



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Mónica Sofia Antunes Paulino

Desenvolvimento de novos produtos a partir de subprodutos em algodão do setor da tecelagem e confeção

Dissertação de Mestrado
Mestrado em Química Têxtil
Departamento de Engenharia Têxtil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professora Doutora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim

Julho 2021

DECLARAÇÃO

Nome: Mónica Sofia Antunes Paulino

Título da dissertação: Desenvolvimento de novos produtos a partir de subprodutos em algodão do setor da tecelagem e confeção

Orientador:

Professora Doutora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim

Ano de conclusão: 2021

Mestrado em Química Têxtil

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA TESE/TRABALHO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, 31/07/2021

Assinatura:

DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração da presente dissertação. Confirmo que em todo o trabalho conducente à sua elaboração não recorri à prática de plágio ou a qualquer forma de falsificação de resultados.

Mais declaro que tomei conhecimento do Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

Universidade do Minho, 31 de julho de 2021

Nome completo: Mónica Sofia Antunes Paulino

Assinatura:

Agradecimentos

À estimada professora Maria Teresa Sousa Pessoa Amorim por toda a orientação, disponibilidade, apoio e confiança que me transmitiu e por nunca ter desistido de mim, apesar de muitas fases difíceis.

Às queridas Ângela Silva, Natália Homem e Tânia Tavares e ao meu querido colega Rui Fernandes pela ajuda preciosa me foram dando ao longo da concretização do projecto e pelo constante auxílio na disponibilização dos meios necessários.

Ao meu filho por toda a força e incentivo que sempre me deu para seguir os meus objetivos a todos os níveis.

À minha mãe e irmã por todo o apoio que me concederam durante a realização deste trabalho apesar da distância.

Resumo

A celulose é o material orgânico renovável mais abundante e exibe um número de propriedades relevantes nomeadamente biodegradabilidade, um bom desempenho mecânico entre outras. Os produtos derivados têm muitas aplicações importantes nas indústrias de fibras, papel, filmes, polímeros e tintas e outras. Pode ser utilizada e reaproveitada a partir de resíduos de pré-consumo e pós-consumo para produzir vários subprodutos tendo em vista a sustentabilidade e com o objetivo de contribuir para a economia circular.

Os solventes convencionais não podem dissolver a celulose devido às fortes ligações de hidrogénio inter e intramolecular por isso é difícil entender como podemos reaproveitar os resíduos pré-consumo para outras aplicações além dos propósitos acima mencionados.

É necessário um entendimento básico da dissolução da celulose para o desenvolvimento e aplicação dos recursos da mesma, assim neste trabalho são apresentados detalhes do processo de dissolução, da formação de filmes de celulose regenerada, estudo da estrutura e propriedades dos filmes de celulose regenerada tendo sempre presente a procura pelos métodos mais amigos do ambiente em termos de produção.

No trabalho desenvolvido foi possível obter-se filmes preparados através da dissolução de resíduos de malha provenientes do corte na confeção, com composição 100% algodão utilizando o solvente aquoso hidróxido de sódio/tiourea e não solventes água e acetona. Os filmes foram caracterizados segundo as técnicas Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR), Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC) e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados obtidos apontam várias propriedades como relevantes na obtenção de uma completa dissolução nomeadamente a temperatura e a agitação. Os filmes obtidos exibiram propriedades desejáveis como uma boa homogeneidade e cristalinidade. Analisando os índices de cristalinidade, as propriedades térmicas obtidas entre outras características é possível confirmar que não existem alterações significativas nas propriedades dos filmes obtidos o que sugere que é possível o desenvolvimento de subprodutos após o processo de dissolução e regeneração estudado.

Abstract

Cellulose is the most abundant renewable organic material and exhibits a number of relevant properties including biodegradability, good mechanical performance and others. Derived products have many important applications in the fiber, paper, film, polymer and ink and other industries. It can be used and reused from pre- and post-consumer waste to produce various by-products with a view to sustainability and with the aim of contributing to the circular economy.

Conventional solvents cannot dissolve cellulose due to the strong inter- and intramolecular hydrogen bonds so it is difficult to understand how we can reuse pre-consumer waste for other applications besides the above mentioned purposes.

A basic understanding of cellulose dissolution is necessary for the development and application of its resources, so this work presents details of the dissolution process, the formation of regenerated cellulose films, study of the structure and properties of regenerated cellulose films having always present the search for the most environmentally friendly methods in terms of production.

In the developed work, it was possible to obtain films prepared by dissolving knitted residues from the cut in the manufacturing garment production, with 100% cotton composition using the aqueous solvent sodium hydroxide/thiourea and non-solvents water and acetone. The films were characterized according to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analysis (TGA) techniques. The results obtained indicate several properties as relevant in obtaining a complete dissolution, namely temperature and agitation. The films obtained exhibited desirable properties such as good homogeneity and crystallinity. Analyzing the crystallinity indices, the thermal properties obtained, among other characteristics, it is possible to confirm that there are no significant changes in the properties of the films obtained, which suggests that the development of by-products after the studied dissolution and regeneration process is possible.

Índice

Lista de Figuras	ix
Lista de Gráficos.....	xv
Nomenclatura.....	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Objetivo Geral	2
1.2. Objetivos Específicos	4
1.3. Estrutura do Trabalho.....	4
2.ENQUADRAMENTO TEÓRICO	6
2.1. Caracterização do Setor Têxtil.....	6
2.1.1. Consumos da Fibra de Algodão	8
2.1.2. Sustentabilidade no Setor Têxtil.....	10
2.2. Algodão	12
2.2.1. Caracterização da Celulose.....	15
2.3. Tipos de Desperdícios Têxteis	18
2.4. Tratamento dos Resíduos Têxteis.....	19
2.4.1. Classificação dos Resíduos Têxteis	22
2.4.2. Reciclagem e Reutilização.....	23
2.5. Processos de Reciclagem Têxtil.....	25
2.5.1. Processo Mecânico	25
2.5.1.1. Empresas em Portugal.....	29
2.5.2. Processo Químico.....	30
2.5.3. Combinação de Processos.....	32
2.5.4. Outros Processos de Tratamento	32
2.6. Aplicações das Matérias-Primas Recicladas	33
2.6.1. Principais Dificuldades do Processo de Reciclagem Têxtil	35
2.7. Métodos de Dissolução da Celulose	37
2.7.1 Método do Hidróxido de Sódio, Hidróxido de Sódio / Ureia e Hidróxido de Sódio / Tiourea / Água	38
2.7.2. Método do N-óxido de N- metilmorfolina (NMMO).....	41
2.7.3. Método do Líquido Iónico	42
2.8. Principais Dificuldades da Dissolução da Celulose.....	44
2.9. Viabilidade Financeira da Reciclagem Têxtil	45

3. METODOLOGIAS DE INVESTIGAÇÃO	47
3.1. Materiais e Equipamentos Laboratoriais	47
3.1.1. Resíduos Têxteis Utilizados	47
3.1.2. Reagentes /Consumíveis.....	48
3.1.3. Equipamentos de Laboratório	48
3.2. Procedimento Experimental.....	52
3.3. Métodos de Caracterização.....	57
4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS.....	60
4.3. Resultados da Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier FTIR.....	65
4.3.1. Resultados dos Índices de Cristalinidade	70
4.4. Resultados da Calorimetria Diferencial de Varrimento DSC	72
4.5. Resultados da Termogravimetria TGA	75
5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS.....	80
5.1. Conclusões.....	80
5.2. Desenvolvimentos Futuros	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXOS.....	98
Anexo I – Processos de Regeneração Química de Fibras Sintéticas	98
Anexo II – Descrição do Método de Dissolução da celulose segundo Método do N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO)	99
Anexo III – Descrição do Método do Cupramónio	101
Anexo IV – Descrição do Método do Cloreto de Lítio e N-dimetilcetamida.....	102
Anexo V - Avaliação do Ciclo de Vida Têxtil	105
Anexo VI – Descrição Detalhada dos Ensaios de Dissolução Realizados	106

Lista de Figuras

Figura 1 – Volume de negócios por região	7
Figura 2 - 10 Principais países produtores de algodão por área colhida em percentual atualizado em agosto 2020	8
Figura 3 - 10 Principais países produtores de algodão por área colhida por ano (desde o período 2000/2001 até previsão 2020/2021)	9
Figura 4 - Microestrutura da fibra de algodão em várias escalas (a dimensão da parede celular não está à escala; a direção do alinhamento das microfibrilas não é baseada numa imagem real)	13
Figura 5 - Fibra do algodão no microscópico	14
Figura 6 - Estrutura Química da Celulose.....	15
Figura 7 - Esquema dos potenciais estados das soluções de celulose	17
Figura 8 - Hierarquia de gestão de resíduos.....	21
Figura 9 – Transportador	26
Figura 10 – Abridor	27
Figura 11 - Desfibradora modular ("Cadette") destinada a processar todo o tipo de desperdício (fiações, tricotagem, tecelagem, confeções e não-tecidos) desde 50 kg até 3000 kg/h	28
Figura 12 - Desfibradora ("Jumbo")destinada para produzir fibras regeneradas com todo o tipo de desperdícios têxteis.....	28
Figura 13 - Diagrama de fase tridimensional para a solubilidade da celulose em solução aquosa de NaOH/ureia e temperatura (T), a concentração de NaOH (CNaOH) e concentração de ureia (Cureia)	39
Figura 14- Catiões líquidos iónicos tecnicamente relevantes para o processamento de celulose	42
Figura 15 – Balança analítica Radwag.....	49

Figura 16 – Estufa Heraes	49
Figura 17 – Agitador Mecânico	50
Figura 18 – Agitador Mecânico Orbital IKA	50
Figura 19 – Centrifugadora J.P. Selecta (Centronic BLT).....	51
Figura 20 – Arca frigorífica Zanussi.....	51
Figura 21 – Agitador Magnético IkaMag	51
Figura 22 – Esquema do processo de dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia.....	52
Figura 23 – Amostra da malha branca resíduo do corte malha (E22-1) após centrifugação	56
Figura 24 – Imersão das amostras em azoto líquido.....	57
Figura 25 – Aparelho DSC	58
Figura 26 – Aparelho TGA.....	59
Figura 27– A – Sobrenadante do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E20) colocado num suporte de polipropileno; B - Sobrenadante do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) colocado num suporte de polipropileno; C – Aspeto após 48h do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E20), não houve formação de filme; D - Aspeto após 48h do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21), não houve formação de filme	62
Figura 28 – E – Filmes dos ensaios malha branca resíduo corte malha (E23-2) , malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) e malha branca resíduo corte malha (E21) colocados num suporte de polipropileno; F - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água; G - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona; H – Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha(E23-2) com não solvente água; I - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona; J - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água; L - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona; M – Filme do ensaio de malha vermelha resíduo	

<p> corte malha (E27-6) com não solvente água; N – Filme do ensaio de malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona </p>	64
<p> Figura 29 - O – Após secagem das amostras obtidas nos ensaios malha branca resíduo corte malha (E23-2), malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) e malha branca resíduo corte malha (E21) colocados num suporte de polipropileno (> 48 h)..... </p>	65
<p> Figura 30 – Espectro FTIR da amostra original da malha branca sobreposto ao ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente água </p>	66
<p> Figura 31– Espectro FTIR da amostra original da malha branca sobreposto ao ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona </p>	66
<p> Figura 32 – Espectro FTIR do ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona sobreposta ao ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente água..... </p>	67
<p> Figura 33 – Espectro FTIR da amostra original da malha vermelha sobreposto ao ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água </p>	67
<p> Figura 34 – Espectro FTIR do ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona sobreposta ao da amostra original da malha vermelha..... </p>	68
<p> Figura 35 – Espectro FTIR do ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona sobreposta ao ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente água </p>	68
<p> Figura 36 – Curva DSC da amostra original da malha branca </p>	72
<p> Figura 37 – A - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água; B – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona </p>	72
<p> Figura 38 - C - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água; D – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona..... </p>	73
<p> Figura 39 – E - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água; F – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona..... </p>	73

Figura 40 – G - Curva DSC da celulose regenerada malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água; H – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona	73
Figura 41 – Espectro TGA da amostra original da malha branca	76
Figura 42 – A - Espectro TGA da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água; B – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona .	76
Figura 43 - C –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água; D – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona .	77
Figura 44 - E –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água; F – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona..	77
Figura 45 - G –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água; H – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona .	77
Figura 46 – Processo de Secagem na Estufa.....	108
Figura 47 – A – Amostras dos vários ensaios executados com base na mistura solvente NaOH/tiourea/H ₂ O após centrifugação; B – Pormenor dos ensaios E22-1, E23-2 e E24-3 após centrifugação; C – Pormenor dos ensaios E25-4, E26-5 e E27-6 após centrifugação.....	109

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Exportações e Importações de Têxteis.....	10
Tabela 2 - Composição Química da Fibra de Algodão	14
Tabela 3- Resíduos pré-consumo de empresa têxtil, setor de confecção de malhas	18
Tabela 4- Resíduos pré-consumo de empresa têxtil, setores de tecelagem/tricotagem	19
Tabela 5 - Resíduos da Indústria Têxtil - Código LER	22
Tabela 6 – Vantagens ecológicas das fibras recicladas versus as fibras originais.....	25
Tabela 7 – Aplicações dos resíduos têxteis.....	34
Tabela 8 – Resíduos pré-consumo identificados nos setores de tecelagem e confecção de malha	47
Tabela 9 – Reagentes e outros consumíveis utilizados na realização dos ensaios laboratoriais .	48
Tabela 10 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia	53
Tabela 11 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia	54
Tabela 12 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tiourea	54
Tabela 13– Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tiourea	55
Tabela 14 – Resumo dos resultados dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia.....	60
Tabela 15 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia.....	61

Tabela 16 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia	61
Tabela 17 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia	62
Tabela 18– Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia com formação de filme com a aplicação de não solvente água e acetona	63
Tabela 19 – Relação das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho nas amostras de malha branca resíduo corte malha (E21) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6).....	69
Tabela 20 – Índice de cristalinidade das amostras	71
Tabela 21 – Resumo dos picos das várias amostras tratadas	74
Tabela 22 – Resumo dos dados obtidos nos termogramas	78

Lista de Gráficos

Gráfico 1 - Peso da indústria dos têxteis e vestuário no total das empresas	6
Gráfico 2 - Projeção da população mundial até 2100.....	11

Nomenclatura

ACV – Avaliação do ciclo de vida

APA – Agência Portuguesa do Ambiente

ATR – *Attenuated Total Reflection* (Refletância Total Atenuada)

CI – Índice de Cristalinidade

DSC – Calorimetria Diferencial de Varrimento

DGAE – Direção-Geral das Atividades Económicas

DP – Grau de Polimerização

EPEA – *Environmental Protection Encouragement Agency*

FAS – *Foreign Agriculture Service*

FTIR – Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier

ICAC – *International Cotton Advisory Committee*

ILs – Líquidos Iónicos

INETI – Instituto Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial

ITV – Indústria Têxtil e Vestuário

LER – Lista Europeia de Resíduos

LOI – Índice de Ordem Lateral

MMMMF – *Man-made mineral fiber* (Fibra mineral artificial)

NMR – Espectroscopia por ressonância magnética nuclear

PNG – Plano Nacional de Gestão de Resíduos

RCF – *Refractory ceramic fiber* (Fibra cerâmica refratária)

SIG – Sistema de Informação Geográfica

SVF – *Synthetic vitreous fiber* (Fibra vítrea sintética)

TCI – Índice de Cristalinidade Total

TGA – Análise Termogravimétrica

USDA – *United States Department of Agriculture*

% w/v – g de substância dissolvida/ mL de solução

Símbolos e Compostos Químicos

ABS – Acrilonitrilo Butadieno Estireno

CF₁₁ – Pó de Celulose

(CH₃)₄NF – Fluoreto de Tetrabutiamónio

Cl – Cloro

CO₂ – Dióxido de Carbono

CS₂ – Sulfureto de Carbono

DCM – Diclorometano

DMAc – N – dimetilacetamida

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido (ou Sulfóxido de Dimetilo)

H₂O – Água

H₂O₂ – Peróxido de Hidrogénio

H₂S – Sulfeto de Hidrogénio

K₃PO₄ – Fosfato de Potássio

LiCl – Cloreto de Lítio

NaOH – Hidróxido de Sódio

NMMO – *N-Methylmorpholine N-Oxide* (N-óxido de N-metilmorfolina)

PEG – Polietilenoglicol

PF – Paraformaldeído

PLA - Ácido Poli (ácido láctico)

PVC – Policloreto de Vinilo

SCN – Tiocianato

TEAC – Cloreto de Trietilamónio

1. INTRODUÇÃO

Na ordem do dia estão as alterações climáticas no mundo inteiro que afetam de forma mais ou menos substancial os vários países tendo repercussões já notórias e algumas ainda incalculáveis na nossa vida presente e com certeza no futuro do próprio planeta. Neste sentido torna-se necessário uma aposta urgente na tomada de medidas da indústria em geral nomeadamente na indústria têxtil de modo a reverter rapidamente este ciclo.

A indústria têxtil é uma das indústrias mais antigas e maiores do mundo. Uma das necessidades essenciais das pessoas são alimentos e roupas, por isso a indústria têxtil e de vestuário é parte integrante da forma como a humanidade lida com o aumento populacional. São enormes os desafios enfrentados pela indústria têxtil em relação ao equilíbrio entre um crescimento sustentável e a exigência de soluções globais para manter o nível de desempenho e desenvolvimento visto nos últimos tempos (Shishoo, 2012).

A indústria têxtil representa uma das indústrias mais poluentes em todo o mundo não só em termos dos produtos utilizados nos processos, mas também nos desperdícios que daí advém.

A moda transformou-se num elemento de consumo excessivo, originando a necessidade de mais produtos e, conseqüentemente, uma maior utilização de matéria-prima e um crescente consumo energético causando diversos impactos ambientais negativos. No entanto, a preocupação com a preservação do meio ambiente no processo de desenvolvimento de produtos já faz parte do universo da moda. A consciência dos consumidores tende a aumentar no que diz respeito aos problemas ambientais em consequência do elevado consumismo (Neto, Souza and Scapiello, 2010).

O mercado têxtil é um caso raro de sucesso económico na última década, tendo crescido em torno de 5,5% a cada ano. São 2,4 trilhões de dólares anuais movimentados no mundo todo, o que colocaria a indústria da moda como a 7ª maior economia do planeta se ela fosse um país. Tanto lucro, infelizmente, vem acompanhando por um enorme desperdício de subprodutos têxteis (fios, tecidos, malhas e afins decorrentes dos vários processos produtivos) e altas emissões de carbono (eCycle, 2017).

É necessário repensar o setor para que este não seja, até 2050, responsável por 1/4 das emissões de carbono de todo o planeta. Um estudo realizado pela Ellen Macarthur Foundation traz algumas propostas para que o setor repense, tais como: desenvolver roupas que durem mais tempo e possam ser recicladas, alugadas ou revendidas; eliminar o uso de substâncias tóxicas e fibras plásticas nos tecidos; fazer da durabilidade um conceito mais atraente; melhorar radicalmente a reciclagem através da transformação do design, recolha e reprocessamento do vestuário; fazer uso efetivo dos recursos e matérias-primas renováveis. O estudo defende que o setor têxtil deveria aproximar-se da economia circular, em que o reaproveitamento é um grande valor (Ellen Macarthur Foundation, 2017).

1.1. Objetivo Geral

Toda a linha produtiva deve acompanhar esta etapa de sustentabilidade, tendo em conta que será até mais fácil em termos de recolha, segregação e tratamento, uma vez que um projeto desta natureza teria todo o sentido sendo executado por um conjunto de empresas com o mesmo propósito.

Vários projetos e estudos estão em curso de desenvolvimento para resíduos pré-consumo e pós-consumo nomeadamente para o reaproveitamento das peças confeccionadas usadas no campo de resíduos pós-consumo.

Este trabalho de investigação pretende estudar uma parte destes desperdícios no âmbito dos resíduos pré-consumo nomeadamente da tecelagem e da confeção e o seu reaproveitamento no sentido de favorecer a economia circular e contribuir para uma maior sustentabilidade do setor.

Os desperdícios do produto principal, ou seja, todos os desperdícios decorrentes do processo, como por exemplo cortes de peça numa tecelagem (tirelas), restos do corte numa confeção entre muitos outros, têm uma importância especial, pois podem tornar-se matéria-prima para serem reutilizados em novos produtos com valor acrescentado. Cria-se com isso, um ciclo de materiais de forma a minimizar a eliminação, gerar mais fonte de rendimento e postos de trabalho, ganhando novos mercados com produtos *ecofriendly* (Costa and Soares, 2007).

O desenvolvimento deste trabalho passará inicialmente pelo levantamento e pesquisa bibliográfica com base em teses desenvolvidas, artigos publicados, projetos apresentados em conferências e outros documentos de relevância para o tema a ser tratado.

Pretende-se entre outros analisar mais profundamente processos de fabricação já utilizados nos dias de hoje para tratamento dos desperdícios existentes. Apesar deste trabalho se centrar em subprodutos 100% algodão, poderá ser feita referência a casos referentes a outras fibras no sentido de poder ser útil a informação para o trabalho a desenvolver.

Na prática será efetuado um levantamento dos vários tipos de subprodutos nos setores da Tecelagem e Confeção (setores onde este trabalho se centra) e sua caracterização geral: condições de recolha, sua caracterização e outros pontos relevantes ao trabalho posterior.

Simultaneamente e após a recolha e tratamento da informação, será selecionada a metodologia a utilizar na parte prática, que tem como objetivo o desenvolvimento de um novo produto se aplicável.

A seleção da fibra do algodão, trata-se de uma escolha inevitável tendo em conta que é uma das fibras mais consumidas em todo o mundo e que continua a ser uma escolha natural para os consumidores (Alay, Duran and Korlu, 2016; Pensupa *et al.*, 2017).

