/PET nos tecidos mistos que foram analisados, resultando em proporções aproximadas ao que era esperado. Apesar os resultados diferirem entre si, o que é reflexo das limitações de cada técnica, a evolução dessas técnicas é crucial para enfrentar o crescente problema dos resíduos têxteis e contribuir para a redução da poluição ambiental.

A separação do tecido algodão/poliéster foi realizada a partir da dissolução das fibras de algodão em cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMim]Cl), após estudo das condições de tempo e temperatura de reação, a melhor condição

utilizada para a separação do tecido misto foi 100°C por 120 minutos e foi validada por MEV e MOLP, mostrando a a separação ocorreu de maneira adequada. Para entender o processo de dissolução, as interações entre o líquido iônico e as cadeias poliméricas da celulose e do poliéster foram estudadas através de teorias do campo de dinâmica molecular e esfera de solubilidade de Hansen. Os resultados obtidos apontam para o fato de que a dissolução das fibras de celulose é governada pela forte interação entre o cloreto e as hidroxilas presentes na molécula de celulose.

A celulose separada do tecido misto foi regenerada e submetida a reação de hidrólise enzimática com o objetivo de converter a celulose em glicose. A atividade quanto a liberação de açúcares redutores foi verificada e apresentou-se com atividade gradual conforme aumento de extrato enzimático adicionado. Assim, a combinação de líquidos iônicos e hidrólise enzimática, por exemplo, oferece uma rota viável para a recuperação e reutilização de materiais de forma mais sustentável.

7. Referências Bibliográficas

ABAGNATO, S.; RIGAMONTI, L.; GROSSO, M. Life cycle assessment applications to reuse, recycling and circular practices for textiles: A review. **Waste Management**, v. 182, p. 74–90, 15 jun. 2024.

ALVES, D. I. et al. **Valorization of textile waste: non-woven structures and composites**. **Frontiers in Environmental Science**, 2024.

BARUQUE-RAMOS, J. et al. **Social and economic importance of textile reuse and recycling in Brazil**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...2017**.

BATTESINI TEIXEIRA, T. G. et al. Redesign in the textile industry: Proposal of a methodology for the insertion of circular thinking in product development processes. **Journal of Cleaner Production**, v. 397, 2023.

BOTTON, J. P. **UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL INSTITUTO DE QUÍMICA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS LÍQUIDOS IÔNICOS COMO ELETRÓLITOS PARA REAÇÕES ELETROQUÍMICAS**. [s.l: s.n.].

CHAPARALA, V.; RAVI KIRAN SASTRY, G.; PHANI PRASANTHI, P. Thermal degradation study of cotton waste pulp-based cellulose nanocrystals. **Materials Today: Proceedings**, maio 2023.

CHEN, Q.; ZHAO, T. The thermal decomposition and heat release properties of the nylon/cotton, polyester/cotton and Nomex/cotton blend fabrics. **Textile Research Journal**, v. 86, n. 17, 2016.

CHEN, Y. et al. Reuse polyester/cotton blend fabrics to prepare fiber reinforced composite: Fabrication, characterization, and interfacial properties evaluation. **Polymer Composites**, v. 42, n. 1, 2021.

CHOUDHURY, K.; TSIANOU, M.; ALEXANDRIDIS, P. **Recycling of Blended Fabrics for a Circular Economy of Textiles: Separation of Cotton, Polyester, and Elastane Fibers. Sustainability (Switzerland)** Multidisciplinary Digital Publishing Institute (MDPI), , 1 jul. 2024.

COSTA, C. et al. Recycling of textile wastes, by acid hydrolysis, into new cellulosic raw materials. **Waste Management**, v. 153, 2022.

CUIFFO, M. et al. Thermochemical degradation of cotton fabric under mild conditions. **Fashion and Textiles**, v. 8, n. 1, 2021.

DAHIYA, J. B.; RANA, S. Thermal degradation and morphological studies on cotton cellulose modified with various arylphosphorodichloridites. **Polymer International**, v. 53, n. 7, 2004.

DA SILVA, D. D. et al. Síntese e biodegradação em solo de copolímeros de PET-co-PLLA. **Revista Materia**, v. 23, n. 1, 2018.

DHARASKAR, S. A. et al. Synthesis, characterization and application of 1-butyl-3 methylimidazolium chloride as green material for extractive desulfurization of liquid fuel. **The Scientific World Journal**, v. 2013, 2013.