A produção de algodão exige o uso de fertilizantes e pesticidas, bem como o uso de maquinaria de cultivo e processos de irrigação que causam emissões. Azoto, fósforo e potássio existentes nos fertilizantes têm tido um impacto na eutrofização. Além disso, o uso de inseticidas contribui significativamente para a ecotoxicidade. O impacto da produção de tecidos de algodão é maior do que outros tipos de fibras, devido à alta quantidade de fertilizantes e agroquímicos utilizados durante a produção agrícola (Pesnel and Perwuelz, 2010; Beton *et al.*, 2014; Alay, Duran and Korlu, 2016).

O consumo de água para a produção de fibra de algodão é 100-500 vezes maior do que a utilizada no fabrico de fibras artificiais de celulose feitas pelo homem. Se incluirmos a água de arrefecimento, o algodão ainda requer cerca de 10 a 20 vezes mais água do que as fibras artificiais de celulose. Quase toda a água (> 99%), usada pelo algodão é para irrigação (Shen and Patel, 2010).

Este trabalho irá centrar-se na reciclagem química do algodão, pois trata-se de uma alternativa a outros métodos já utilizados, como por exemplo a reciclagem mecânica com o objetivo de ajudar na melhoria da sustentabilidade da indústria têxtil.

A pesquisa em termos de reciclagem química do algodão trata-se de uma necessidade de ampliação do propósito da reciclagem de desperdícios e de têxtil-para-têxtil a longo prazo isto tendo em conta os seguintes motivos: a previsão de crescimento da população, a estimativa de escassez de recursos, os impactos ambientais negativos relacionados com o setor têxtil e que a reciclagem mecânica tem ciclos limitados dependendo do acréscimo constante de matéria-prima virgem e que mesmo assim resulta muitas das vezes num material de qualidade inferior (Schuch, 2016).

1.2. Objetivos Específicos

Como objetivo específico pretende-se avaliar o desenvolvimento de novos produtos a partir do reaproveitamento dos subprodutos em 100% algodão.

1.3. Estrutura do Trabalho

A estrutura da dissertação será repartida por 4 capítulos principais: a Introdução, o Enquadramento Teórico, Desenvolvimento do Trabalho Experimental (estudo laboratorial) e Conclusões (incluindo perspetivas futuras). Obviamente estes capítulos serão complementados com a Bibliografia e Anexos. Resumidamente:

1. Introdução - apresenta o enquadramento do tema, especifica os objetivos a alcançar e a metodologia seguida, bem como a estrutura da dissertação;
2. Enquadramento Teórico - inclui todo o levantamento teórico, incluindo conceitos como a sustentabilidade, a reciclagem, a economia circular e gestão dos resíduos da indústria têxtil;
3. Trabalho Experimental - é desenvolvido sob forma de recolha de informação/ materiais numa 1.ª fase e de estudo laboratorial numa 2.ª fase;

4. Conclusões - refere as conclusões compreendidas no final do estudo e apresenta as perspetivas futuras para um maior aprofundamento do trabalho e/ou desenvolvimentos de novos estudos relacionados.

2.ENQUADRAMENTO TEÓRICO

2.1. Caracterização do Setor Têxtil

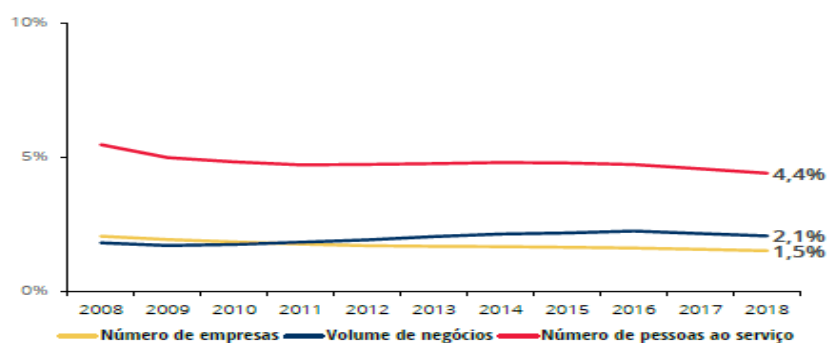
O setor têxtil desde a produção de fibra e todos os processos subsequentes representa uma indústria comum a todos os países da economia global. Sendo um dos setores industriais mais antigos do mundo contribuiu ao longo dos tempos para o desenvolvimento de economias.

A produção têxtil tornou-se uma das primeiras atividades económicas de larga escala que levaram ao processo de industrialização séculos atrás. Tanto como líder quanto como sustentador da atividade económica e industrial, o setor têxtil contribuiu de maneira importante para atender às necessidades dos povos do mundo (Dikerson, 1995).

A indústria têxtil e vestuário abrange atividades diversas, desde a transformação de fibras naturais ou sintéticas, em fios e tecidos, até à produção de uma ampla variedade de produtos, como fios sintéticos de alta tecnologia, roupas de cama, filtros industriais, vestuário entre outros (DGAE, 2018).

Em 2018 em Portugal, pertenciam à indústria dos têxteis e vestuário 6700 empresas que geram um volume de negócios de 8 mil milhões de euros. O número de empresas em atividade no setor diminuiu 0,5% em 2018 (não obstante o crescimento de 0,4% desde 2014). No Gráfico 1 é apresentado o peso da indústria dos têxteis e vestuário relativamente ao total das empresas em Portugal (Lourenço, 2019).

Gráfico 1- Peso da indústria dos têxteis e vestuário no total das empresas (Lourenço, 2019)



A Indústria Têxtil em Portugal está concentrada em três grandes regiões:

- a) A Norte, onde estão situadas as empresas do sector algodoeiro (têxteis-lar, tecidos e malhas à base de algodão, vestuário exterior e interior, cordas e redes), especificamente no Vale do Ave; A Região Norte é das zonas mais industrializadas da Europa, sendo até à bem pouco tempo a 10^a mais industrializada.
- b) Lisboa, empresas de fabricação de fibras sintéticas.
- c) Centro, empresas do sector dos lanifícios (fios, tecidos e malhas à base de lã) e empresas de confeção de vestuário exterior, principalmente na Beira Interior (Sousa, 2009).

A região Norte é o território mais preponderante em 2018, sendo que 9 em cada 10 empresas do setor têxtil tinham a sua sede nesta região. De igual forma cerca de 91% do volume de negócio regista-se no segmento do vestuário (Lourenço, 2019).

É apresentada na Figura 1 a distribuição do volume de negócios da indústria têxtil por região em Portugal, o que nos permite verificar mais claramente a distribuição geográfica e peso de cada uma.

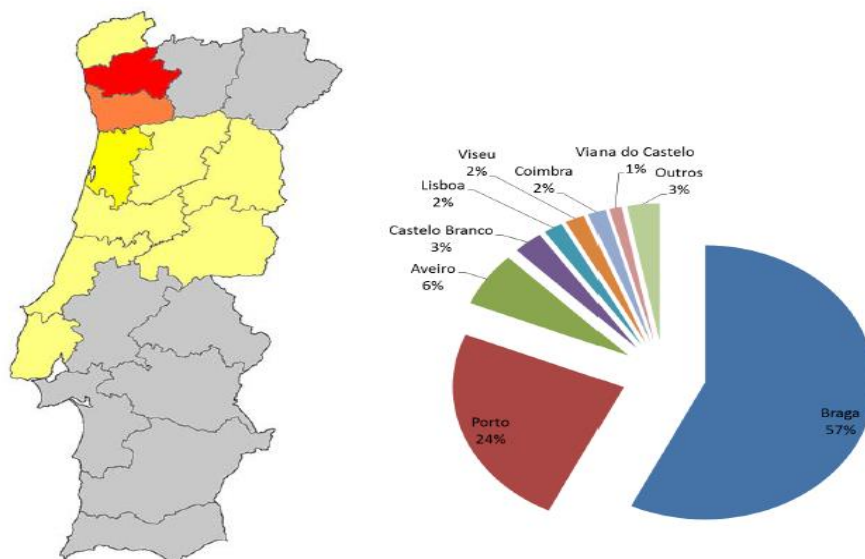


Figura 1 – Volume de negócios por região (Vaz, 2017)

Podemos assim concluir que cerca de 90% das empresas do setor Têxtil e Vestuário estão sediadas na região Norte sendo representadas em especial por microempresas, pequenas e médias

empresas responsáveis por cerca de 77% do volume de negócios do setor (35% no total das empresas) (Lourenço, 2019).

2.1.1. Consumos da Fibra de Algodão

O algodão é uma das principais matérias-primas entre todos os tipos de fibras devido à sua grande participação no mercado têxtil (Alay, Duran and Korlu, 2016; Pensupa *et al.*, 2017) representando a fibra natural mais produzida mundialmente. O consumo global de algodão aumentou 2% para 27,3 Mt durante 2018. A China permaneceu o maior consumidor de algodão em bruto, respondendo por cerca de um terço do uso total da fiação seguido pela Índia. Nos últimos anos, houve um forte crescimento da indústria de fiação e têxtil o que estimulou o processamento de algodão em bruto no Bangladesh, Turquia e Vietname uma tendência que continuou em 2018 (OECD-FAO Agricultural Outlook, 2019). O algodão é responsável por 30% da produção total de fibras em todo o mundo, com mais de 50% do algodão sendo usado para vestuário. No processo desde o algodão ao produto têxtil acabado, muitas etapas são necessárias e um desperdício significativo de algodão é gerado. Normalmente, apenas 30% do algodão pré-consumo é reciclado (Silva and Byrne, 2017). É apresentado nas Figura 2 e 3 os 10 principais produtores de algodão por área colhida em 2020 (valor em agosto de 2020) e o seu histórico desde o período de 2000/2001 respetivamente.

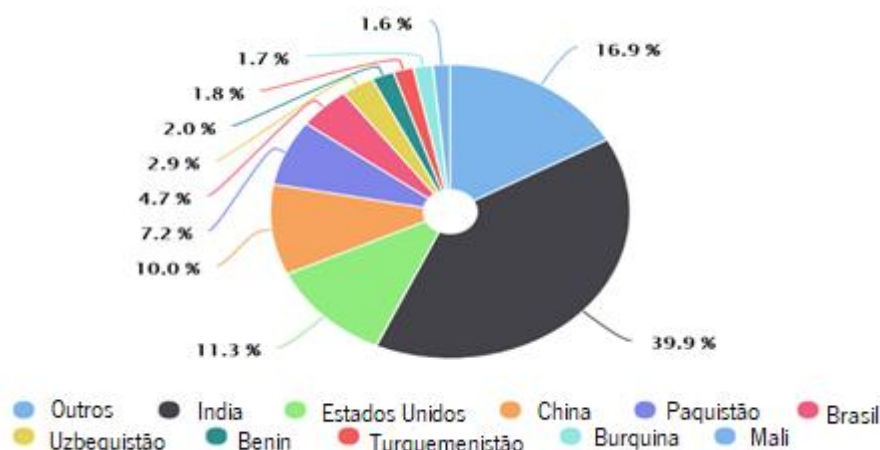


Figura 2 - 10 Principais países produtores de algodão por área colhida em percentual atualizado em agosto 2020 (USDA, 2020)

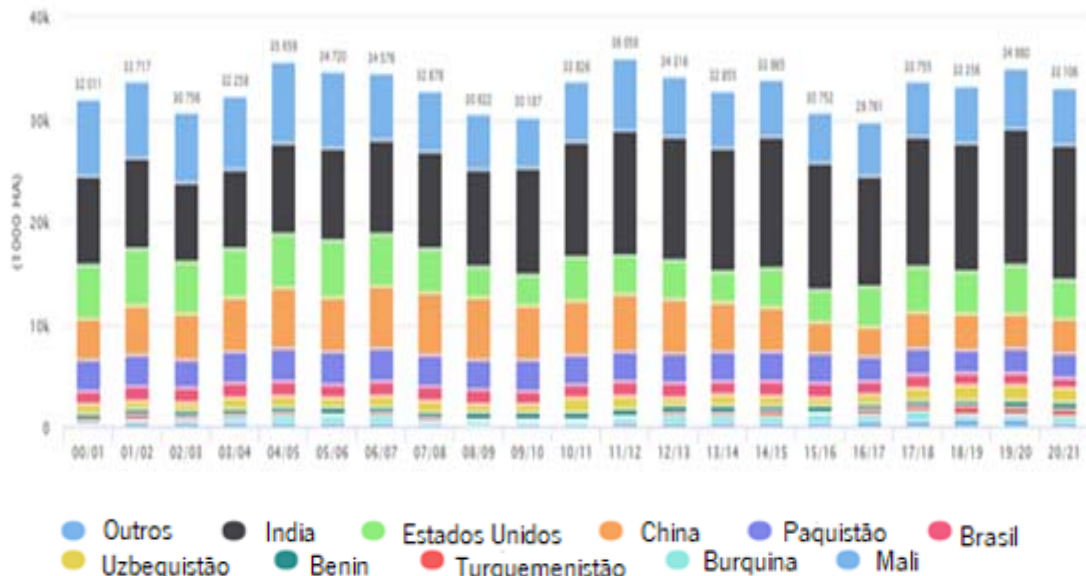


Figura 3 - 10 Principais países produtores de algodão por área colhida por ano (desde o período 2000/2001 até previsão 2020/2021) (USDA, 2020)

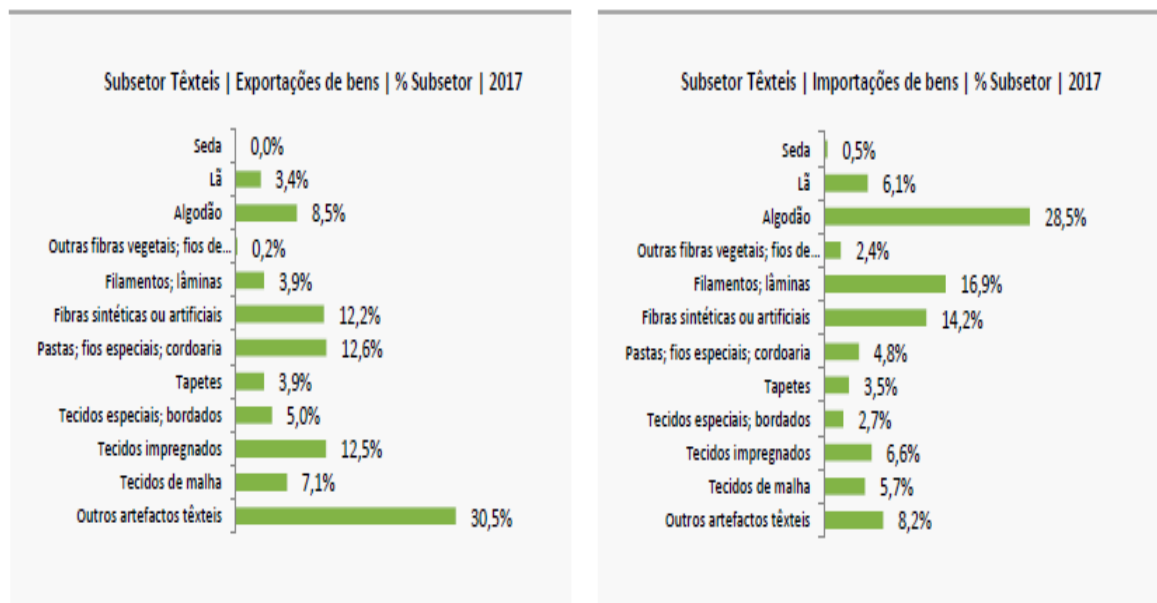
A produção mundial de algodão acompanhou o crescimento populacional, tendo-se duplicado entre 1900 e 1930, duplicado novamente entre 1930 e 1960 e aumentando mais 40% nos últimos 20 anos. A importância comercial do algodão é extremamente elevada, e a sua produção representa para muitos países em vias de desenvolvimento o primeiro passo na indústria têxtil algodoeira e subsequente industrialização (Araujo and Castro, 1987).

O custo da produção de algodão tem vindo a aumentar ao longo do tempo. O custo líquido médio de produção aumentou para US \$ 1,50 por kg de algodão em 2012/13. O custo líquido pressupõe que os agricultores sejam donos da terra, não incluindo o aluguer da terra e que eles vendam a semente de algodão após o descaroçamento. O custo dos fertilizantes aplicados na produção de um quilograma de fibra duplicou desde 2000/01. O controle de ervas daninhas está de igual forma a aumentar e o custo associado no período de 2000/01 a 2012/13 é praticamente o triplo, embora o custo de inseticidas tenha diminuído durante igual período. (ICAC, 2019).

De acordo com estudo efetuado no universo de empresas do setor têxtil nacional, verificou-se que a matéria-prima algodão é a fibra mais utilizada, quer a 100% quer como componente de mistura (Figueiredo *et al.*, 2000).

Na Tabela 1, apresentam-se as exportações e importações de têxteis por tipo de tecido, verificando-se que os “outros artigos têxteis” representam 30% das exportações nacionais, constituindo os tecidos de algodão, a maior percentagem das importações (28,5%) (DGAE, 2018).

Tabela 1 – Exportações e Importações de Têxteis (DGAE, 2018)



2.1.2. Sustentabilidade no Setor Têxtil

Presentemente, a sociedade não aceita que as empresas forneçam apenas qualidade, preço e o cumprimento da legislação. Cada vez mais são valorizadas as empresas que ajudam a minimizar os problemas sociais e ambientais da atualidade (Busch and Ribeiro, 2009; Amaral, 2016).

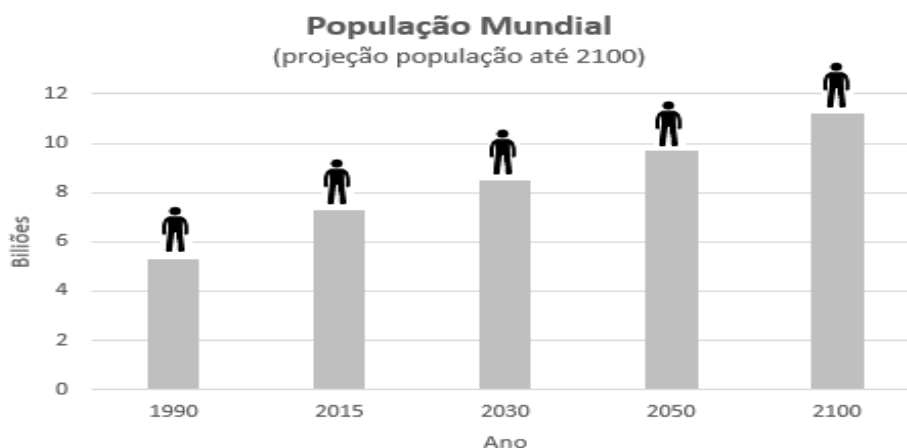
Dividida em diferentes campos de atuação: ambiental, social, económico, político e cultural, a sustentabilidade deve atuar de forma abrangente, procurando uma crescente discussão para a resolução de inúmeros problemas, tais como o desperdício, escassez de recursos, a produção e acumulação de resíduos e as consequências relativas aos acontecimentos extremos associados às mudanças climáticas (Tutia and Mendes, 2015).

A sustentabilidade como tendência de moda, fortalece a ampliação e o *status* de determinado grupo de pessoas que possui o desejo de concretizar nas escolhas pessoais, a manutenção e qualidade de vida do planeta e das gerações futuras (Neto, Souza and Scapiello, 2010).

A sustentabilidade está a ganhar cada vez mais relevância na agenda de um gestor, uma vez que pode contribuir positivamente para o processo de criação de valor da empresa. Os benefícios são numerosos, desde a redução de custos, passando pela gestão de riscos e inovação empresarial, até ao crescimento da receita e do valor da marca. No setor têxtil, várias empresas estão a preparar o caminho para a sustentabilidade por meio de uma série de abordagens diferentes. Resta aos colaboradores desenvolverem um estudo específico no setor têxtil com vista a obter um processo de referência de um sistema de gestão capaz de apoiar os gestores a: i) monitorizar e avaliar os desempenhos ambientais com uma perspetiva dinâmica, proporcionando às empresas as informações adequadas para fundamentar as suas decisões; ii) identificar qual atividade e/ou empresa/setor que precisa ser melhorada ou alterada de forma a reduzir o impacto ambiental, possibilitando uma economia de custos tanto a curto como a longo prazo, desenvolvendo o *business case* para a sustentabilidade; iii) definir estratégias de sustentabilidade e promover o desenvolvimento sustentável de uma empresa; e iv) aumentar a imagem sustentável (Resta *et al.*, 2016).

Segundo dados das Nações Unidas a população mundial pode aumentar 32% até 2050 e 53% até 2100, conforme demonstrado no Gráfico 2, sendo que de acordo com a Global Footprint Network serão necessários dois planetas Terra em 2030 para suportar o padrão de consumo atual da humanidade (Barauna and Razera, 2018), o que nos faz pensar cada vez com maior seriedade e com premência neste tema.

Gráfico 2- Projeção da população mundial até 2100 (Nations, 2015)



*Adaptado pelo autor

A participação das indústrias nas políticas referentes aos resíduos é cada vez mais uma realidade, quer por consciencialização dos empresários, quer por força da pressão da opinião pública cada vez mais atenta a questões do ambiente, quer por imperativos legais. A utilização de estratégias de preservação ambiental tem sido utilizada como operação de marketing de determinadas empresas para ganharem setores de mercado nos países cuja legislação ambiental é muito apertada e exigente (Russo, 2003).

Uma perspetiva muito válida seria a criação de bolsas de resíduos. Existe a grande probabilidade dos resíduos de certas indústrias poderem ser utilizados como matérias-primas para outras e inclusive o aparecimento de novas oportunidades de negócio. A primeira medida seria saber-se quem produz o quê, que quantidades e com que características. Estes dados devidamente sistematizados numa base de dados que alimenta um Sistema de Informação Geográfica (SIG) permitiriam a possibilidade de se estabelecer parcerias entre industriais, bem como estudar prováveis potencialidades de produção de novos bens. Por um lado o produtor teria menor custo na eliminação adequada dos seus resíduos e por outro lado, o recetor teria matéria-prima mais barata (Russo, 2003).

O desenvolvimento e implementação de uma estratégia que incentive a transição de uma economia linear para uma economia circular, baseada num modelo de desenvolvimento sustentável representa uma oportunidade com inúmeros benefícios associados, relacionados com o impacto ambiental através do consumo de matérias primas virgens e ao impacto social do aparecimento de novos empregos, fomentando o crescimento do setor em que for aplicado (Abramovay, 2014; Amaral, 2016).

2.2. Algodão

O algodão é a fibra têxtil mais utilizada sendo este o nome dado a uma fibra capilar de semente da planta *Gossypium* (Adanur, 1995). A sua estrutura tem mais de 90% de celulose com o remanescente constituído por ceras, proteínas, pectinas e minerais. (Dochia *et al.*, 2012).

Nas fibras de algodão os compostos não celulósicos estão principalmente localizados nas camadas externas e no lúmen das fibras (Agawal, 2005; Dochia *et al.*, 2012). A parede primária é composta por menos de 30% de celulose e as cadeias de celulose são relativamente curtas, com DP (grau

de polimerização) entre 2000 e 6000. De acordo com outros autores o DP do algodão e outras fibras vegetais pode variar entre os 800-10000 e as fibras de celulose regeneradas entre os 500-1000 (Gilbert and Kadla, 1998; Klemm *et al.*, 2005; Winkworth-Smith and Foster, 2013; Boy, Narayanan and Kotek, 2017). Os outros 70% da parede primária são compostos de proteínas, aminoácidos, nitrogênio contendo compostos como ceras, substâncias pécicas, ácidos orgânicos, açúcares, sais inorgânicos e uma quantidade muito pequena de pigmentos (Wakelyn, 2006; Palme, 2017).

A estrutura da parede celular primária da fibra de algodão, e particularmente a camada superficial externa (a cutícula), tem uma grande influência nas propriedades, processamento e uso das fibras (Degani, Gepstein and Dosoretz, 2004; Dochia *et al.*, 2012).

Podemos entender melhor esta estrutura observando a Figura 4 nas suas várias escalas.

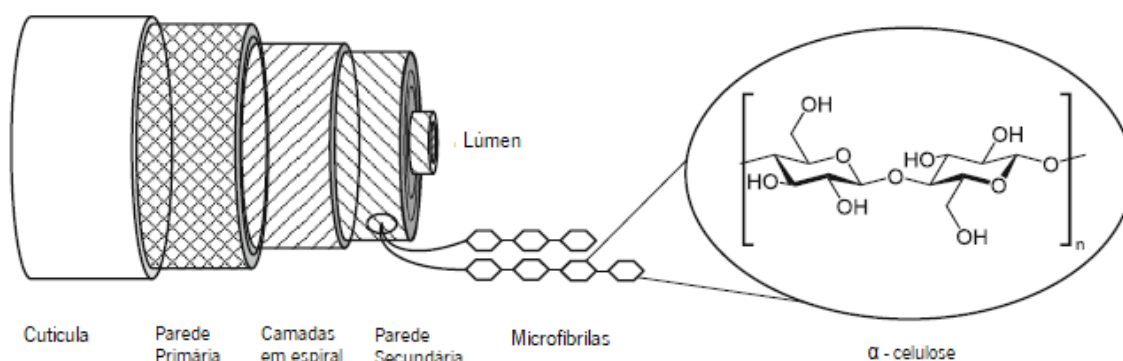


Figura 4 - Microestrutura da fibra de algodão em várias escalas (a dimensão da parede celular não está à escala; a direção do alinhamento das microfibrilas não é baseada numa imagem real) (Gordon and Hsieh, 2007; Pensupa *et al.*, 2017)

Observada num microscópio, uma fibra de algodão parece uma fita torcida ou um tubo retorcido e torcido, conforme Figura 5. A seção transversal de uma fibra de algodão apresenta a forma de um feijão com convoluções (vista da seção longitudinal), cerca de 60 por centímetro o que confere ao algodão uma superfície de fibra irregular e aumenta a fricção interfásica o que permite obter fios, por fiação do algodão (Heikinheimo, 2002; Dochia *et al.*, 2012).

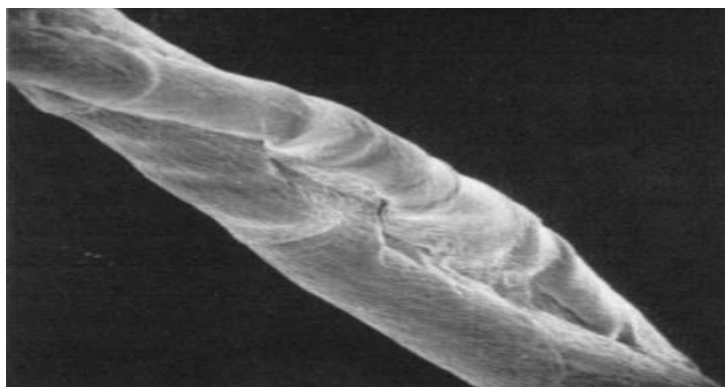


Figura 5 - Fibra do algodão no microscópico (Heikinheimo, 2002; Dochia *et al.*, 2012)

O facto de ter uma base agrícola é a razão da variabilidade do diâmetro (finura), nível de maturidade, comprimento da fibra e a sua uniformidade entre outras características. Devido à sua base técnica e ao *know-how* relativamente ao processamento da fibra, a sua utilização em termos industriais é usualmente menos dispendiosa que outras fibras.

Uma das suas grandes vantagens é a capacidade de mistura com outras fibras, através da qual se consegue propriedades únicas que não seriam possíveis utilizando unicamente o algodão. A falta de elasticidade e de resiliência são apontadas como desvantagens da fibra do algodão (Adanur, 1995), podendo ser adequadas por tratamentos químicos. As propriedades mecânicas do algodão têm sido atribuídas à sua estrutura altamente fibrilar e cristalina (Dochia *et al.*, 2012). Na tabela 2 é descrita a composição química da fibra de algodão de acordo com os componentes que a constituem.

Tabela 2 - Composição Química da Fibra de Algodão (Kanchagar, 2003; Dochia et al., 2012)

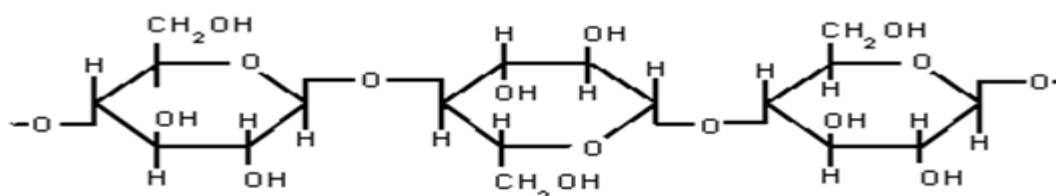
Constituintes	Percentagem (base seca) (%)		
	Típico	Baixa	Alta
Celulose	94,0	88,0	96,0
Proteína	1,3	1,1	1,9
Substâncias Pécicas	0,9	0,7	1,2
Cinzas	1,2	0,7	1,6
Ceras	0,6	0,4	1,0
Málico, cítrico e outros ácidos orgânicos	0,8		1,0
Total açúcares	0,3		
Pigmentos	vestígios		
Outros	0,9		

O algodão sendo uma fibra natural é biodegradável (assim como a juta, lã, seda e alguns polímeros sintéticos, como o PLA, produzido a partir de fontes renováveis, como amido de milho ou cana-de-açúcar).

2.2.1. Caracterização da Celulose

A celulose é o biopolímero mais abundante e o maior recurso renovável do mundo. A celulose pode ser obtida a partir de subprodutos de produtos agrícolas como por exemplo casca de milho, palha de arroz, palha de trigo e bagaço de cana. Estes recursos contêm celulose, sendo um exemplo algumas espécies de madeira com 40 a 50% de celulose, 10 a 30% de hemicelulose e 20 a 30% de lignina. A espécie mais rica em celulose é sem dúvida o algodão contendo quase 100% de celulose (Heinze *et al.*, 2008; Su, 2012).

A celulose é um composto orgânico do grupo dos polissacarídeos, contém seis átomos de carbono, dez átomos de hidrogênio e cinco de oxigênio (A.J. Hall, 1975). A estrutura da celulose é representada principalmente por uma cadeia linear com ligações β (1 \rightarrow 4) entre monómeros de D-glucose, conforme podemos observar na Figura 6, $(C_6H_{10}O_5)_n$, sendo n de 100000 a 150000, dependente da fonte da matéria-prima. São as ligações de hidrogênio intra e intermoleculares, entre grupos hidroxilo e oxigênio do anel adjacente ou moléculas adjacentes, que originam a forte interação entre as moléculas de celulose. Isto faz da celulose uma estrutura linear contendo o empilhamento de várias cadeias de celulose, originando a formação de fibras. Este tipo de estrutura faz da celulose um biopolímero muito estável (Moon *et al.*, 2011; Su, 2012).



Celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$

Figura 6 - Estrutura Química da Celulose (<http://old.agracadaquimica.com.br/imagens/artigos/Celulose.png>)

A celulose é comumente dividida em quatro tipos de polimorfos de celulose cristalina (I, II, III, IV). Celulose I é constituída por cadeias de glucose dispostas paralelamente e tem dois polimorfos diferentes que formam amostras nativas, uma estrutura triclinica ($I\alpha$) e uma estrutura monoclinica ($I\beta$). Embora o $I\alpha$ e o $I\beta$ tenham o mesmo esqueleto, ocorrem diferentes padrões da ligação do hidrogénio. Eles podem coexistir com diferentes proporções percentuais na celulose I de acordo com as várias fontes de celulose. $I\alpha$ é metaestável e mais reativa do que $I\beta$, e, portanto, $I\alpha$ pode ser convertido em $I\beta$ em solução alcalina ao utilizar tratamentos hidrotérmicos a 260°C (altas temperaturas) em solventes adequados sob atmosfera de hélio (Debzi *et al.*, 1991; Horikawa and Sugiyama, 2009; Su, 2012). De acordo com estudos, concluiu-se que $I\alpha$ e $I\beta$ têm diferentes planos dimensionais e diferentes geometrias e com base nestes resultados pode-se especular que a ligação de hidrogénio de $I\alpha$ é mais fraca do que a de $I\beta$. Assim, $I\alpha$ pode degradar-se termicamente a temperaturas mais baixas e tem uma estabilidade mais baixa (Nishiyama *et al.*, 2003; Watanabe, Morita and Ozaki, 2007; Su, 2012).

A celulose II apresenta uma estrutura em que as cadeias de glucose estão dispostas anti-paralelamente e pode ser obtida a partir da celulose I, quando submetida a um tratamento com líquidos iónicos e outros solventes. De um modo geral, a celulose II é formada durante o processo de regeneração por líquidos iónicos, também obtida após o tratamento com hidróxido de sódio aquoso (Klemm *et al.*, 2005; Su, 2012). Através do tratamento de amónia aquosa de celulose I ou II ainda pode ser obtido outro polimorfo de celulose: celulose III. As suas ligações de hidrogénio intra e intermoleculares são similares à celulose II, mas as cadeias moleculares de glucose mantem-se paralelas como na celulose I (Gardiner and Sarko, 1985; Su, 2012).

Nas células em crescimento, a celulose é sintetizada pela condensação de moléculas de glucose em complexos enzimáticos, cada um dos quais gera 30 moléculas de celulose. Estes naturalmente estão na mesma direção e cristalizam em longas microfibrilas, que são cerca de 7 nm em largura. Neste sentido, a celulose natural pode ser considerada virtualmente 100% cristalina. A evidência, por absorção de humidade, densidade, difração de raios-X e outras técnicas, de que o algodão é cerca de 2/3 cristalino pode ser explicado pelo empacotamento direto das microfibrilas, que normalmente são separadas pela água absorvida. A difração de raio-X de fibras de algodão dão valores de cristalinidade de 92,6 a 94,7 (Timpa *et al.*, 1994; Gordon and Hsieh, 2007).

A celulose é difícil de dissolver. É insolúvel em água e em solventes orgânicos comuns, mas solúvel em algumas classes de solventes. A celulose é uma molécula bastante polar, com vários grupos de hidroxilo ($-OH$). Estudos apontam que a insolubilidade da celulose é devida a esta propriedade de formar ligações, intra e intermoleculares, de hidrogénio sendo que alguns autores ainda acrescentam a cristalinidade da celulose como sendo uma propriedade que contribui para a baixa solubilidade (Lindman, Karlström and Stigsson, 2010; Palme, 2017).

Na Figura 7 são mostrados esquemas representativos dos diversos potenciais estados das soluções de celulose.

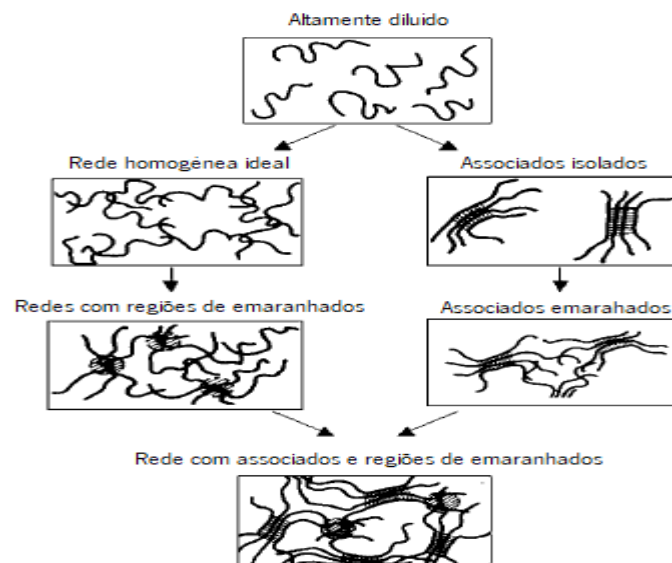


Figura 7 - Esquema dos potenciais estados das soluções de celulose (Klemm *et al.*, 2005)

A sua estrutura molecular confere características como uma hidrofiliidade significativa e resultante energia superficial, quiralidade, biodegradabilidade, estabilidade térmica relativa e versatilidade química relacionada com os grupos hidroxilo reativos (Lucia and Ayoub, 2017).

A celulose, como o polímero natural mais abundante na terra, ganhou popularidade crescente devido à hipótese de se transformar numa energia renovável e com baixa densidade, biodegradabilidade, alta transparência ótica, alta resistência mecânica e com um excelente desempenho de formação de filmes (Fraschini, Chauve and Bouchard, 2017; Tian *et al.*, 2017; Wu and Cheng, 2017; Y. Yang *et al.*, 2017; Cheng *et al.*, 2019). Todas essas características apresentam grande potencial nas áreas de embalagem de alimentos, têxteis, dispositivos médicos,

eletrónicos e proteção contra incêndio (Schnepp, 2013; Carosio *et al.*, 2015, 2016; Cheng *et al.*, 2019).

2.3. Tipos de Desperdícios Têxteis

Os desperdícios têxteis podem ser classificados como resíduos pré-consumo e pós-consumo.

Os resíduos pré-consumo ocorrem em qualquer ponto da linha de produção de produtos têxteis e de vestuário, e os resíduos pós-consumo de produtos têxteis são descartados quando se tornam obsoletos e inúteis (Wang *et al.*, 2005).

Os resíduos pré-consumo consistem em materiais de subprodutos das indústrias têxtil, de fibra e de algodão, 75% destes resíduos são desviados do aterro e reciclados (Chen and Burns, 2006; Rengel, 2017), sendo reaproveitados para as indústrias automóvel, aeronáutica, construção civil, móveis, colchões, fios grossos, artigos de decoração, papel, vestuário e outras indústrias (Wang, 2006).

Resíduos pós-consumo são produtos fibrosos que são deitados fora após a sua vida útil, definidos como qualquer tipo de artigo de vestuário ou doméstico que o consumidor não precise mais e decida desfazer-se do mesmo (Wang, 2006). O volume de resíduos pós-consumo é muito alto e apresenta-se em valores comparáveis à taxa de consumo de fibras (Wang, 2010).

Neste estudo vamos abordar apenas os resíduos pré-consumo, apresentando nas Tabelas 3 e 4 os valores obtidos numa empresa têxtil englobando o setor confecção de malhas e de tecelagem/tricotagem.

Tabela 3- Resíduos pré-consumo de empresa têxtil, setor de confecção de malhas *

Resíduos pré-consumo Setor Confecção

Ano	Código LER	Designação do Resíduo	Quantidade (Kg)	Proveito (€)	Custo (€)
2017	040222	Fibras Têxteis Processadas	8092	n.a.	n.a.
2018	040222	Fibras Têxteis Processadas	11602	n.a.	n.a.
2019	040222	Fibras Têxteis Processadas	6660	n.a.	n.a.

*Adaptado pelo autor

Em termos de confeção não foi possível apurar relação de proveitos/custos envolvidos. No que diz respeito às quantidades (kg) de desperdícios, estas estão proporcionais aos valores totais de matérias-primas utilizadas para a produção, sendo que no ano de 2019 houve uma queda significativa relativamente a períodos homólogos.

Tabela 4- Resíduos pré-consumo de empresa têxtil, setores de tecelagem/tricotagem *

Resíduos pré-consumo Setores de Tecelagem/Tricotagem

Ano	Código LER	Designação do Resíduo	Quantidade (Kg)	Proveito (€)	Custo (€)
2017	040222	Fibras Têxteis Processadas	35080	n.a.	973,2
2018	040222	Fibras Têxteis Processadas	37840	n.a.	579
2019	040222	Fibras Têxteis Processadas	30950	343	n.a.

*Adaptado pelo autor

Nestes setores já foi possível o apuramento de alguns proveitos/custos, sendo maioritariamente custos envolvidos na disponibilização dos desperdícios, o que na prática não se traduz num incentivo às empresas para procederem a esta separação e tratamento. No que diz respeito às quantidades (kg) de desperdícios, estas estão proporcionais aos valores totais de matérias-primas utilizadas para a produção, sendo que no ano de 2019 houve uma queda com algum significado relativamente a períodos homólogos.

2.4. Tratamento dos Resíduos Têxteis

A definição de resíduo foi estabelecida no Decreto-lei n.º 178/2006 de 5 de setembro¹ que aprovou o regime geral de gestão de resíduos (Ferrão *et al.*, 2011). Resíduo é qualquer substância ou objeto de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer. O conceito de Resíduo Industrial é descrito no mesmo como sendo o resíduo gerado em processos produtivos industriais, bem como o que resulte das atividades de produção e distribuição de eletricidade, gás e água (Ministério do Ambiente, 2006).

¹ Alterado pela Lei n.º 64-A/2008 de 31 de dezembro, pelo Decreto-lei n.º 183/2009 de 10 de agosto e pelo Decreto-lei n.º 73/2011 de 17 de junho

O conceito de resíduo foi posteriormente revisto no Decreto-lei n.º 73/2011 de 17 de junho, como sendo qualquer operação de valorização, incluindo o reprocessamento de materiais orgânicos, através da qual os materiais constituintes dos resíduos são novamente transformados em produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins mas que não inclui a valorização energética nem o reprocessamento em materiais que devam ser utilizados como combustível ou em operações de enchimento (Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2011) o que veio a demonstrar a evolução do conceito de resíduo e a crescente importância da reciclagem e reutilização de materiais passíveis de serem potenciais matérias-primas.

A Diretiva Quadro n.º 2008/98/CE descreve o conceito de subproduto como sendo uma substância ou objeto resultante de um processo de produção cujo principal objetivo não seja a produção desse item e que cumpra as seguintes condições: existir a certeza de uma posterior utilização, a possibilidade de poder ser utilizado diretamente sem qualquer outro processamento que não seja o da prática industrial normal, a possibilidade de ser produzido como parte integrante de um processo de produção e que a sua posterior utilização satisfaça todos os requisitos ambientais e de saúde humana (Europeu, 2008).

O plano nacional de gestão de resíduos estabelece as orientações estratégicas de âmbito nacional da política de gestão de resíduos e as regras orientadoras da disciplina a definir pelos planos específicos de gestão de resíduos, bem como a constituição de uma rede integrada e adequada de instalações de valorização e eliminação de todo o tipo de resíduos, tendo em conta as melhores tecnologias disponíveis com custos economicamente sustentáveis, como exemplo da hierarquia de gestão de resíduos patente na Figura 8. Tem um prazo máximo de vigência de sete anos e é aprovado por resolução do Conselho de Ministros, sob proposta do membro do Governo responsável pela área do ambiente e após audição da Associação Nacional de Municípios Portugueses (Ministério do Ambiente, 2006).



Figura 8 - Hierarquia de gestão de resíduos (Ferrão et al., 2011)

O Governo considera prioritário reforçar a prevenção da produção de resíduos e fomentar a sua reutilização e reciclagem com vista a prolongar o seu uso na economia antes de os devolver em condições adequadas ao meio ambiente (Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2011).

Os modelos de gestão de resíduos existentes estão deste modo organizados assumindo duas abordagens distintas:

Por origem de resíduo (resíduo sectorial, tipologia principal), em que considera o conceito dos resíduos produzidos num dado tipo de atividade económica. Por exemplo, os resíduos industriais são os resíduos produzidos pelas atividades com CAE industrial (indústria extrativa, transformadora e restauração) e pelos resíduos resultantes da produção e distribuição de eletricidade, gás e água.

Por produto (fluxo específico de resíduos e outros resíduos), em que se englobam os resíduos provenientes dos mesmos tipos de produtos em fim de vida, independentemente da origem. Deste modo, as tipologias consideradas segundo esta abordagem são os Resíduos de Embalagens, os Óleos Minerais Usados, os Resíduos de Pilhas e Acumuladores, os Pneus Usados, os Resíduos de Equipamentos Elétricos e Eletrónicos e os Veículos em Fim de Vida, bem como os fluxos de resíduos assentes na responsabilidade do produtor do resíduo, tais como os Resíduos de

Construção e Demolição, os óleos alimentares usados e os Resíduos Biodegradáveis (Ferrão *et al.*, 2011).

Em Portugal, em 2000, os resíduos de fibras foram avaliados em cerca de 80730 t/ano (Figueiredo *et al.*, 2000).