DO AMARAL, M. C. et al. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: Case study and considerations concerning the circular economy. **Gestao e Producao**, v. 25, n. 3, 2018.

EJAZ, U.; SOHAIL, M.; GHANEMI, A. **Cellulases: From bioactivity to a variety of industrial applications. Biomimetics**, 2021.

GONG, J. et al. Research on cellulose nanocrystals produced from cellulose sources with various polymorphs. **RSC Advances**, v. 7, n. 53, 2017.

GRGAC, S. F. et al. The chitosan implementation into cotton and polyester/cotton blend fabrics. **Materials**, v. 13, n. 7, 2020a.

GRGAC, S. F. et al. The chitosan implementation into cotton and polyester/cotton blend fabrics. **Materials**, v. 13, n. 7, 2020b.

GRITSCH, S. M. et al. **Closing the cycle: Enzymatic recovery of high purity glucose and polyester from textile blends.** , 2023.

HARMSSEN, P.; SCHEFFER, M.; BOS, H. Textiles for circular fashion: The logic behind recycling options. **Sustainability (Switzerland)**, v. 13, n. 17, 2021.

HASLINGER, S. et al. Upcycling of cotton polyester blended textile waste to new man-made cellulose fibers. **Waste Management**, v. 97, 2019a.

HASLINGER, S. et al. Solid-state NMR method for the quantification of cellulose and polyester in textile blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 207, 2019b.

JIANG, G. et al. Analysis of regenerated cellulose fibers with ionic liquids as a solvent as spinning speed is increased. **Cellulose**, v. 19, n. 4, 2012.

JORDAN, J. H.; EASSON, M. W.; CONDON, B. D. Cellulose hydrolysis using ionic liquids and inorganic acids under dilute conditions: Morphological comparison of nanocellulose. **RSC Advances**, v. 10, n. 65, 2020.

KAABEL, S. et al. Solid-State Enzymatic Hydrolysis of Mixed PET/Cotton Textiles**. **ChemSusChem**, 2022.

KAHOUSH, M.; KADI, N. **Towards sustainable textile sector: Fractionation and separation of cotton/ polyester fibers from blended textile waste.** **Sustainable Materials and Technologies**, 2022.

KHOO, Y. S. et al. A greener approach for physical separation of polycotton textile waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 12, n. 6, 1 dez. 2024.

KUMAR, K. et al. Hydrothermal conversion of glucose to levulinic acid using multifunctional ionic liquids: Effects of metal ion co-catalysts on the product yield. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 1, 2018.

KUMLA, J. et al. **Cultivation of mushrooms and their lignocellulolytic enzyme production through the utilization of agro-industrial waste.** **Molecules**, 2020.

LIMA, A. F. DE et al. Adsorção de azul de metileno em hidrocarvões de resíduos têxteis. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 25, n. 4, 2020.

LI, Q. et al. Efficient enzymatic hydrolysis of cellulose treated by mixed ionic liquids. **Chemical Papers**, v. 74, n. 10, p. 3481–3490, 1 out. 2020.

LIU, Y. et al. Cellulose Dissolved in Ionic Liquids for Modification of the Shape of Keratin Fibers. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 9, n. 11, 2021.

LOO, S. L.; YU, E.; HU, X. **Tackling critical challenges in textile circularity: A review on strategies for recycling cellulose and polyester from blended fabrics.** **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2023.

MACEDO, I. M. E. et al. Reciclagem Do Polietileno Tereftalato (Pet) No Fomento Da Economia Circular. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 8, p. 57704–57723, 2020.

MATSUSHITA, A. F. Y. et al. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA NO POLIELETRÓLITO CLORETO DE 3-

N-PROPILPIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO PARA APLICAÇÃO EM MATERIAIS TÊXTEIS. **Publicatio UEPG - Ciências Exatas e da Terra , Agrarias e Engenharias**, v. 18, n. 1, 2012.

MENDES, S. P. ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTRÍNSECAS DE FIBRAS TÊXTEIS E A SUA CORRELAÇÃO COM AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS DAS MALHAS CIRCULARES Estudo das propriedades intrínsecas de fibras têxteis e a sua correlação com as características físico-químicas de malhas circulares SOFIA PEREIRA MENDES DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM ENGENHARIA QUÍMICA. [s.l: s.n.].