Os resíduos têxteis podem ser usados na geração de vapor para determinados processos de produção. Fibras curtas e trituradas podem ser incorporadas num produto de combustível peletizado para utilizadores industriais de combustível.

Os aterros sanitários devem ser a última alternativa num sistema integrado de gestão de resíduos após redução na fonte, reciclagem e incineração (Adanur, 1995).

2.4.1. Classificação dos Resíduos Têxteis

A classificação dos resíduos, é efetuada através da Lista Europeia de Resíduos (LER) publicada na Decisão 2014/955/UE (anexo I da Portaria n.º 209/2004 de 3 de Março entretanto revogada) e das classes i) a xvi) enumeradas no Decreto-Lei n.º 178/2006 (Ferrão *et al.*, 2011). Na Tabela 5 é apresentado o código dos resíduos da indústria têxtil.

Tabela 5 - Resíduos da Indústria Têxtil - Código LER (NetRESÍDUOS, 2019)

0402 RESÍDUOS DA INDÚSTRIA TÊXTIL

040209	RESÍDUOS DE MATERIAIS COMPÓSITOS (TÊXTEIS IMPREGNADOS, ELASTÓMEROS, PLASTÓMEROS)
040210	MATÉRIA ORGÂNICA DE PRODUTOS NATURAIS (POR EXEMPLO, GORDURA, CERA)
040214	RESÍDUOS DOS ACABAMENTOS, CONTENDO SOLVENTES ORGÂNICOS
040215	RESÍDUOS DOS ACABAMENTOS NÃO ABRANGIDOS EM 040214
040216	CORANTES E PIGMENTOS CONTENDO SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS
040217	CORANTES E PIGMENTOS NÃO ABRANGIDOS EM 040216
040219	LAMAS DO TRATAMENTO LOCAL DE EFLUENTES CONTENDO SUBSTÂNCIAS PERIGOSAS
040220	LAMAS DO TRATAMENTO LOCAL DE EFLUENTES NÃO ABRANGIDAS EM 040219
040221	RESÍDUOS DE FIBRAS TÊXTEIS NÃO PROCESSADAS
040222	RESÍDUOS DE FIBRAS TÊXTEIS PROCESSADAS
040299	OUTROS RESÍDUOS NÃO ANTERIORMENTE ESPECIFICADOS

Os resíduos objeto deste trabalho são resíduos originários das operações de tecelagem e da confeção. Na operação da tecelagem destacamos os seguintes resíduos: excedentes de

urdissagem, inícios de tear entre outros. Na operação da confecção os excedentes da operação de corte são os que têm maior representatividade, sendo que este pode ser feito manualmente ou pelo sistema de modelagem (neste caso proporciona usualmente o melhor aproveitamento da malha/tecido). Os tamanhos, formas e volumes dos retalhos variam de acordo com o formato dos moldes e das larguras dos rolos de malhas/tecidos (Pizyblski and Gossa, 2012).

2.4.2. Reciclagem e Reutilização

A indústria têxtil e do vestuário cria grandes quantidades de resíduos não perigosos e perigosos que são gerados em todas as fases do processo de fabricação dos artigos (Gam and Banning, 2011; Zonatti *et al.*, 2014). Como exemplos dos resíduos pré-consumo temos os desperdícios nas várias operações de tecelagem (urdissagem, encolagem, remetagem, tecelagem) nomeadamente desperdício no encarreamento da engomadeira² e ourelas falsas no tear entre outros.

A reciclagem é a abordagem mais viável após a redução de desperdícios sólidos na origem e durante o processo. O objetivo principal da reciclagem é o reprocessamento de fibras e têxteis de forma que possam ser recicladas para os produtos originais e/ou em outros produtos finais de utilidade. Pode-se afirmar que a colocação de desperdício no sistema original é de grande valor económico (Adanur, 1995).

Reciclagem pode ser definida como o reprocessamento de resíduos com vista à recuperação e ou regeneração das suas matérias constituintes em novos produtos a afetar ao fim original ou a fim distinto de acordo com o Regime Geral de Gestão de Resíduos (Ministério do Ambiente, 2006).

A reciclagem de resíduos têxteis, que envolve um processo para converter os resíduos em produtos, é uma estratégia sustentável de gestão de resíduos para conservar recursos (Jeihanipour, 2011).

Usualmente as tecnologias de reciclagem são divididas em abordagens primária, secundária, terciária e quaternária. Abordagens primárias envolvem reciclagem de desperdício industrial (reciclagem de um produto para a sua forma original). A reciclagem secundária envolve o

² Encarreamento da teia – primeiros metros de teia colocados na engomadeira e que não estão perfeitamente engomados, têm resíduos de goma devido a passarem na máquina para encarrear a teia.

processamento mecânico de um produto pós-consumo (reciclagem de desperdício para um novo produto que pode eventualmente ter propriedades físicas, mecânicas e/ou químicas com *performance* inferior ao produto original). A reciclagem terciária envolve processos como a pirólise e a hidrólise, que convertem os resíduos plásticos em substâncias químicas básicas, monómeros ou combustíveis. A reciclagem quaternária refere-se à queima do resíduo sólido e ao aproveitamento do calor gerado (incineração de desperdícios sólidos para gerar calor). Todas estas quatro abordagens podem ser aplicadas na reciclagem de fibras (Wang, 2010; Jeihanipour, 2011; Muthu *et al.*, 2012).

Reciclagem primária ou reciclagem química, também chamada de reciclagem "fechada", é adequada para fibras sintéticas como poliéster e *nylon*. Este método inclui duas etapas. O primeiro passo é decompor as cadeias poliméricas em monómeros, recuperando as matérias-primas usadas para produzir o polímero. O segundo passo é a repolimerização dos monómeros, adquirindo assim um produto com uma qualidade equivalente à do polímero virgem (Huang, 1995; Wang, 2010; Jeihanipour, 2011).

A reciclagem secundária inclui diferentes métodos para converter os resíduos num novo produto e que serão perscrutados nos pontos seguintes.

A reciclagem terciária, incluindo processos como pirólise, gaseificação e hidrólise, tem sido menos investigada para a reciclagem de resíduos têxteis. A pirólise é um método em que as fibras têxteis são aquecidas e convertidas em moléculas menores a alta temperatura, 400-600 ° C, na ausência de oxigénio. Alguns destes produtos de pirólise podem ser usados como combustíveis. O tipo e a quantidade dos combustíveis gerados dependem da composição dos têxteis (Asenjo and Andrews, 2008; Jeihanipour, 2011).

A reciclagem quaternária, ou seja, a incineração direta, é uma prática comum para usar o conteúdo energético dos resíduos sólidos na maioria dos países europeus. No entanto, é difícil incinerar os resíduos de têxteis; os pedaços de tecido são muito compridos e podem causar um incêndio fora do incinerador. Outras questões também precisam ser abordadas em relação à incineração, por exemplo melhorar a eficiência e reduzir os produtos finais nocivos, cinzas e gases nocivos. A incineração pode, no entanto, ser uma opção para os resíduos, difíceis de converter noutros materiais de valor acrescentado, utilizando abordagens de reciclagem viáveis (Wang, 2010; Jeihanipour, 2011).

Existem muitas razões convincentes para a reciclagem de produtos dos processos têxteis. Entre elas constam a conservação de recursos, a redução da necessidade de aterros sanitários, o pagamento às empresas associadas, e o fornecimento de matérias-primas a um custo mais baixo para outras aplicações (Wang, 2006).

As vantagens ecológicas gerais das fibras recicladas versus as fibras virgens podem ser resumidas conforme explicitado na Tabela 6 (Rengel, 2017; Textile Exchange, 2020):

Tabela 6 – Vantagens ecológicas das fibras recicladas versus as fibras originais (Rengel, 2017)

Áreas	Algodão Reciclado
Água	Baixo uso de água no processo de reciclagem e baixo impacto em comparação com o algodão cultivado
Químicos	São usados menos produtos químicos do que no algodão convencional pois a reciclagem não inclui nenhuma operação agrícola
Energia	Os requisitos energéticos são quase 20% menores para o algodão reciclado do que para o algodão convencional
Emissões de CO₂	Substituindo a necessidade de cultivo e evitando o uso de agroquímicos sintéticos, as emissões são minimizadas

*Adaptado pelo autor

2.5. Processos de Reciclagem Têxtil

No início da era industrial os resíduos têxteis eram reciclados através de grupos da sociedade organizados que tinham como tarefa a recolha destes dos aterros. Mais recentemente, empresários recolhiam nas fábricas têxteis os resíduos para reciclar. Naquela época, existiam dois mercados para os resíduos têxteis: o fabrico de papel a partir do algodão e as fábricas de têxteis que produziam algumas roupas a partir de um material reprocessado de restos de lã, previamente limpos, refiados e novamente tecidos (Divita and Dillard, 1999).

2.5.1. Processo Mecânico

O processo de reciclagem têxtil mais utilizado é processo mecânico, denominado desfibração. Neste processo são utilizados retalhos e sobras de tecidos de diferentes composições. A mistura

de retalhos é definida de acordo com a capacidade da máquina utilizada e do produto final desejado (Wang, 2006; Amaral, 2016).

Até hoje, o desperdício de algodão é reciclado tipicamente por um processo mecânico, o algodão reciclado é geralmente de baixa qualidade quando comparado ao algodão virgem. Devido a estas características apenas uma pequena fração de algodão reciclado é utilizada e é frequentemente misturada com algodão virgem (Gordon and Hsieh, 2007; Halimi, Hassen and Sakli, 2008; De Silva and Byrne, 2017), de forma a garantir um produto de melhor qualidade.

O processo mecânico (processo de rasgo) consiste em várias operações e pode ser aplicado em materiais de composição 100% algodão e misturas por exemplo de algodão/poliéster, desde fibras, desperdícios têxteis e artigos pós-consumo (após remoção manual dos componentes não fibrosos existentes) e outros. As Figuras 9,10,11 e 12 apresentadas dizem respeito a processos utilizados nos desperdícios de pré-consumo. Esta operação envolve as seguintes fases:

- i. Classificação do material de entrada com a separação por composição e cor (Zonatti *et al.*, 2014).
- ii. Recolha de misturas com o objetivo de garantir uma consistência do produto (no caso de fibras/fios).
- iii. Preparar a mistura para alimentar o transportador (no caso de fibras/fios).
- iv. Misturar o material enquanto se alimenta o transportador (no caso de fibras/fios).
- v. Retirar lixo (outros desperdícios) enquanto se alimenta o transportador.



Figura 9 – Transportador (Etex, 2019)

- vi. Corte do material num tamanho regular/manuseável, normalmente 2 x 6 polegadas (5 x 15 cm aproximadamente) – normalmente são utilizadas máquinas para corte do tecido em tiras ou guilhotinas automáticas. O tecido, vestuário, fios ou resíduos são processados em pequenos pedaços por corte, entre a lâmina de corte rotativa e a lâmina fixa, para facilitar o processo de destruição (Bento, 2013). Estas máquinas normalmente possuem detetores de metais (Amaral, 2016).
- vii. Abridor de modo a uniformizar ao máximo as fibras. É utilizado um cilindro, (tambor ou rolo) com pinos maiores para abrir o tecido e separar as fibras que o compõem (Bento, 2013).



Figura 10 – Abridor (Etex, 2019)

- viii. Desfibradora, composta por um conjunto de cilindros que rodam a uma velocidade maior que o cilindro da máquina anterior, que corta, rasga e desfia os resíduos (Moreira *et al.*, 2008). Têm na sua superfície pinos cada vez menos espaçados e menores para vir a obter no final da linha de produção uma fibra processada cada vez mais suave (Bento, 2013). A desfibradora pode ser composta por 2, 4, 6 ou 8 campos. Quanto maior o número de campos maior a qualidade do desfibramento. Cada campo contém um rolo de diâmetro variável com inúmeras agulhas na sua superfície (Amaral, 2016; Laroche, 2019). Em muitos casos, após a desfibragem mecânica, a massa de fibra pode ser encaminhada diretamente para a produção de fios e não-tecidos (Amaral, 2016; Laroche, 2019).



Figura 11 - Desfibradora modular ("Cadette") destinada a processar todo o tipo de desperdício (fiações, tricotagem, tecelagem, confeções e não-tecidos) desde 50 kg até 3000 kg/h (Laroche, 2019)



Figura 12 - Desfibradora ("Jumbo")destinada para produzir fibras regeneradas com todo o tipo de desperdícios têxteis (Laroche, 2019)

- ix. Enfardar, o produto final (constituição de fardos) numa prensa hidráulica, e expedida para ser fiada novamente, por exemplo, ou para ser utilizada para outros fins (Zonatti *et al.*, 2014).

Dependendo do produto final desejado e da matéria-prima utilizada, pode ser transformado em mantas para revestimentos, geotêxteis, enchimentos ou pode constituir-se como matéria-prima para se iniciar novamente o processo de fiação (Wang, 2006; Amaral, 2016).

Atualmente encontram-se pequenas instalações em fiações com uma taxa de produção até 100 kg/h, dependendo da qualidade do material processado sendo as fiações open-end as principais

consumidoras. Instalações maiores têm uma taxa de produção até 700 kg/h e são caracterizadas por uma seção de pré-limpeza central e limpadores individuais dispostos em paralelo ou em série de acordo com uma taxa de produção requerida. Portanto, a reciclagem de resíduos de fibras não é apenas desejável do ponto de vista ambiental, mas também economicamente atraente (Leifeld, 1996).

2.5.1.1. Empresas em Portugal

Em Portugal existem algumas empresas cuja atividade é a reciclagem de resíduos têxteis mais precisamente resíduos de pré-consumo, como por exemplo:

a) Recutex

A Recutex tem 3 linhas de produção para processamento de resíduos. Está equipada com máquinas para cortar tecido, 3 máquinas de 6 cilindros para reciclagem e 3 embaladoras. Adquiriu recentemente uma máquina para fazer toalhetes com cheiro (não-tecidos) destinado a bebé ou restaurantes, com um custo de cerca de 22 M€ com um output de 16 t/dia. A produção da Recutex está fundamentalmente virada para o algodão e para os resíduos industriais provenientes da ITV. Alguma matéria reciclada é exportada diretamente ou através de intermediários para países asiáticos. Uma grande percentagem da sua produção é dirigida para a FIAVIT, empresa do mesmo grupo que se dedica à fiação de fio sobretudo de algodão.

Os resíduos reciclados são vendidos entre 0,17-0,20 €/kg. Quanto a dados estatísticos sobre matéria reciclada, esta varia com a procura de mercado externo e com a quantidade que é necessária para a produção própria na indústria de fiação-FIAVIT. A Recutex recebe cerca de 600 t/mês de resíduos industriais internos, e pela via da importação cerca de 6.000 t/mês (Bento, 2013).

b) Sasia

Presentemente tem 5 grupos de desfibradoras (esfarrapadoras) – LAROCHE. Com uma capacidade produtiva mensal de 1.000 t e diária de 50 t. Só trabalha com resíduos têxteis provenientes da ITV.

Os resíduos são comprados em fardos selecionados, na sua maioria importados, por cores e por tipo (algodão ou com misturas de fibras). O valor dos resíduos têxteis pode variar entre 0,02-0,04 €/kg. O produto mesclado acabado pode ter um valor a partir de 0,12 €/kg e o poliéster acabado pode valer cerca de 1 €/kg. Os resíduos que não forem aproveitados para reciclar são enviados para aterro e têm um custo de deposição.

Os seus principais clientes vão desde as empresas de fiação, aos fabricantes de mantas para a impermeabilização de terras, ao enchimento de pavimentos para picadeiros, a indústria automóvel, as empresas de enchimento de colchões ou de urnas funerárias, ao uso em papel de moeda e também na exportação depois do resíduo ser processado (Bento, 2013).

2.5.2. Processo Químico

Neste ponto é abordada a reciclagem de fibras de algodão, dado que é objetivo desta tese.

A reciclagem química envolve a separação de fibras de algodão através do uso de solventes químicos. No passado, este processo foi amplamente evitado, dado o elevado volume de água necessário para o processo assim como a toxicidade dos produtos químicos utilizados que torna a água inalegível para reutilização.

Conforme mencionado anteriormente, os resíduos de algodão são reciclados normalmente por um processo mecânico e o algodão reciclado geralmente é de baixa qualidade quando comparado ao algodão virgem. Devido a essas propriedades, apenas uma pequena fração de algodão reciclado é utilizada e muitas vezes é misturada com algodão virgem (Gordon and Hsieh, 2007; Halimi, Hassen and Sakli, 2008; Silva and Byrne, 2017). Uma possível solução para melhorar a qualidade do material obtido a partir do algodão a reciclar é empregar um processo químico de reciclagem produzindo algodão regenerado (Asaadi *et al.*, 2016; Haule, Carr and Rigout, 2016; Nikolić *et al.*, 2017; Silva and Byrne, 2017; Wang *et al.*, 2017). Esta celulose regenerada pode ser obtida sobre a forma de filamento ou de fibra cortada e ser utilizada em têxteis.

Como abordado no ponto 2.2. as características físico químicas das fibras de algodão dificultam a dissolução do seu principal componente, a celulose. Os solventes tradicionalmente utilizados tem um alto impacto ambiental.

Pesquisas recentes sobre novos solventes mais ecológicos para a reciclagem de algodão tornou a reciclagem de produtos químicos um processo mais atraente (Muthu, 2015). Permite a recuperação de mais um produto valioso e atualmente mostra tecnologias promissoras em termos de inovação. Embora a indústria esteja ativamente a trabalhar neste tipo de reciclagem, o processo ainda não está tecnologicamente ou economicamente maduro (Ellen Macarthur Foundation, 2017; Rengel, 2017).

Os processos químicos para obtenção de um material a utilizar como fibra podem classificar-se em três grupos: a regeneração, a derivatização química e a via enzimática.

Para a dissolução da celulose podem ser utilizados solventes derivatizantes, isto é, solventes que reagem com a celulose formando éter, éster ou acetal e os solventes não derivatizantes, aquosos e não aquosos, que dissolvem a celulose.

Como exemplo da aplicação de solventes não derivatizantes o processo da viscose é o mais antigo. Neste processo a celulose da polpa de madeira é dissolvida em hidróxido de sódio aquoso e sulfureto de carbono (CS_2). A fibra é produzida pelo processo de *wet spinning* (fiação húmida). As limitações associadas à viscose são as preocupações ambientais potenciais associadas à produção e utilização do CS_2 , um gás tóxico como produto secundário do solvente (Heinze and Liebert, 2001; Zhu et al., 2006). O Liocel é uma alternativa à viscose, aqui a polpa de madeira é dissolvida em Óxido de N-metilmorfolina (NMMO), a solução é filtrada e extrudida para um banho de água e seca (Silva and Byrne, 2017).

Até agora, um número limitado de sistemas de solventes tem sido usado para dissolver celulose, por exemplo: N-dimetilacetamida (DMAc)/LiCl (Williamson and McCormick, 1998; Liu *et al.*, 2011), NaOH/ureia (Cai *et al.*, 2004; Liu *et al.*, 2011), dimetilsulfóxido (DMSO)/ fluoreto de tetrabutílamónio (Heinze *et al.*, 2000; Köhler and Heinze, 2007; Liu *et al.*, 2011), N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) (Heinze and Liebert, 2001; Liu *et al.*, 2011) entre outros. No entanto, estes solventes têm algumas limitações, como é o caso do DMAc/LiCl que é volátil, NaOH/ureia que tem uma difícil recuperação, DMSO/fluoreto de tetrabutílamónio que é tóxico e o NMMO que apresenta instabilidade na aplicação. Atualmente, apenas o processo da Viscose e o processo do Liocel foram industrializados. O processo da Viscose, inventado há mais de 100 anos, é atualmente o método mais comum para fabricar fibras de celulose, mas esse processo envolve o uso de produtos químicos perigosos, como sulfureto de carbono, ácido sulfúrico e hidróxido de sódio (Sun

et al., 2008; Liu *et al.*, 2011). O processo do Liocel desenvolvido mais recentemente, que utiliza N-metilmorfolina-N-óxido (NMMO) para dissolver a celulose diretamente, também apresenta algumas desvantagens, como formação de subprodutos, a necessidade da utilização de altas temperaturas, degradação da celulose e o alto custo (Zhang *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011).

Os líquidos iônicos (ILs) uma nova classe de solventes mais recente, recebeu muita atenção devido às suas propriedades exclusivas, incluindo não volatilidade, não inflamabilidade, estabilidade térmica e maior facilidade de reciclagem (Huddleston *et al.*, 2001; Kubisa, 2004; Singh and Sekhon, 2005; Liu *et al.*, 2011). E como podem ser modificados facilmente através da mudança da estrutura de cátions ou aniões, esta característica amplia os seus campos de aplicação (Zhang *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011).

Existem vários processos de regeneração química de fibras sintéticas, mas visto não serem alvo do objetivo desta tese apresenta-se apenas um breve resumo no Anexo I.

2.5.3. Combinação de Processos

Os processos de reciclagem de têxteis são tipicamente classificados como sendo mecânicos, químicos ou, menos frequentemente, térmicos. É frequente a reciclagem associar processos mecânicos, químicos e térmicos. Por exemplo, a reciclagem química é precedida de um tratamento de redução de tamanho por um processo mecânico procedendo-se de seguida à dissolução ou reação com reagentes adequados para obter novas fibras ou filmes ou despolimerização (no caso de fibras poliméricas sintéticas derivadas de produtos petroquímicos, como o poliéster)(Sandin and Peters, 2018).

2.5.4. Outros Processos de Tratamento

Apresenta-se outros processos alternativos a que os resíduos de algodão podem ser submetidos para recuperação e/ou regeneração em novos produtos):

a) Compostagem

A compostagem é um processo de reciclagem da matéria orgânica. Trata-se de um processo aeróbio controlado, em que diversos microrganismos são responsáveis, numa primeira fase, por transformações bioquímicas na massa de resíduos e humificação, numa segunda fase. As reações bioquímicas de degradação da matéria orgânica processam-se em ambiente predominantemente termofílico, também chamada de fase de maturação, que dura cerca de 25 a 30 dias. A fase de humificação em leiras de compostagem, processa-se entre 30 e 60 dias, dependendo da temperatura, humidade, composição da matéria orgânica (concentração de nutrientes) e condições de arejamento. Tem como principal vantagem, para além da parte económica, a produção do composto, aplicável na agricultura (não está sujeito a lixiviação, ao contrário dos adubos químicos), ótimo para a contenção de encostas e para o combate da erosão, e outros (Russo, 2003).

b) Incorporação em materiais de construção mais leves

Resíduos de confeção contendo vários materiais como algodão, seda e poliéster são incorporados na produção de betão como material de construção. Segundo estudo, estes resíduos têxteis, com diferentes tamanhos, foram misturados com cimento, nas proporções de 1:3, 1:4 e 1:5, produzindo um material compósito parecido com betão, mas que pode ser cortado como se fosse madeira. No processo descrito pelos autores os resíduos atuaram como elementos de agregação e de reforço, aumentando o volume da mistura, diminuindo o peso e contribuindo para aumentar a resistência (Aspiras and Manalo, 1995; Silva, 2009).

2.6. Aplicações das Matérias-Primas Recicladas

As matérias-primas recicladas podem ter inúmeras aplicações em vários sectores de atividade como se exemplifica:

- a) O composto resultante dos resíduos de reciclagem é um excelente fertilizante com bons componentes de carbono e nitrogénio.
- b) As fibras obtidas por desfibração mecânica podem ser usadas para o enchimento de algumas aplicações industriais, como por exemplo filtros (Adanur, 1995).

- c) Vários estudos centram-se no uso de resíduos de algodão como ração animal, compostagem, produção de papel e produção de energia. Embora se saiba o alto potencial de desperdício de algodão para a produção de energia, os pesquisadores geralmente concentraram-se na produção de etanol e na produção de *pellets* ou briquetes (Isci and Demirer, 2007).
- d) Os resíduos têxteis reciclados encontram grande aplicabilidade, em diversos setores industriais, principalmente quando resultam em tecidos não tecidos prensados (Moreira *et al.*, 2008).
- e) O pó do resíduo de algodão é usado na agricultura, uma vez que se tem vindo a verificar que faz um excelente composto para retenção da humidade no solo (Bento, 2013).
- f) Resíduos de algodão puro podem ser usados para produzir tecidos médicos e polímeros superabsorventes, uma vez que as propriedades originais da fibra são adequadas para absorção. Após ser modificado por métodos físico-químicos, ganha mais eficácia de absorção (Adanur, 1995; Pensupa *et al.*, 2017).

Na Tabela 7 são apresentados alguns dos produtos obtidos com resíduos têxteis por setores de aplicação.

Tabela 7 – Aplicações dos resíduos têxteis (Moreira et al., 2008)

Setores	Produtos
Arquitetura	Divisórias, estruturas de isolamento
Automóvel	Isolamento termo-acústico, estofamento de bancos
Construção Civil	Isolamento termo-acústico, preenchimento, resistências para proteger residências de intempéries
Filtros	Gasolina, óleo e ar, incluindo HEPA, água, café, chá sacos, indústria farmacêutica, processamento mineral, cartucho líquido e filtros de saco, sacos de vácuo, membranas ou laminados com camadas não tecidos
Geotêxteis	Estabilizadores de solo e camada de pavimentação de estradas, estabilizadores de fundação, controlo de erosão, construção de canais, sistemas de drenagem, proteção de geomembrana, proteção contra geadas
Higiene	Fraldas, higiene feminina, produtos para incontinência de adultos, toalhetes húmidos, ataduras e curativos, toalhas de banho, toalhas de rosto, chinelos e calçados descartáveis, estopas, panos de limpeza
Medicinal	Roupas de isolamento, batas e ternos cirúrgicos, embalagem medicinal (porosidade permite a esterilização)

Outros	Revestimento protetor de tapete, compósitos, laminados para vela marinha, laminados do tipo <i>tablecover</i> , tapete de fibra picada, apoio/estabilizador para máquinas, embalagem onde a porosidade é necessária, isolamento (fibra de vidro), travesseiros, almofadas, estofados e almofadas, mascaras faciais (EPI), envelopes de correio, lonas do tipo <i>tenting</i> , embalagem de transporte (madeira, aço, máquinas), roupa descartável (revestimento para pés; macacão)
Têxteis	Linhas recicladas, malhas recicladas, tecidos reciclados

2.6.1. Principais Dificuldades do Processo de Reciclagem Têxtil

Segundo alguns autores, ainda não há clareza na discussão disponível na literatura e informações detalhadas para destacar os principais pontos em termos de benefícios e dificuldades de reciclagem de materiais 100% e misturas, quer em termos da reciclagem em si quer em termos de perspectiva do ciclo de vida, como necessidades de energia, transporte e outros pontos importantes, o que é uma grande desvantagem num estudo mais profundo relativamente à reciclagem têxtil (Muthu *et al.*, 2012).

Tendo em conta o processo (independentemente do tipo de desperdício e de processo utilizado) uma vez que envolve muitas condicionantes e variáveis, são muitos os desafios que se tem num processo de reciclagem e ainda mais considerando a enorme panóplia de produtos que são produzidos atualmente.

Gasso (1995) conduziu um estudo em que concluiu que as empresas de menor dimensão tinham menor probabilidade de vender seus resíduos para outra empresa para reciclagem, e que os fabricantes de tapetes eram menos propensos a vender os resíduos têxteis do que outros fabricantes de produtos com menos contextura como por exemplo tecidos. As três maiores barreiras à reciclagem entre os fabricantes de têxteis apontadas no estudo foram a falta de mercado, a falta de equipamentos e o custo do produto reciclado (Divita and Dillard, 1999).

Algumas das principais dificuldades do processo de reciclagem têxtil são sumariamente apresentadas:

i) Composição das fibras - a composição das fibras dos resíduos que estamos a tratar (100% algodão ou mistura) devido principalmente à dificuldade em separar as diferentes matérias no caso de misturas.

A maioria dos têxteis são misturas de dois ou mais materiais para adquirir as propriedades desejadas para o material final e usar os benefícios de cada material de forma otimizada (Palme, 2017). Quanto mais componentes estiverem contidos num produto têxtil, mais difícil será reciclá-lo. O sucesso de um processo de reciclagem depende de dois critérios: redução da variabilidade de fibras num material, quanto menos tipos de fibras e de agentes de acabamentos tivermos num produto têxtil mais fácil é a sua separação e a sua reciclagem; processos de fabricação reversíveis, como a união e colagem, é importante que os processos de fabricação sejam o mais reversíveis possível para obtermos uma reciclagem com sucesso (Adanur, 1995).

As características do material usado nos têxteis são heterogêneas, devido ao seu diferente propósito. Em média, as roupas são confeccionadas com algodão (cerca de 67-68%), fibras sintéticas (cerca de 27-28%) e apenas 6-7% são de lã (European Commission, Centre and Studies, 2009). Os resíduos que contêm elastano não são passíveis de serem reciclados. Encontram-se por vezes misturados com outros resíduos e provocam a paragem das máquinas por enrolamento nos veios ou nos tambores de cardagem (Bento, 2013).

ii) Contaminação dos Resíduos - muitas vezes estes são misturados com outros resíduos como por exemplo madeira, plásticos, cartão, metal e outros. Sempre que possível os resíduos têxteis não devem ser misturados com outros tipos de resíduos (Adanur, 1995). A cor dos resíduos representa um grande problema para a continuidade da reciclagem química. Embora a cor não interfira na reciclagem mecânica e em princípio na reciclagem química, constitui em geral uma impureza na fibra ou no solvente. Essas impurezas seriam cumulativas e poderiam impossibilitar o processo contínuo de reciclagem. Podem ocorrer filamentos coloridos ou um banho de coagulação colorido, caso o material colorido seja dissolvido e fiado novamente. De qualquer forma, essa cor ainda interferiria em processos futuros, no caso de se regenerar novamente essas fibras ou da recuperação do banho de coagulação (Michud *et al.*, 2016; Schuch, 2016).

As embalagens dos materiais reciclados podem contribuir para a contaminação dos resíduos têxteis como por exemplo: resíduos mal embalados, materiais embalados em fardos sem qualidade, embalagens de cartão frágeis ou sacos difíceis de manusear, o que aumenta o custo de manipulação e armazenamento (Adanur, 1995).

2.7. Métodos de Dissolução da Celulose

A celulose está abundantemente disponível na natureza como uma macromolécula orgânica sustentável, embora ainda não tenha atingido o seu verdadeiro potencial em muitas áreas de aplicação. Um dos principais desafios é que a celulose deve estar numa estrutura diferente da encontrada na natureza antes de poder ser utilizada para inúmeras aplicações finais. Como a celulose não funde, o polímero deve ser dissolvido para ser aplicado à forma pretendida (Boy, Narayanan and Kotek, 2017).

A dissolução da celulose por um solvente de celulose é sem dúvida considerada o método mais fácil para separar a estrutura cristalina da celulose (Heinze and Koschella, 2005; Kuo and Lee, 2009). Quando a celulose está em presença de um solvente observa-se o *swelling*, definido como um processo em que uma molécula líquida penetra na estrutura da celulose interagindo com o polímero. As propriedades físicas da celulose sofrem alterações significativas, mas o estado sólido ou semissólido permanece. A dissolução, por outro lado, destrói completamente a estrutura supramolecular devido à interação entre o solvente e o polímero, e resulta numa solução onde as moléculas dos polímeros são dispersas. A temperatura pode ser o parâmetro determinante no *swelling* (Olsson and Westm, 2013).

Conforme já verificado, a celulose é extremamente difícil de dissolver usando tecnologias comuns devido às biomoléculas rígidas com longas cadeias e ligações de hidrogénio inter e intramoleculares. Assim a celulose é insolúvel em água e outros solventes orgânicos como etanol, acetona e benzeno. Se pretendermos dissolver a celulose, é necessário quebrar a ligação de hidrogénio da celulose e, em seguida, dissolve-la ou obter derivados da celulose de diferentes processos.

Muitos solventes para a celulose, com propriedades notáveis embora não relacionadas, foram desenvolvidos, como complexos inorgânicos aquosos, soluções aquosas de cloreto de zinco, amónio, cálcio (Degoot, Carroll and Cuculo, 1986; Hattori *et al.*, 1998; Fischer *et al.*, 2003; Kihlman *et al.*, 2013), cloreto de lítio/N, N-dimetilacetamida (McCormick, Callais and Hutchinson, 1985; Ramos *et al.*, 2005; Kihlman *et al.*, 2013) e outros. No entanto, a maioria destes solventes são limitados a uma escala de laboratório devido a questões como toxicidade e risco ambiental, solvência limitada, problemas que surgem no desenvolvimento de processos fechados e o alto consumo de energia na reciclagem do solvente nos casos em que é possível (Kihlman *et al.*, 2013).

2.7.1 Método do Hidróxido de Sódio, Hidróxido de Sódio / Ureia e Hidróxido de Sódio / Tiourea / Água

A dissolução direta da celulose em NaOH a frio, com uma temperatura a rondar os -5°C , tem sido estudada extensivamente. A celulose é parcialmente solúvel numa solução aquosa de hidróxido de sódio numa concentração de cerca de 5-10% w/v. A quantidade de celulose que é solúvel em NaOH/H₂O depende do grau de polimerização e também do grau de cristalinidade (Kamida *et al.*, 1984; Isogai and Atalla, 1998; Olsson and Westm, 2013; Budtova and Navard, 2015; Palme, 2017).

Uma solução aquosa de NaOH/ureia a temperatura de -10°C , na qual a dissolução da polpa de algodão pode ser alcançada em cerca de 5 minutos (Debzi *et al.*, 1991; Nishiyama *et al.*, 2003; Horikawa and Sugiyama, 2009; Su, 2012). Fibras de celulose de alta qualidade podem ser fiadas a partir de uma solução aquosa de 7% em peso de NaOH e 12% em peso de ureia (Debzi *et al.*, 1991; Su, 2012). Mais recentemente, o solvente aquoso alcalino NaOH/ureia, tem sido usado para dissolver a celulose para fabricar vários novos materiais (Wang, Lu and Zhang, 2016; Wang *et al.*, 2018).

Isto significa que as temperaturas mais baixas representam uma vantagem em termos de dissolução da celulose. Se o solvente complexo de NaOH foi pré-refrigerado a -10°C , a maior solubilidade para a celulose foi atingida (Lue, Zhang and Ruan, 2007; Su, 2012). A adição de ureia e a baixa temperatura desempenham um papel importante no melhoramento da dissolução da celulose, pois a baixa temperatura cria um grande complexo de inclusão associado à celulose, hidróxido de sódio, ureia, e aglomerados de água, que trazem a celulose para a solução aquosa (Cai *et al.*, 2004; Ehrhardt *et al.*, 2009).

Uma série de experiências através de observação visual mostraram que a solução aquosa de 7% de NaOH/12% de ureia a -10°C é um solvente relativamente estável de celulose (Cai and Zhang, 2005). Soluções baseadas em NaOH e ureia foram introduzidas para melhorar sua solubilidade e estabilidade da solução. Esse mecanismo pode ser explicado pela forte interação com o NaOH para reduzir a agregação das moléculas de celulose por meio da formação de novas ligações de hidrogénio entre a celulose e o NaOH (Tao, Yan and Xu, 2010; Xiong *et al.*, 2014; Shin, Choi and Lee, 2018; Choi, Lee and Shin, 2019). A melhoria de sua solubilidade em solventes aquosos NaOH/ureia resulta num grau baixo de cristalinidade (Choi, Lee and Shin, 2019).

Segundo Lue et al., a estabilidade dos complexos formados entre a celulose e o NaOH deve ser promovida a baixas temperaturas. Esses autores propuseram que o complexo induz a formação de novas ligações de hidrogénio entre as moléculas de celulose e o solvente, aumentando a solubilidade da celulose em água. Assim, conforme a temperatura diminui são estabelecidas interações atrativas com o solvente facilitando a dissolução da celulose (Lue, Zhang and Ruan, 2007; Kihlman *et al.*, 2013).

Considerando as propriedades anfífilas da celulose, não surpreende que tenha sido demonstrado que a celulose numa solução de NaOH/H₂O não é completamente dissolvida, formando agregados (Roy, Budtova and Navard, 2003; Olsson and Westm, 2013).

Vários grupos de investigadores mostraram que o hidróxido de sódio/ureia a temperaturas baixas pode dissolver a celulose melhor do que o hidróxido de sódio sozinho (Zhou *et al.*, 2006; Wang, 2008; Ehrhardt *et al.*, 2009). As variáveis que afetam a dissolução da celulose são a concentração dos reagentes e a temperatura. Os trabalhos desenvolvidos por Cai e Zhang permitiram estabelecer as condições mais adequadas para a dissolução da celulose, como mostra o diagrama apresentado na Figura 13 (Cai and Zhang, 2005).

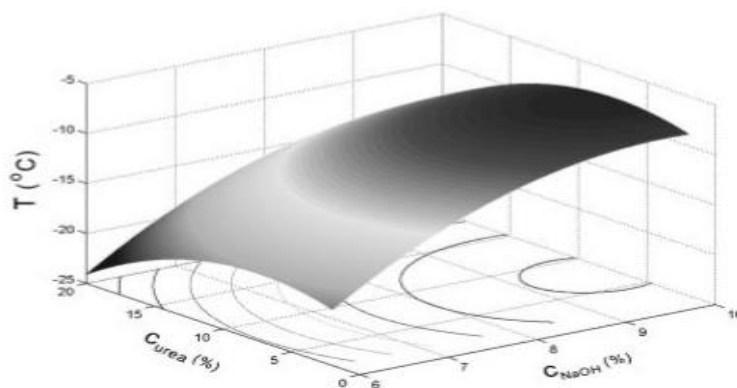


Figura 13 - Diagrama de fase tridimensional para a solubilidade da celulose em solução aquosa de NaOH/ureia e temperatura (T), a concentração de NaOH (C_{NaOH}) e concentração de ureia (C_{ureia}) (Cai and Zhang, 2005)

Do diagrama pode concluir-se que a celulose pode ser dissolvida na faixa de concentração de NaOH entre 6 e 10%, de concentração de ureia entre 2 a 20% e na temperatura de refrigeração de -5 a -20°C. Neste estudo os autores observaram que a solução contendo uma concentração relativamente alta de NaOH/ureia é instável.

Outros estudos têm mostrado que soluções de hidróxido de sódio com diferentes aditivos resultaram na dissolução da celulose com maior eficiência do que o próprio sistema binário NaOH/H₂O como o polietilenoglicol (PEG) (Yan and Gao, 2008; Han and Yan, 2010; Olsson and Westm, 2013), ureia (Zhang, Ruan and Zhou, 2001; Olsson and Westm, 2013) e/ou tioureia (Zhang, Ruan and Gao, 2002; Jin, Zha and Gu, 2007; S. Zhang *et al.*, 2010; Olsson and Westm, 2013).

As soluções de celulose em álcalis aquosos com ureia e/ou tioureia estão a ser minuciosamente investigadas para regeneração de celulose em fibras, filmes e membranas. Recentemente, Yang *et al.* preparou filmes flexíveis de alto desempenho de diferentes fontes de celulose num solvente alcalino e ureia. Os filmes mostraram ser uma boa barreira de gás em toda a faixa de humidade relativa e sempre numa ordem de magnitude uma permeabilidade mais baixa ao gás do que as películas de celofane que são preparadas pelo processo de viscose (Yang *et al.*, 2011; Olsson and Westm, 2013).

O procedimento para dissolver a celulose em sistemas aquosos de álcalis/ureia é baseado num método de congelamento/descongelamento. O solvente é pré-arrefecido abaixo do ponto de congelamento da água antes da celulose ser adicionada e mantido frio até à dissolução completa do polímero (Cai and Zhang, 2005; Olsson and Westm, 2013).

Foi demonstrado que as ligações de hidrogénio intramoleculares de celulose foram destruídas por uma solução do alcali/ureia, a solução aquosa do alcali pode quebrar a cadeia de celulose original e criar novas ligações de hidrogénio, enquanto a ureia pode reduzir a agregação de moléculas de celulose (Jin, Zha and Gu, 2007; Su, 2012).

A ureia sendo um composto que tem propriedades de aumentar a solubilidade de um soluto pouco solúvel em soluções aquosas através de interações ureia - água e/ou interagindo com o próprio soluto por interações hidrofóbicas (Olsson and Westm, 2013).

Zhang *et al.* realizaram ensaios de dissolução da celulose com NaOH/ureia/H₂O e NaOH/tioureia/H₂O para dissolver a celulose obtendo a máxima dissolução nas proporções de 6:4:90 e 9,5:4,5:86, respetivamente (Zhou *et al.*, 2005; Lue, Zhang and Ruan, 2007; Zhang *et al.*, 2009; Su, 2012).

A dissolução de polímeros em baixa temperatura, como para o sistema NaOH / tioureia ou NaOH / ureia, pode ser considerada um processo ecologicamente correto, por evitar a evaporação dos agentes químicos durante o processo (Lue, Zhang and Ruan, 2007; Morgado *et al.*, 2011). É sabido que a dissolução da celulose nesse solvente depende da temperatura.

O custo relativamente baixo e a natureza pouco tóxica da solução aquosa de NaOH/ureia e NaOH/tioureia, indicam o grande potencial do uso destes sistemas solventes para o desenvolvimento de um processo económico e ambientalmente amigável de fabricação de fibras de celulose a uma escala industrial (Cai *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2004; Kunze and Fink, 2005; Chen *et al.*, 2007; Jin, Zha and Gu, 2007; Ehrhardt *et al.*, 2009). Embora as vantagens destes solventes, existem alguns problemas sem resolução nomeadamente a alta alcalinidade e o facto de o solvente ser de difícil reciclagem, representando um produto sem nova utilização e por isso trazendo problemas ambientais (Su, 2012).

2.7.2. Método do N-óxido de N- metilmorfolina (NMMO)

O processo industrial mais bem-sucedido de todos os solventes de celulose não derivatizantes é o N-óxido de N- metilmorfolina, comumente conhecido como NMMO. Devido à sua capacidade de dissolver altas concentrações de celulose diretamente e sem alterações significativas das propriedades químicas da cadeia de celulose, bem como a possibilidade de reciclar mais de 99% do solvente após uso (Olsson and Westm, 2013).

O método Liocel é um método químico que utiliza N-óxido de N-metilmorfolina para dissolver fibras de algodão permitindo a reciclagem de 100% algodão (Haule, Carr and Rigout, 2016). No Anexo II é apresentada a descrição deste método de dissolução.

A principal preocupação desse processo é o volume de água utilizado, a intensidade de energia uma vez que são necessárias altas temperaturas e a potencial toxicidade na remoção do *easy care* dos tecidos se aplicável (Haule, Carr and Rigout, 2016).

2.7.3. Método do Líquido Iônico

Os estudos mais recentes têm sido dedicados aos líquidos iônicos são uma ampla classe de solventes normalmente definidos como sais fundidos ou sais iônicos compostos por catiões e aniões e tendo pontos de fusão abaixo de 100°C. Estes têm atraído enorme quantidade de atenção da pesquisa devido às suas características físico-químicas como por exemplo baixo ponto de fusão, estabilidade térmica elevada, baixa inflamabilidade e negligenciável pressão de vapor (Swatloski *et al.*, 2002; Macfarlane *et al.*, 2007; Su, 2012; Olsson and Westm, 2013).

Os ILs são utilizados em vários processos químicos como por exemplo catálise, síntese, separação e análise. Podem ser dissolvidos em solventes polares como acetona, diclorometano (DCM) e metanol, tornando possível a reciclagem de ILs após a reação. Assim pode apontar-se como vantagens a maior eficiência relativamente aos solventes orgânicos voláteis convencionais e a importante compatibilidade ambiental (Heinze *et al.*, 2008; Su, 2012).