MILOŠEVIĆ, M. et al. Biodegradation of cotton and cotton/polyester fabrics impregnated with Ag/TiO₂ nanoparticles in soil. **Carbohydrate Polymers**, v. 158, 2017.

PAIVA, R. et al. Biobased Polymer Recycling: A Comprehensive Dive into the Recycling Process of PLA and Its Decontamination Efficacy. **ACS Applied Polymer Materials**, 11 out. 2024.

PALME, A. et al. Development of an efficient route for combined recycling of PET and cotton from mixed fabrics. **Textiles and Clothing Sustainability**, v. 3, n. 1, 2017.

PANG, J. H. et al. Fabrication and characterization of regenerated cellulose films using different ionic liquids. **Journal of Spectroscopy**, v. 2014, 2014.

PAPAMICHAEL, I. et al. Textile waste in the concept of circularity. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 32, 2023.

PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: Measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for Biofuels**, v. 3, 2010.

PEREIRA, A. L.; SILVA, G. S.; RIBEIRO, V. Q. Caracterização fisiológica, cultural e patogênica de diferentes Isolados de *Lasioidiplodia theobromae*. **Fitopatologia Brasileira**, v. 31, n. 6, 2006.

PIRIBAUER, B.; BARTL, A. **Textile recycling processes, state of the art and current developments: A mini review. Waste Management and Research**, 2019.

PIRIBAUER, B.; BARTL, A.; IPSMILLER, W. Enzymatic textile recycling – best practices and outlook. **Waste Management and Research**, v. 39, n. 10, 2021.

RANA, M. M.; DE LA HOZ SIEGLER, H. Influence of ionic liquid (IL) treatment conditions in the regeneration of cellulose with different crystallinity. **Journal of Materials Research**, v. 38, n. 2, 2023.

RODRIGUES, L. G. **AVALIAÇÃO DO POTENCIAL BIOTECNOLÓGICO DE CELULASES DO FUNGO LASIODIPLODIA THEOBROMAE NA HIDRÓLISE DE TECIDO DE ALGODÃO**. [s.l: s.n.].

RUMI, S. S. et al. Upcycling Low-Quality Cotton Fibers into Mulch Gel Films in a Fast Closed Carbon Cycle. **Gels**, v. 10, n. 4, 1 abr. 2024.

SHARMA, K. et al. Cotton based composite fabric reinforced with waste polyester fibers for improved mechanical properties. **Waste Management**, v. 107, 2020.

SHIBATA, M. et al. All-cellulose and all-wood composites by partial dissolution of cotton fabric and wood in ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, 2013.

SPEZIALI, M. G.; SINISTERRA, R. D. Technological information searching based on patent databank: Case study of ionic liquids in Brazil. **Quimica Nova**, v. 38, n. 8, p. 1132–1138, 1 set. 2015.

SUBRAMANIAN, K. et al. **An overview of cotton and polyester, and their blended waste textile valorisation to value-added products: A circular economy approach—research trends, opportunities and challenges. Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, 2022.

TEGEGNE, W.; HAILE, A. Improving hydrophilicity and comfort characteristics of polyester/cotton blend fabric through lipase enzyme treatment. **Clean Technologies and Environmental Policy**, 2024.

TEXTILE EXCHANGE. **Materials Market Report**. [s.l: s.n.].

WANG, S.; SALMON, S. Progress toward Circularity of Polyester and Cotton Textiles. **Sustainable Chemistry**, v. 3, n. 3, p. 376–403, 5 set. 2022.

WU, H. et al. Efficient recycle of waste poly-cotton and preparation of cellulose and polyester fibers using the system of ionic liquid and dimethyl sulfoxide. **Journal of Molecular Liquids**, v. 388, 2023.

WU, H. et al. Design and synthesis of novel ionic liquids for the dissolution and separation of waste poly-cotton fabrics. **Biomass and Bioenergy**, v. 191, 1 dez. 2024.

XIA, G. et al. Complete recycling and valorization of waste textiles for value-added transparent films via an ionic liquid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021a.

XIA, G. et al. Complete recycling and valorization of waste textiles for value-added transparent films via an ionic liquid. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 5, 2021b.

YANG, K. et al. Polyester/Cotton-Blended Textile Waste Fiber Separation and Regeneration via a Green Chemistry Approach. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 12, n. 11, 2024.

WAKELYN, Phillip J. et al. **Cotton fiber chemistry and technology**. CRC Press, 2006.