O mecanismo de dissolução da celulose em líquidos iônicos envolve a interação das ligações de hidrogénio. Vários estudos confirmaram que o anião do líquido iônico penetra na estrutura da celulose nativa atuando sobre as ligações de hidrogénio. O anião atua como um recetor da ligação de hidrogénio e o catião como um doador da ligação de hidrogénio tendo como resultado a separação dos átomos de oxigénio e de hidrogénio dos grupos hidroxilos levando à rutura das ligações de hidrogénio entre as cadeias poliméricas de celulose e a dissolução da celulose (Zhang *et al.*, 2005; Remsing *et al.*, 2006; J. Zhang *et al.*, 2010; Olsson and Westm, 2013).

Os líquidos iônicos capazes de dissolver a celulose incluem várias classes de catiões e uma infinidade de aniões, conforme mencionado anteriormente. Alguns dos catiões mais comuns são derivados de imidazol, piridina, amónio e derivados de fosfónio, representados na Figura 14. O imidazol e derivados da piridina são considerados os mais comuns.

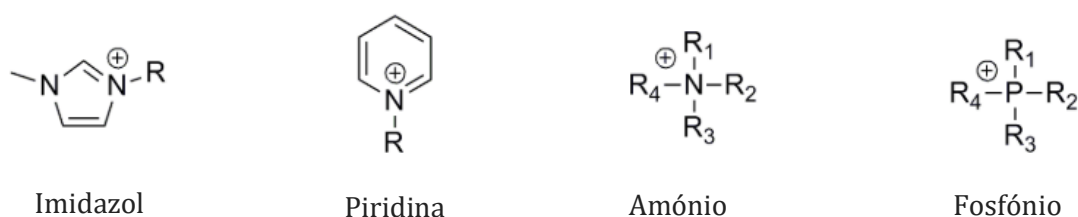


Figura 14- Catiões líquidos iônicos tecnicamente relevantes para o processamento de celulose (Olsson and Westm, 2013)

Swatloski et al. estudaram a dissolução da celulose em imidazol com base em líquidos iônicos. Os resultados mostraram que somente os líquidos iônicos contendo os aniões Cl^- , SCN^- e Br^- apresentam maior eficiência na dissolução da celulose entre 100 a 110 °C. Demonstraram ainda que o aquecimento no micro-ondas é mais eficaz do que o aquecimento convencional na dissolução da celulose nos líquidos iônicos (Swatloski *et al.*, 2002; Su, 2012).

Estes líquidos iônicos dissolvem a celulose pois de acordo com o mecanismo eletrão-dador-receptor, o catião imidazol é um eletrão receptor e um anião de cloreto é o dador. Assim, o líquido iônico interage com oxigênio e hidrogênio do grupo hidroxilo da celulose. A região amorfa da celulose é inicialmente dissolvida, seguida da reação de líquido iônico com a parte cristalina da celulose. As moléculas do líquido iônico penetram as fibras e interstícios da estrutura da celulose e causam mais rupturas da ligação de hidrogênio levando à dissolução da celulose (Muhammad, Man and Khalil, 2012; Su, 2012).

Os produtos de celulose regenerados podem ser obtidos através da adição de um não solvente, como água, etanol e acetona na solução. O mecanismo de regeneração envolvendo a adição de água à solução de dissolução, permite recuperar os líquidos iônicos na fase aquosa por evaporação a baixa pressão (Zavrel *et al.*, 2009; Su, 2012).

A solubilidade da polpa de algodão e o grau de polimerização (DP) da celulose regenerada têm um efeito crucial nas suas propriedades mecânicas. Geralmente, a solubilidade da polpa de algodão e o DP da celulose regenerada é afetado pelo tempo de dissolução e pela temperatura (Zhang *et al.*, 2005; Liu *et al.*, 2011). A taxa de degradação também aumenta com a temperatura da reação. O DP da celulose regenerada é 245 quando a temperatura de reação é de 80°C e cai rapidamente para 120 quando a temperatura é 130°C (Liu *et al.*, 2011).

Esta classe de solventes relativamente recente já demonstrou grande versatilidade no campo da tecnologia da celulose, incluindo a dissolução para fins de regeneração (Viswanathan *et al.*, 2006; Kosan, Michels and Meister, 2008; Olsson and Westm, 2013). Dependendo dos requisitos para o produto final, diferentes processos de regeneração são projetados levando a diferentes produtos, tais como filmes, grânulos, géis (Zhu *et al.*, 2006; Su, 2012).

Após a regeneração da celulose, os líquidos iônicos foram recuperados num banho de coagulação adicionando K_3PO_4 (Gutowski *et al.*, 2003; Liu *et al.*, 2011). Observa-se a formação de duas fases

aquosas: uma fase superior rica em IL e uma fase inferior rica em K_3PO_4 . Usando desta forma, 1-butil-3-metilimidazólio foi efetivamente enriquecido a partir de uma solução aquosa diluída e, em seguida, a água foi evaporada. A pureza foi confirmada por FTIR e espectroscopia NMR, que está de acordo com os do 1-butil-3-metilimidazólio puro, mostrando que este solvente pode dissolver a celulose e ser facilmente recuperado e reciclado (Liu *et al.*, 2011).

Até agora os líquidos iônicos e soluções alcalinas têm sido considerados como solventes verdes para celulose (Swatloski *et al.*, 2002; Cai and Zhang, 2005; Wang, Gurau and Rogers, 2012; Ding *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2018).

2.8. Principais Dificuldades da Dissolução da Celulose

O processamento químico da celulose é difícil em geral porque este polímero natural não funde e não é solúvel nos solventes usuais devido ao elevado grau de polimerização, ligações de hidrogénio e estrutura parcialmente cristalina (Fink *et al.*, 2001).

i) Relação com o grau de polimerização (DP)

Devido ao efeito da entropia, a celulose com alto DP é geralmente mais difícil de dissolver do que a celulose com baixo DP. Uma cadeia de celulose também é analogamente rígida, o que diminui o ganho de entropia quando a cadeia é dissolvida. A dissolução em NaOH aquoso frio é problemática, uma vez que é um solvente fraco e a janela de dissolução é muito estreita (Budtova and Navard, 2015; Palme, 2017).

Quando a celulose do algodão apresenta um alto DP (~2000) (Wang, 2008) restringe a sua solubilidade (Kuo and Lee, 2009). A maioria dos sistemas à base de soluções alcalinas permitem apenas a dissolução da celulose com grau de polimerização relativamente baixo (tipicamente, menos de 300). Para dissolver algodão com maior DP, torna-se importante melhorar a acessibilidade à celulose o que pode ser obtido por pré-tratamentos químicos, enzimáticos e mecânicos (For, 1987; Yamashiki, Matsui and Saitoh, 1990; Moigne, Jardeby and Navard, 2010; Kihlman *et al.*, 2011, 2013; Wawro and Fibres, 2015).

No caso da mistura de hidróxido de sódio-ureia as ligações inter e intra-hidrogénio entre as moléculas de celulose e os hidratos de ureia, funcionando como dadores e recetores de ligações

de hidrogénio entre as moléculas de solvente prevenindo a reassociação das moléculas de celulose. Concluiu-se que o DP da celulose desempenha um papel mais importante na dissolução da celulose em soluções de hidróxido de sódio-ureia do que a celulose com alta cristalinidade (Wang, 2008; Ehrhardt *et al.*, 2009).

ii) Relação com a Água

Quase todos os relatos sobre a dissolução da celulose em líquidos iónicos indicaram claramente a influência negativa da água na dissolução da celulose (Swatloski *et al.*, 2002; Wang *et al.*, 2005; Fukaya, Sugimoto and Ohno, 2006; Zhu *et al.*, 2006; Zavrel *et al.*, 2009; Muhammad, Man and Khalil, 2012; Su, 2012). É considerado que mais de 0,5 mol de água no líquido iónico reduz significativamente as propriedades solventes do líquido iónico (Zavrel *et al.*, 2009). Isto acontece principalmente devido à possível concorrência entre o líquido iónico e a água para grupos funcionais ativos da celulose. A forte interação do grupo hidroxilo da celulose com a molécula de água inibe a interação do líquido iónico com a celulose e resulta na diminuição da dissolução da celulose em líquido iónico.

2.9. Viabilidade Financeira da Reciclagem Têxtil

A celulose como o material orgânico renovável mais abundante exibe propriedades notáveis e aplicações úteis, mas igualmente um desafio tremendo no que diz respeito à utilização do processo de reciclagem químico a um custo competitivo e a favor do meio ambiente (Fink *et al.*, 2001).

Os métodos de reciclagem devem ser ecologicamente amigáveis e tecnicamente e economicamente viáveis. Para atingir esta meta no setor têxtil, a reciclagem deve ser tida em consideração de igual forma como o desenvolvimento e a produção. Para determinar a vantagem ecológica, deve ser efetuada uma comparação entre o método de reciclagem em questão e o método usual para eliminação dos desperdícios (por exemplo a queima ou o envio para aterros).

A reciclagem só por si sem qualquer vantagem ecológica e/ou económica não serve nenhum propósito (Adanur, 1995).

As empresas estarão cada vez mais motivadas a envolverem-se quando houver incentivos de custo para isso. Uma vez que as empresas verifiquem os benefícios, incluindo a verdadeira economia de custos, podem ser encorajadas a iniciar um programa de reciclagem, e outras seguirão o

mesmo caminho. Fornecendo incentivos às empresas, educando-as sobre os benefícios da reciclagem e prestando alguma assistência para incentivá-las a estabelecer programas de reciclagem poderá fazer a diferença.

A reciclagem tornar-se-á uma questão ainda mais importante na próxima década, à medida que aumenta a preocupação com a proteção do meio ambiente e restrições legislativas.

São necessárias informações mais detalhadas sobre os custos associados a programas de reciclagem em comparação com a possível economia de custos. A pesquisa deve continuar procurando mercados para produtos de uso final e desenvolver novos usos finais para fibras recicladas, porque é a procura pelos produtos de uso final que contribuirá para a viabilidade da reciclagem. Ao estabelecer metas realistas dentro das empresas, a reciclagem de resíduos têxteis pode ser estabelecida como uma das práticas necessárias de um negócio responsável (Divita and Dillard, 1999).

A eficácia do hidróxido de sódio em altas concentrações e soluções aquosas de hidróxido de sódio-ureia-água à temperatura ambiente ou a temperaturas negativas para dissolver a celulose foi relatada como um potencial processo para produzir fibras celulósicas não sendo muito complexo e apresentando um baixo custo (Cai *et al.*, 2004; Kunze and Fink, 2005; Ehrhardt *et al.*, 2009) ao contrário do custo elevado de outros reagentes de dissolução de celulose, como líquidos iônicos e NMMO (Cai *et al.*, 2004; Ruan *et al.*, 2004; Kuo and Lee, 2009).

Algumas limitações importantes como a viscosidade, a sensibilidade ao teor de humidade e processos de purificação apropriados ainda em fase de desenvolvimento são fatores que têm atrasado as aplicações em larga escala de líquidos iônicos (Mazza *et al.*, 2009; Zavrel *et al.*, 2009; Kihlman *et al.*, 2013)

Relativamente à logística do processo desde a recolha dos materiais até entrega numa unidade para se proceder à reciclagem, pois os cortes são coletados na fase do fornecedor de resíduos e precisam de ser transportados para a unidade de reciclagem há vários aspetos importantes a ter em conta. Esta operação adicional pode ter um aumento de custo nas seguintes fases, no entanto, estes precisariam ser quantificados de acordo com o custo existente na estrutura da organização (Muthu, 2015): Custo de recolha dos resíduos; Custos de reciclagem / processamento; Custo de Transporte e o Custo do Trabalho propriamente dito.

3.METODOLOGIAS DE INVESTIGAÇÃO

Neste ponto é descrita toda a metodologia utilizada na realização da parte pratica deste trabalho nomeadamente os equipamentos utilizados no laboratório de uma forma geral, os produtos utilizados (reagentes), as condições dos vários ensaios utilizados e os testes utilizados no sentido de analisar-se os resultados obtidos.

3.1. Materiais e Equipamentos Laboratoriais

3.1.1. Resíduos Têxteis Utilizados

Como objeto de estudo neste trabalho foram identificados os resíduos pré-consumo numa empresa têxtil em termos de tecelagem e confeção de malhas, sempre com foco em artigos de composição 100% algodão. Assim identificam-se na Tabela 8 os seguintes resíduos:

Tabela 8 – Resíduos pré-consumo identificados nos setores de tecelagem e confeção de malha

Setor	Subsetor	Designação do Resíduo	Caracterização geral
Tecelagem	Urdissagem	Desperdícios de Fios, Cortes de fitas ³	Fios crus ⁴ e fios tintos sem goma
	Engomagem	Encarreamento da teia ⁵ , Cortes de fitas	Amostras cruas e tintas com goma ou resíduos de goma
	Tecelagem	Encarreamento da teia, amostras de controlo, ourelas falsas	Amostras cruas e tintas com goma ou resíduos de goma
	Revista	Amostras de controlo, amostras de corte de peças	Amostras cruas e tintas com goma ou resíduos de goma
Confeção	Corte	Restos do corte	Amostras preparadas para tingir, branqueadas ou tingidas com acabamento

² Cortes de fitas – desperdícios das fitas (constituídas por fios) que vão constituir a teia no processo de urdissagem (urdissagem seccional).

⁴ Fios crus – fios sem qualquer processo de preparação e/ou tingimento.

⁵ Encarreamento da teia – primeiros metros de teia colocados na engomadeira e que não estão perfeitamente engomados, têm resíduos de goma devido a passarem na máquina para encarrear a teia.

3.1.2. Reagentes /Consumíveis

Foram utilizados os métodos de dissolução com base nos solventes aquosos hidróxido de sódio/ureia e hidróxido de sódio/tioureia. A escolha destes métodos baseou-se basicamente no baixo custo, na natureza não tóxica dos solventes e devido ao seu processo otimizado revelar-se um método muito promissor para a adoção a escala industrial (Jin, Zha and Gu, 2007; Morgado *et al.*, 2011; Liu *et al.*, 2019).

Na Tabela 9 são apresentados os reagentes e consumíveis utilizados neste trabalho experimental.

Tabela 9 – Reagentes e outros consumíveis utilizados na realização dos ensaios laboratoriais

Designação	Marca (Artigo/CAS ⁶)	Características
<i>Ureia</i>	Sigma-Aldrick (CAS 57-13-6)	Apresenta-se em forma de cristais de cor branca e com um grau de pureza superior ou igual a 98% conforme indicado na especificação do produto
<i>Hidróxido de Sódio</i>	Merck (CAS 1310-73-2)	Apresenta-se em forma de pellets de cor branca
<i>Tioureia</i>	Sigma-Aldrick (CAS 62-56-6)	Apresenta-se em forma de pó de cor branca
<i>Indicadores de pH</i>	Merck (Art. 9526)	Caixa com fita
<i>Filtros</i>	Sterlitech (Item PET0247400 Lot.240957)	Caixa com membranas esterilizadas em poliéster de 0,2 µm com diâmetro 47 mm

3.1.3. Equipamentos de Laboratório

Para a realização dos ensaios de dissolução foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Balança

Para pesar os reagentes utilizou-se uma balança de precisão, a balança analítica da Radwag conforme Figura 15, que possui um controlo digital, um sistema de calibração automático e um

⁶ Número CAS ou registo CAS que representa um composto químico, um polímero, uma liga ou uma sequência biológica no banco de dados do Chemical Abstracts Service (divisão da Chemical American Society) e que permite facilitar pesquisas pois por vezes um mesmo produto químico tem vários nomes.

software de conversão de unidades. Tem uma capacidade de 220 g e uma leitura mínima de 0,1 mg.



Figura 15 – Balança analítica Radwag

b) Estufa

Para a secagem das amostras utilizou-se uma estufa de marca Heraeus D-6450, idêntica à Figura 16, com uma temperatura máxima de 250°C.



Figura 16 – Estufa Heraes

c) Agitador Mecânico Orbital

Para se proceder à agitação foi utilizado nos primeiros ensaios o agitador mecânico orbital conforme imagens presentes na Figura 17 acoplado de um transformador Regavolt de 240 V max.



Figura 17 – Agitador Mecânico

d) Agitador Mecânico Orbital IKA

Para se proceder aos ensaios malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha branca resíduo corte malha (E21), malha branca resíduo corte malha (E23-2) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) procedeu-se à agitação no aparelho IKA T25 easy clean (ULTRATRAX), apresentado na Figura 18. O T 25 easy clean digital é um instrumento de dispersão de alto desempenho com controle eletrônico de velocidade de 3.000 a 25.000 rpm para volumes entre de 1 a 2.000 ml (H₂O). Este aparelho é um equipamento que permite obter melhores resultados em processos de homogeneização, emulsificação e suspensão. Devido a ter um motor de alto desempenho garante uma boa estabilidade em termos de velocidade.



Figura 18 – Agitador Mecânico Orbital IKA

e) Centrifugadora

Para se proceder à separação do clarificado do resíduo utilizou-se a Centrifugadora de marca J.P. Selecta que podemos observar na Figura 19, que é uma centrifugadora de alta velocidade com centro microprocessador “Centronic BLT”.



Figura 19 – Centrifugadora J.P. Selecta (Centronic BLT)

Foram ainda utilizadas uma arca frigorífica de marca Zanussi (Figura 20) e placas de aquecimento com agitação magnética de marca IkaMag (Figura 21).



Figura 20 – Arca frigorífica Zanussi



Figura 21 – Agitador Magnético IkaMag

3.2. Procedimento Experimental

Foram realizados ensaios de dissolução com as amostras de desperdício descritas no ponto 3.1.1. As amostras de resíduo foram previamente cortadas de forma a se obter fragmentos com um tamanho inferior a 1,0 cm e preparadas as soluções de hidróxido de sódio e ureia ou tioureia para cada um dos ensaios com as concentrações e temperaturas pretendidas. Os ensaios de dissolução dos resíduos em estudo foram efetuados com diferentes tempos de dissolução, agitação, temperaturas e concentrações de resíduo/solução de dissolução conforme exposto ao longo dos pontos seguintes. A regeneração da celulose dissolvida pode ser feita por precipitação com um não solvente, a água, solução de ácido sulfúrico ou acetona. Neste procedimento experimental foram escolhidos a água e a acetona. A acetona foi seleccionada porque é altamente volátil, prontamente disponível e não tóxica ou prejudicial (Sukma and Çulfaz-Emecen, 2018). Na Figura 22 apresenta-se um esquema resumido do processo executado que obteve os resultados mais promissores:

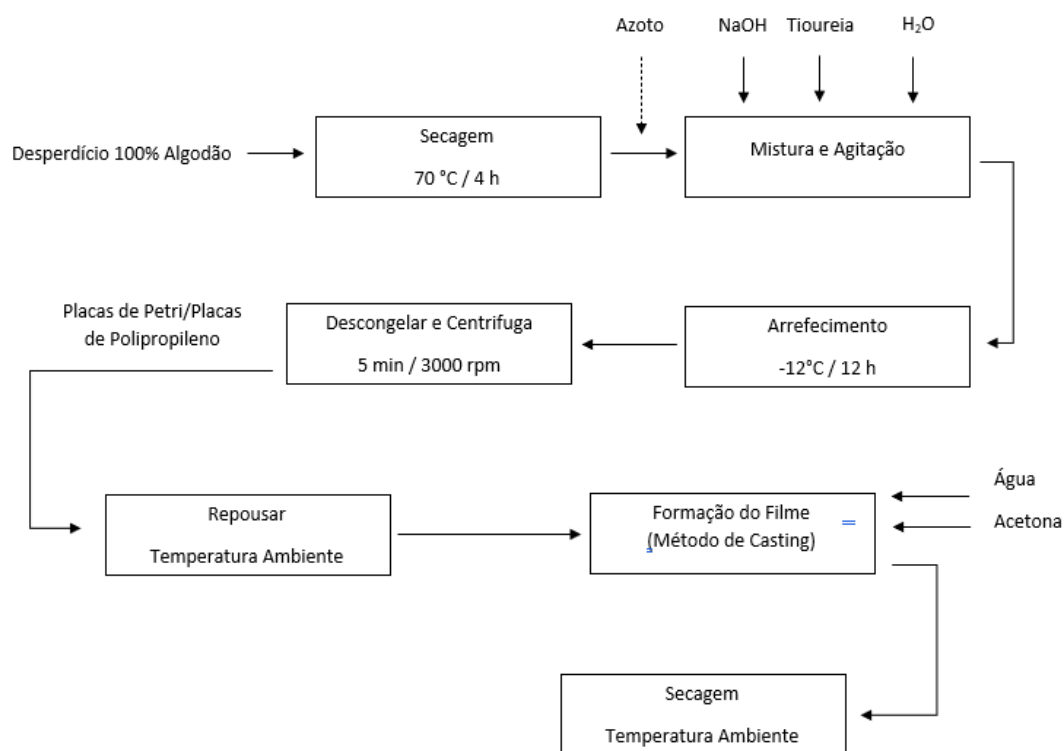


Figura 22 – Esquema do processo de dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia

a) Dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Inicialmente foram realizados ensaios de dissolução com as amostras de desperdício descritas na Tabela 10 sem qualquer pré-tratamento. Foi pesada a amostra de resíduo (previamente cortado de forma a se obter fragmentos com um tamanho inferior a 1,0 cm) e preparadas as soluções de hidróxido de sódio e ureia para cada um dos ensaios com as concentrações e temperaturas pretendidas. Após o tratamento de dissolução dos resíduos transferiu-se a mistura para tubos de equipamento de centrifugação e procedeu-se à mesma durante 5 minutos a 3000 rpm. No final separou-se o clarificado do resíduo sendo que cada uma das frações foi transferida para caixas de petri ou aplicada sob a forma de filme (*casting*) numa placa de vidro.

Os ensaios realizados são descritos de forma detalhada no Anexo VI sendo as condições experimentais apresentadas na Tabela 10 e os resultados compilados na Tabela 14. Em todos os ensaios o tempo de reação foi superior a 48 h.

Tabela 10 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Massa Amostra (g)	Reagentes e massa/volume utilizados			Condições de reação	
		NaOH (g)	Ureia (g)	H ₂ O (ml)	Temperatura (°C)	Agitação (min./rpm)
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E1)	0,5	6,0	6,0	67,0	0	3 / n.a. ⁷
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E2)	0,5	12,0	12,0	74,0	0	3 / n.a.
Fios de Algodão Resíduo Urdissagem (E3, E5)	0,5	6,0	6,0	74,0	-5/-10	3 / n.a.
Algodão Branqueado (E4, E6)	0,5	6,0	6,0	74,0	-5/-10	3 / n.a.
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E7)	0,5	6,0	6,0	67,0	0/0	40 / n.a.
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E8)	0,3	6,0	6,0	67,0	0/0	40 / n.a.

⁷ n.a. – agitação realizada no agitador mecânico orbital – não temos registo exacto das rpm

Após a realização destes ensaios e tendo em conta que não se obtiveram resultados positivos numa segunda fase efetuou-se os ensaios descritos na Tabela 11 e os resultados recolhidos na Tabela 15. Em todos os ensaios o tempo de reação foi superior a 48 h.

Tabela 11 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Massa Amostra (g)	Reagentes e massa/volume utilizados			Condições de reação	
		NaOH (g)	Ureia (g)	H ₂ O (ml)	Temperatura (°C)	Agitação (min./rpm)
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E9, E9A, E9B)	0,5	7,5	12,0	80,5	-2 a -4 ⁸	3 /n.a.

b) Dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia

Após não se ter atingido resultados satisfatórios em termos dos ensaios efetuados com solventes aquosos hidróxido de sódio/ureia efetuaram-se numa primeira fase alguns ensaios com o resíduo de malha branca e solvente aquoso hidróxido de sódio/tioureia de acordo com o processo descrito no Anexo VI e sendo as condições experimentais apresentadas na Tabela 12 e os resultados apresentados na Tabela 16.

Cortaram-se manualmente as amostras em pedaços o mais pequenos possível. Sujeitou-se as mesmas a uma secagem a 70°C durante cerca de 4 horas antes de se avançar para os ensaios propriamente ditos. As soluções foram sujeitas a centrifugação durante 5 min. a 3000 rpm. Em todos os ensaios o tempo de reação foi superior a 24 h.

Tabela 12 – Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Massa Amostra (g)	Reagentes e massa/volume utilizados			Condições de reação	
		NaOH (g)	Tioureia (g)	H ₂ O (ml)	Temperatura (°C)	Agitação (min./rpm)
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E20,21)	0,5	0,8	0,96	14,24	-12	10 /n.a.
	0,5	0,8	0,96	14,24	-12	5 / n.a.

⁸ Junção da solução com temperatura entre -2 a -4°C

Tendo em conta que os resultados apesar de não satisfatórios, foram até ao momento os que apresentaram melhores resultados visualmente, ou seja, os que apresentam uma melhor dissolução das fibras, numa segunda fase efetuou-se novos ensaios de dissolução com as amostras de desperdício descritas na Tabela 13, repetindo-se o procedimento descrito no artigo de Almeida e colaboradores (Almeida *et al.*, 2007). Os ensaios de dissolução dos resíduos em estudo foram efetuados com diferentes tempos de dissolução, agitação, temperaturas e concentrações de resíduo/solução de dissolução, conforme descrito. As amostras foram imersas em azoto líquido e submetidas a agitação suave, sendo os resultados apresentados na Tabela 17.

Tabela 13– Resumo das condições experimentais dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia (Almeida *et al.*, 2007).

Identificação do(s) resíduo(s)	Massa Amostra (g)	Reagentes e massa/volume utilizados			Condições de reação		
		NaOH (g)	Tioureia (g)	H ₂ O (ml)	Temperatura (°C)	Agitação (min./rpm)	Adição Azoto (S/N)
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E22-1)	0,2	0,97	1,16	10,0	0	11 / 15000	S
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E23-2)	0,1	0,97	1,16	10,0	-10	11 / 15000	S
Malha Branca - rodela de malha - Resíduo Corte Malha (E24-3)	0,15	0,97	1,16	10,0	0	n.a./ n.a.	N
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E25-4)	0,2	0,97	1,16	10,0	0	3 / n.a.	S
Fios de Algodão Resíduo Urdissagem (E26-5)	0,2	0,97	1,16	10,0	0	40 / n.a.	S
Malha Vermelha Resíduo Corte Malha (E27-6)	0,2	0,97	1,16	10,0	-10	11 / 15000	S
Fios de Algodão Resíduo Encolagem ⁹ (E28-7)	0,2	--	--	--	-10	-- / --	S
Malha Azul Resíduo Corte Malha (E29-8)	0,2	0,97	1,16	--	0	11 / 15000	S
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E30-9)	0,2	0,97	1,16	--	0	-- / --	S

⁹ E25-4 em que se aplicou de novo azoto e colocou-se no frigorífico

A amostra de malha branca resíduo do corte de malha (E22-1) foi agitada com a água durante 5 min. e posteriormente colocou-se o azoto. A amostra ficou congelada e aguardou-se que a mesma descongelasse voltando-se a agitar por mais 5 min. utilizando o agitador mecânico orbital IKA.

Nas amostras de malha branca resíduo do corte de malha (E23-2), dos fios de algodão do resíduo de encolagem (E25-4), dos fios de algodão do resíduo da urdissagem (E26-5) e da malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) foi adicionado o azoto e no final do processo adicionou-se a água.

Nas amostras de malha azul do resíduo do corte de malha (E29-8) e da malha branca de resíduo do corte de malha (E30-9), aplicou-se o azoto nas amostras e não se adicionou água. Na malha branca repetiu-se a aplicação de azoto.

Todos os ensaios com exceção dos ensaios dos fios de algodão resíduo encolagem (E28-7), da malha azul resíduo corte malha (E29-8) e da malha branca resíduo corte malha (E30-9) foram levados ao ultrassom durante 3 min, com uma frequência de 50/60 Hz.

Após o tratamento de dissolução dos resíduos transferiu-se a mistura para tubos de equipamento de centrifugação e procedeu-se à mesma durante 5 minutos a 3000 rpm.



Figura 23 – Amostra da malha branca resíduo do corte malha (E22-1) após centrifugação

Após nova observação das amostras fez-se uma seleção das amostras que apresentavam visualmente uma maior dissolução das fibras, amostra de malha branca resíduo do corte de malha (E22-1), malha branca resíduo do corte de malha (E23-2), malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) e amostra de malha branca resíduo do corte de malha (E21) que foi sujeito à aplicação de azoto e de uma agitação semelhante aos ensaios E22-1, E23-2 e E27-6.



Figura 24 – Imersão das amostras em azoto líquido.

Procedeu-se a uma agitação a 15.000 rpm durante 1 min. (a temperatura atingida durante a agitação rondou os 31°C a 54°C). No final separou-se o clarificado do resíduo sendo que cada uma das frações foi colocada em placas de polipropileno sob a forma de filme (*casting*). A regeneração da celulose dissolvida pode ser feita por precipitação com um não solvente, tendo neste caso sido aplicadas a água e acetona.

3.3. Métodos de Caracterização

Após os ensaios de regeneração da celulose procedeu-se a uma caracterização físico/química e térmica. Na caracterização das amostras foram utilizados os seguintes equipamentos:

a) Espectroscopia de Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia FTIR permite identificar grupos funcionais na estrutura química e a cristalinidade da celulose. Os espectros foram registados à temperatura ambiente no ar com 45 varrimentos usando um espectrofotómetro IRAffinity-1S com o acessório ATR de diamante KCS-5, usando como *background* o suporte vazio. A resolução foi de 4 cm⁻¹, e o intervalo de leitura foi de 400-4000 cm⁻¹.

Previamente à análise procedeu-se ao acondicionamento das amostras durante 48 horas. Foram utilizadas amostras de cerca de 2 mg. Estas foram sujeitas a uma secagem a cerca de 105°C na estufa durante 5 minutos.

Para determinar a cristalinidade das fibras de celulose, o índice de ordem lateral IR (LOI (IR)) e o índice de cristalinidade total IR (TCI (IR)) foram calculados de acordo com as seguintes equações propostas por Nelson e O'Connor (Fan, Dai and Huang, 2012; De Silva and Byrne, 2017):

$$LOI (IR) = \frac{Absorv\hat{a}ncia^{10} (1420 cm^{-1})}{Absorv\hat{a}ncia (898 cm^{-1})}$$

$$TCI (IR) = \frac{Absorv\hat{a}ncia (1375 cm^{-1})}{Absorv\hat{a}ncia (2900 cm^{-1})}$$

b) Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC)

A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) permite medir a quantidade de energia calorífica (fluxo de calor) trocada entre a amostra e o meio ambiente em comparação com um material de referência associadas a transições nas amostras em função da variação de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão (T_f) e temperatura de degradação.

A temperatura vítrea é o fenómeno que num determinado intervalo de temperatura, o polímero passa de um estado mais ordenado (mais rígido) para um estado menos ordenado (mais flexível) (Almeida, 2009).



Figura 25 – Aparelho DSC

As amostras foram pesadas e colocadas em cápsulas de alumínio. Os ensaios decorreram, no aparelho apresentado na Figura 25, para gamas de temperatura de 20°C a 110°C para se eliminar

¹⁰ Medida da capacidade de uma substância de absorver luz de um comprimento de onda especificado. É igual ao logaritmo do recíproco da transmitância.

a humidade e de 20°C a 350°C, em atmosfera de azoto com um fluxo de 200 ml/min. Como referência foi usada uma cápsula de alumínio vazia e a velocidade de aquecimento foi de 10°C/min⁻¹. Na celulose, a presença de ligações hidrogénio intermoleculares dificulta muito o movimento rotacional das ligações químicas ocorrendo a decomposição antes da transição vítrea (Almeida, 2009).

c) Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica fornece informações sobre a variação de massa de uma amostra em função da temperatura, que podem significar a dessorção e a absorção, sublimação, vaporização, oxidação, redução e decomposição desta amostra. Cada composto apresenta uma curva termogravimétrica característica que representa a sequência de reações físico-químicas que ocorrem num intervalo de temperatura definido. Nas curvas TG relaciona-se a percentagem de massa com a temperatura. No caso da celulose e seus derivados, as análises de TG fornecem informações de temperatura de decomposição e/ou degradação das cadeias (Almeida, 2009).



Figura 26 – Aparelho TGA

Previamente à análise procedeu-se ao acondicionamento das amostras durante 48 horas. Foram utilizadas amostras de cerca de 2 mg. Estas foram sujeitas a uma secagem a cerca de 105°C na estufa durante 5 minutos. Os ensaios foram efetuados, no aparelho conforme exibido na Figura 26, entre a temperatura ambiente e 700°C, á velocidade de aquecimento de 10°C min⁻¹ em atmosfera de azoto com um fluxo de 200 mL/min.

4. APRESENTAÇÃO E ANÁLISE DE RESULTADOS

O presente capítulo tem como propósito apresentar e analisar os resultados obtidos nos vários tipos de ensaios experimentais realizados, assim como os resultados relativos à caracterização das amostras destes ensaios.

4.1. Sinopse dos resultados da dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Com base no método e procedimentos descritos no ponto 3.2. foram verificados os resultados conforme resumido na Tabela 14.

Tabela 14 – Resumo dos resultados dos ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Observações	Resultado
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E1)	Verificou-se no final do ensaio que as fibras não estavam dissolvidas. Manteve-se a solução a 0°C e observou-se, não tendo sido verificadas alterações. Com a adição do não solvente (solução H ₂ SO ₄) ao sobrenadante não se observa precipitação	NOK
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E2)	Verificou-se no final do ensaio que as fibras não estavam dissolvidas. Manteve-se a solução a 0°C e após cerca de 30 min. aparentemente as fibras estavam dissolvidas. Após adição da solução H ₂ SO ₄ não houve qualquer formação de filme	NOK
Fios de Algodão Resíduo Urdissagem (E3, E5) e Algodão Branqueado (E4, E6)	Verificou-se no final do ensaio que as fibras não estavam totalmente dissolvidas. Após adição da solução H ₂ SO ₄ não houve qualquer formação de filme	NOK
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E7) e Malha Branca Resíduo Corte Malha (E8)	Verificou-se no final do ensaio que as fibras não estavam totalmente dissolvidas. Após adição da solução H ₂ SO ₄ não houve qualquer formação de filme	NOK

Nas condições realizadas dos ensaios não se observou solubilização, o que pode ser explicado pelo elevado grau de polimerização das fibras de algodão.

Face aos resultados obtidos nos ensaios descritos e aos trabalhos realizados por Liu e colaboradores (Liu *et al.*, 2019) procedeu-se a um pré-tratamento das amostras com solução de

ácido sulfúrico a 0,1% de forma a reduzir o grau de polimerização do algodão e assim aumentar a sua solubilidade. Nestes ensaios também foi aumentada a concentração do hidróxido de sódio e de ureia na solução. Tal como anteriormente não se observou dissolução da amostra.

Após aplicação dos tratamentos descritos numa segunda fase, obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 15.

Tabela 15 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Ureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Observações	Resultado
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E9, E9A, E9B)	Verificou-se no final do ensaio que não houve formação de qualquer filme	NOK

Não foi possível de acordo com os métodos experimentais utilizados atingir resultados satisfatórios com base na dissolução com os solventes aquosos hidróxido de sódio/ureia.

4.2. Sinopse dos resultados da dissolução com base nos solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia

Com base no método e procedimentos descritos no ponto 3.2. foram verificados os resultados conforme resumido na Tabela 16.

Tabela 16 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia

Identificação do(s) resíduo(s)	Observações	Resultado
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E20,21)	Verificou-se no final do ensaio que as fibras não estavam totalmente dissolvidas. Colocou-se a solução na placa e obteve-se um filme embora não consistente. Após adição de água destilada não se obteve filme	NOK

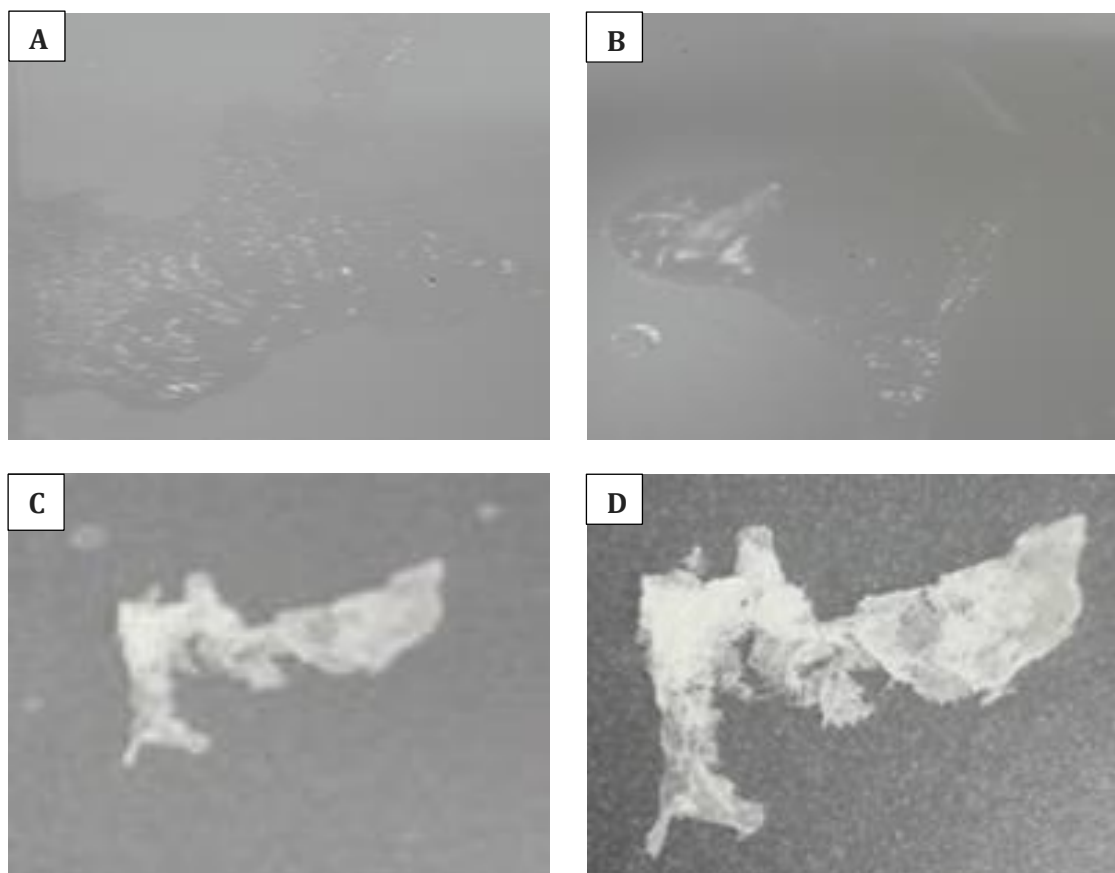


Figura 27– A – Sobrenadante do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E20) colocado num suporte de polipropileno; B - Sobrenadante do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) colocado num suporte de polipropileno; C – Aspeto após 48h do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E20), não houve formação de filme; D - Aspeto após 48h do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21), não houve formação de filme

Foram assim realizados os ensaios variando as condições dos mesmos e obtivemos a formação de filmes nos ensaios descritos na Tabela 17 os quais foram caracterizados.

Tabela 17 – Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tiourea

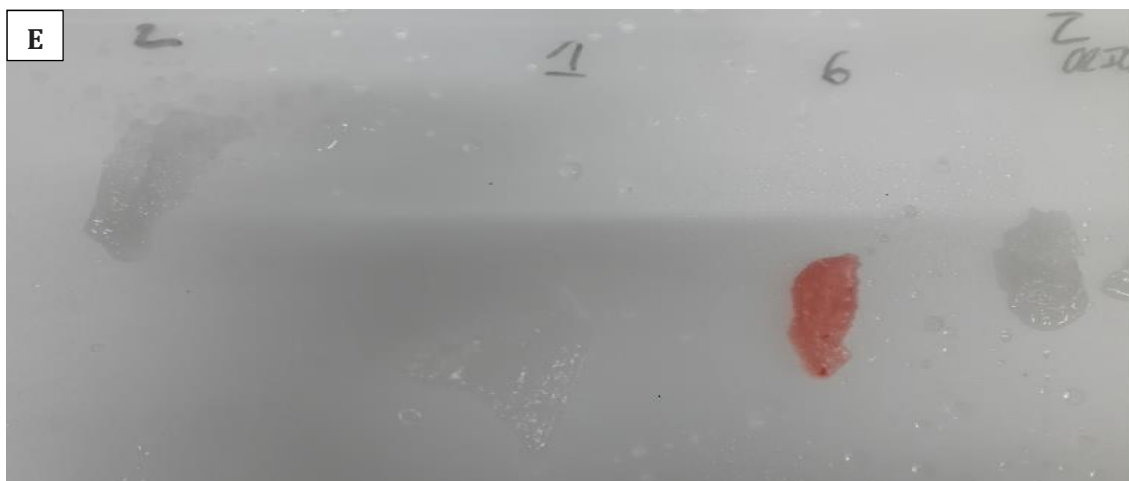
Identificação do(s) resíduo(s)	Observações	Resultado
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E22-1)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada a obtenção de um filme	OK
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E23-2)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada a obtenção de um filme	OK
Malha Branca - rodela de malha - Resíduo Corte Malha (E24-3)	Visto não se verificar nenhuma degradação na rodela, excluiu-se o ensaio	--

Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E25-4) e Fios de Algodão Resíduo Urdissagem (E26-5)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada que não se obteve um filme consistente	NOK
Malha Vermelha Resíduo Corte Malha (E27-6)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada a obtenção de um filme	OK
Fios de Algodão Resíduo Encolagem (E28-7), Malha Azul Resíduo Corte Malha (E29-8) e Malha Branca Resíduo Corte Malha (E30-9)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada que não se obteve um filme consistente	NOK

Conforme exposto, a regeneração da celulose dissolvida pode ser feita por precipitação com um não solvente, tendo neste caso sido aplicadas a água e acetona. Após a aplicação da acetona nos ensaios onde obtivemos filmes procedeu-se à caracterização dos seguintes ensaios descritos na Tabela 18.

Tabela 18– Resumo dos resultados de ensaios realizados com os solventes aquosos Hidróxido de Sódio/Tioureia com formação de filme com a aplicação de não solvente água e acetona

Identificação do(s) resíduo(s)	Observações	Resultado
Malha Branca Resíduo Corte Malha (E22-1), Malha Branca Resíduo Corte Malha (E21), Malha Branca Resíduo Corte Malha (E23-2) e Malha Vermelha Resíduo Corte Malha (E27-6)	Verificou-se no final do ensaio, após adição de água destilada e acetona obteve-se um filme	OK



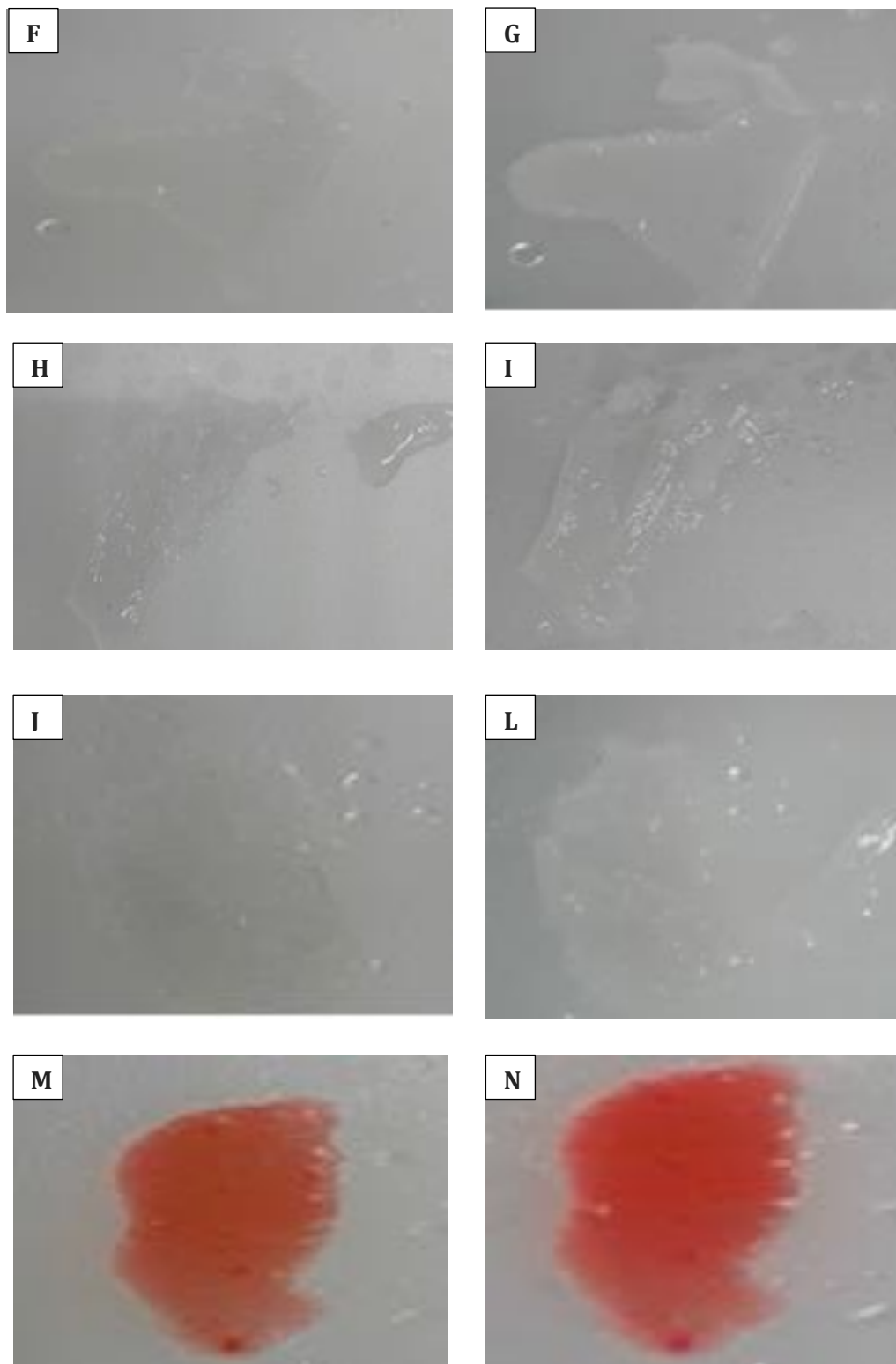


Figura 28 – E – Filmes dos ensaios malha branca resíduo corte malha (E23-2) , malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) e malha branca resíduo corte malha (E21) colocados num suporte de polipropileno; F - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água; G - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona; H – Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha(E23-2) com não solvente água; I - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona; J - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água; L - Filme do ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona; M – Filme do ensaio de malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água; N – Filme do ensaio de malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona

A Figura 28 mostra imagens dos filmes regenerados preparados a partir de soluções de celulose conforme descrito na Tabela 13. Os filmes obtidos a partir dos ensaios malha branca resíduo corte malha apresentam-se homogêneos e transparentes. O filme obtido a partir do ensaio malha vermelha resíduo corte malha apresenta-se homogêneo.

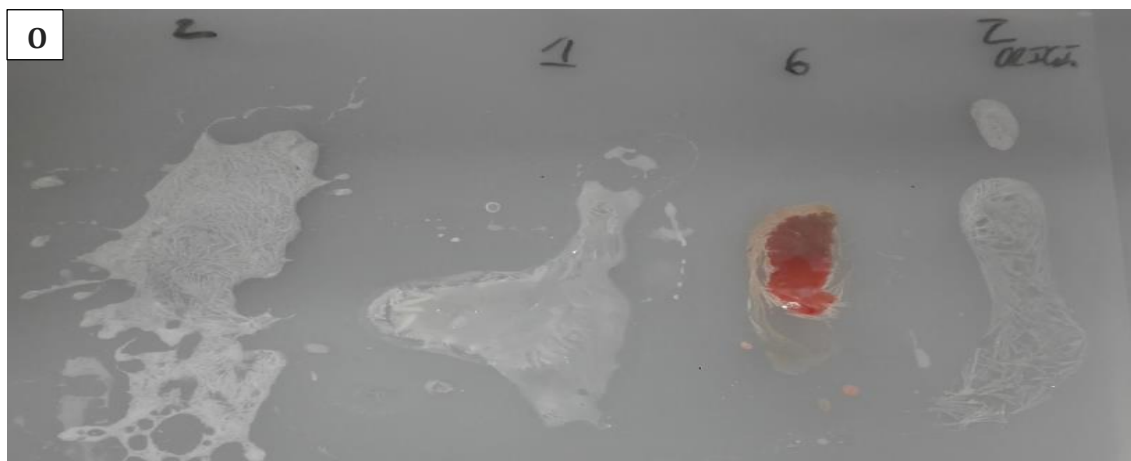


Figura 29 - 0 – Após secagem das amostras obtidas nos ensaios malha branca resíduo corte malha (E23-2), malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) e malha branca resíduo corte malha (E21) colocados num suporte de polipropileno (> 48 h)

A Figura 29 mostra imagem dos filmes de celulose após secagem (período superior a 48h). Os filmes após secagem apresentam uma tendência semelhante aos filmes húmidos em termos de homogeneidade, apresentando maior consistência nos ensaios malha branca resíduo corte malha (E22-1) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6). De forma a melhorar este aspeto seria importante no âmbito de outro estudo aumentar a concentração de celulose para se tentar manter as propriedades (transparência, homogeneidade e estabilidade) dos filmes em húmido. Nesta fase, após secagem dos filmes, não há evidência visual de celulose não dissolvida, pois não apresentam quaisquer agregações (fibras ou conjuntos de fibras) apuráveis quando verificamos visualmente os ensaios.

4.3. Resultados da Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier FTIR

A mudança na estrutura da celulose pode ser quantificada por espectroscopia no infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR). A estrutura da celulose, das amostras tratadas foram assim

estudadas nomeadamente as amostras dos ensaios malha branca resíduo corte malha (E22-1), malha branca resíduo corte malha (E23-2), malha branca resíduo corte malha (E21) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6). Deste modo fez-se a análise das amostras originais da malha branca e vermelha que deram origem a estes mesmos ensaios.

Pretende-se ainda para além da estrutura química investigar a cristalinidade das fibras da celulose. Selecionou-se os espectros da amostra inicial e as obtidas após os ensaios de regeneração (dissolução/solidificação) nos ensaios malha branca resíduo corte malha (E21) e ensaio malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) que são apresentados nas Figuras 30 a 35.

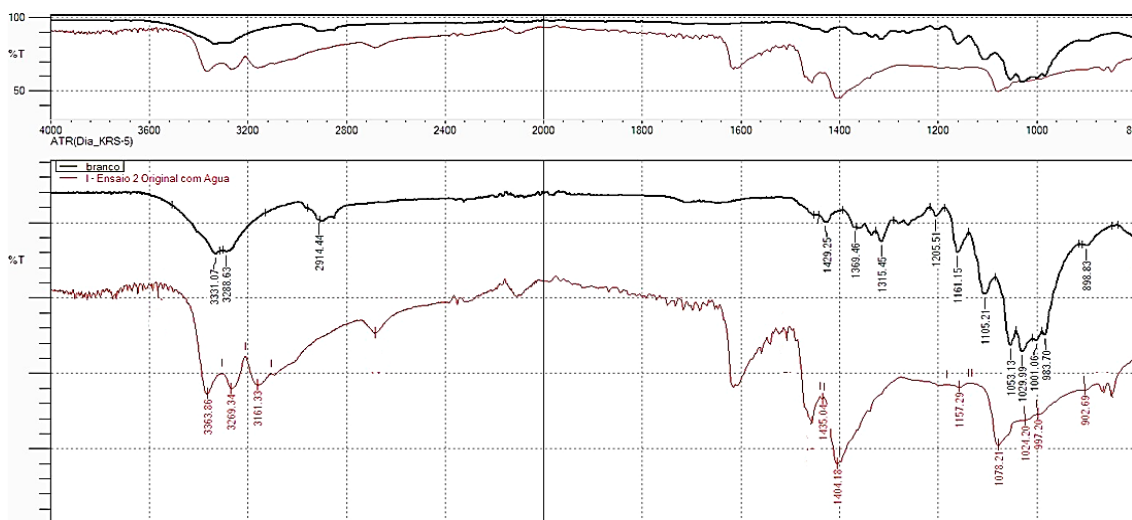


Figura 30 – Espetro FTIR-ATR da amostra original da malha branca sobreposto ao ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente água

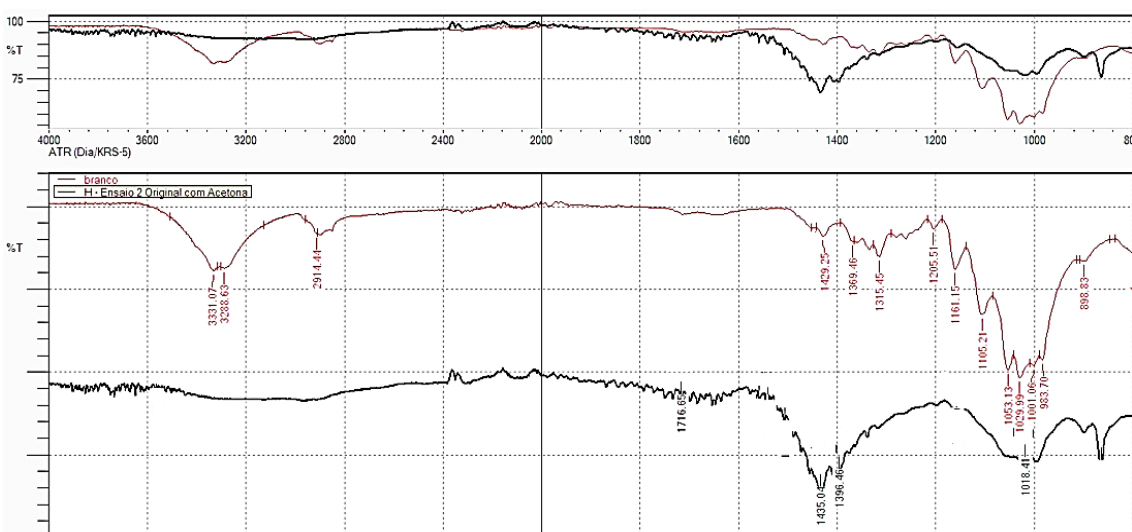


Figura 31– Espetro FTIR-ATR da amostra original da malha branca sobreposto ao ensaio de malha branca tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona

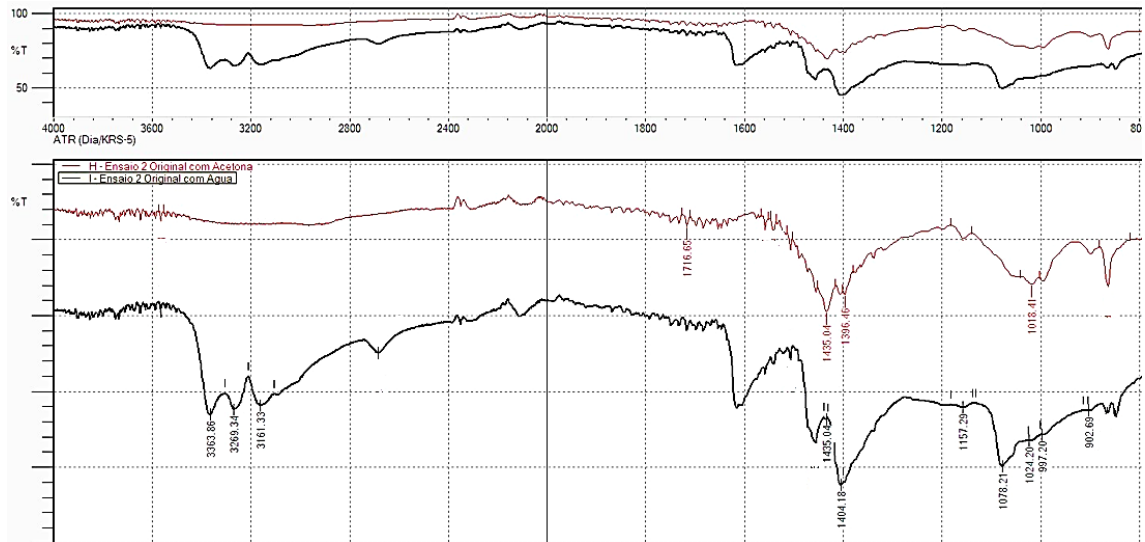


Figura 32 – Espetro FTIR-ATR do ensaio de malha branca tratada do residuo corte malha (E21) com não solvente acetona sobreposta ao ensaio de malha branca tratada do residuo corte malha (E21) com não solvente água

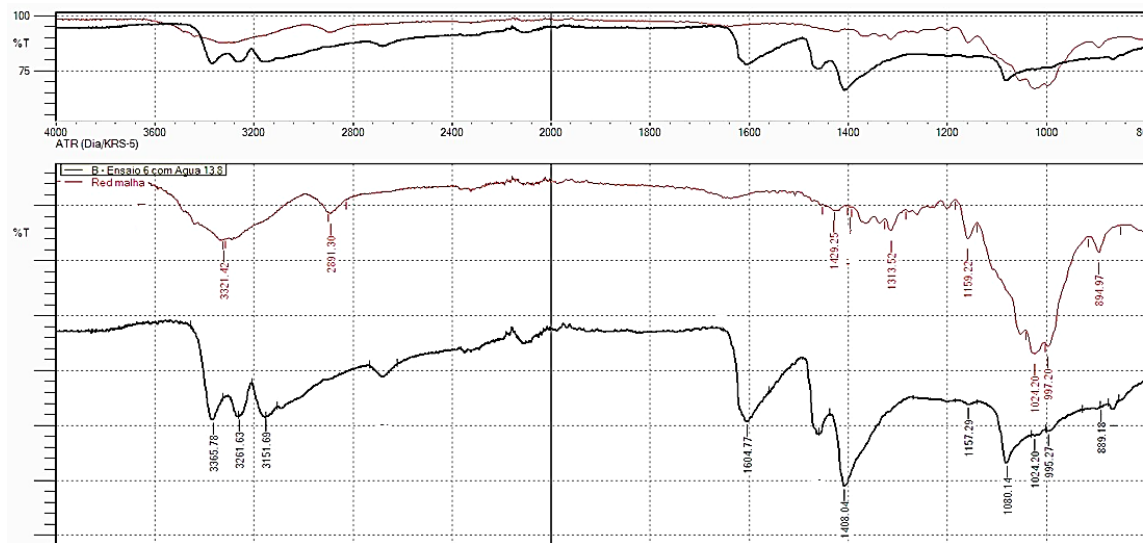


Figura 33 – Espetro FTIR-ATR da amostra original da malha vermelha sobreposta ao ensaio de malha vermelha tratada do residuo corte malha (E27-6) com não solvente água

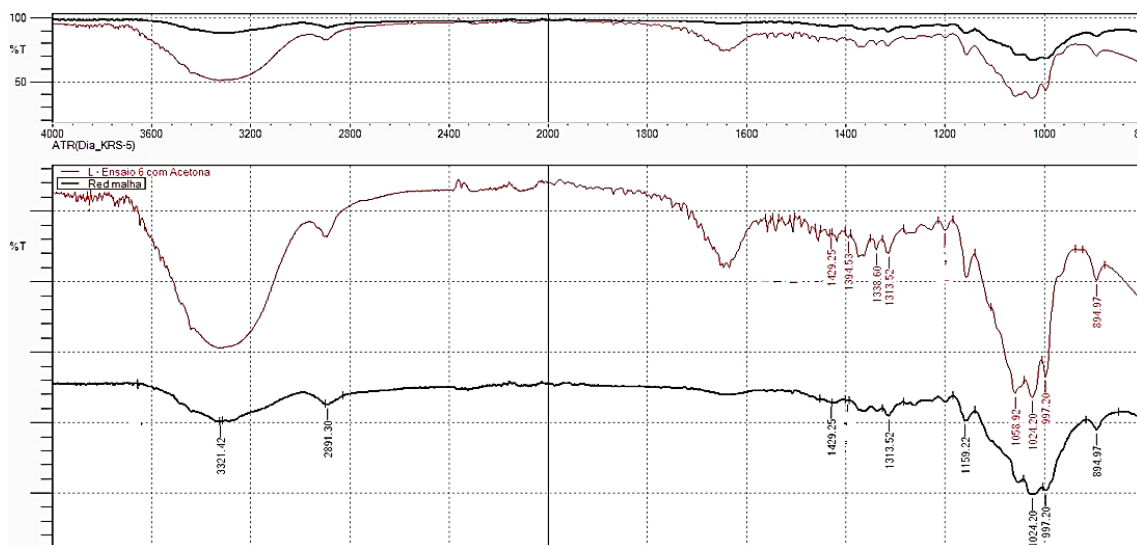


Figura 34 – Espectro FTIR-ATR do ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona sobreposta ao da amostra original da malha vermelha

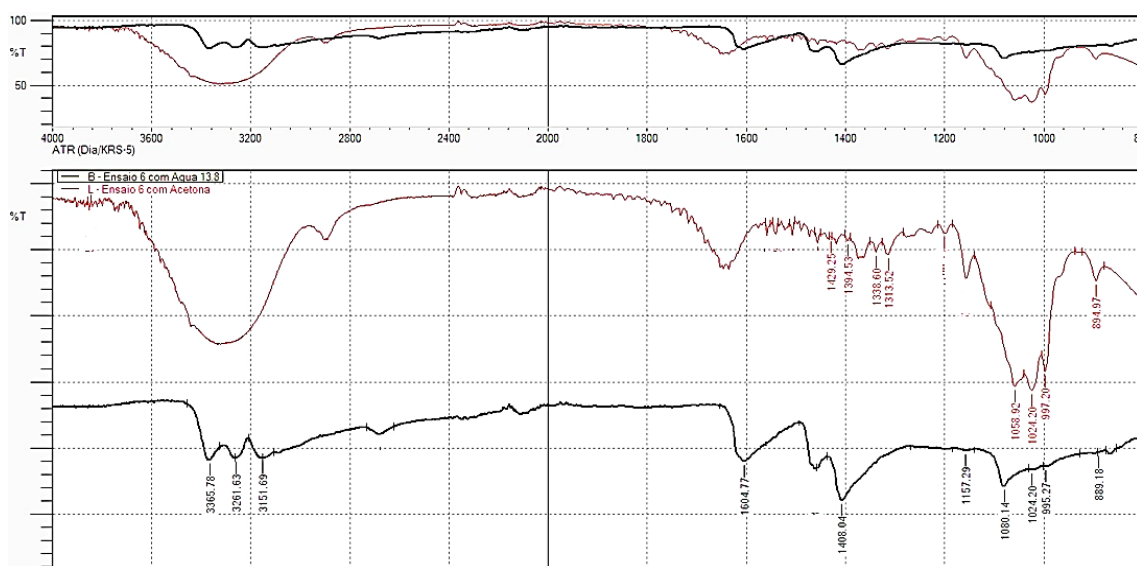


Figura 35 – Espectro FTIR-ATR do ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona sobreposta ao ensaio de malha vermelha tratada do resíduo corte malha (E21) com não solvente água

De acordo com a literatura verifica-se em todas as **fibras de celulose regeneradas** , picos de celulose características em torno de $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1375\text{ cm}^{-1}$ que são observados nos vários espectros FTIR e que podem ser atribuídas a diferentes vibrações de elongação O-H, flexão CH, ligação de água e vibrações de elongação C-H, respetivamente. A banda em $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$ está associada com a quantidade da estrutura cristalina, enquanto a banda em $\sim 898\text{ cm}^{-1}$ é

atribuída à região amorfa na celulose (Fengel and Strobel, 1994; Fan, Dai and Huang, 2012; De Silva and Byrne, 2017). É apresentada na Tabela 19 um resumo das principais bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho para as amostras selecionadas (malha branca resíduo corte malha (E21) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6)).

Tabela 19 – Relação das bandas de absorção dos espectros na região do infravermelho nas amostras *de malha branca resíduo corte malha (E21) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6)* (Chung, Lee and Kyung, 2004; Oh *et al.*, 2005; Liang *et al.*, 2007; Kuo and Lee, 2009; Bocek *et al.*, 2015; De Silva and Byrne, 2017)

Antes da Dissolução (cm ⁻¹)	Depois da Dissolução (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Características do Pico
~ 3300	~ 3365	3200-3570	Estiramento da ligação O-H
~ 2900	~ 2679	2800-3000	Estiramento da ligação C-H
~ 1640	~ 1604	1633-1650	Deformação angular da molécula de água (água retida em regiões não cristalinas da celulose)
~ 1420	~ 1462	1420-1433	Deformação angular CH ₂ / Deformação O-H
~ 1375	~ 1373	1372-1368	Estiramento da ligação C-H
~ 1169	~ 1157	1160-1178	Estiramento assimétrico da ligação (C ₁ -O-C ₂)
~ 1058	~ 1088	1057-1092	Vibração de estiramento da ligação C-O
~ 898	~ 889	897-900	Estiramento da ligação glicosídica (C ₁ -O-C ₄) - Ligação β-glucose da cadeia

A celulose natural é caracterizada por bandas de absorção na faixa de 3000-3700 cm⁻¹ (ampla) para ligações H intra e intermoleculares de grupos OH e uma série de bandas entre os 800-1400 cm⁻¹. A transição da celulose da forma polimorfa Celulose I para a forma polimorfa Celulose II está associada a mudanças nas formas das bandas de absorção de OH, onde uma banda aparece aproximadamente em ~3350 cm⁻¹ (Oh *et al.*, 2005; Bocek *et al.*, 2015). Verificou-se em ambos os espectros FTIR que representam os ensaios com água que aparecem três picos associados nomeadamente a 3363 cm⁻¹, 3269 cm⁻¹ e 3161 cm⁻¹ no ensaio 2 original com água e 3365 cm⁻¹, 3261 cm⁻¹ e 3151 cm⁻¹ no ensaio 6 com água que podem estar associadas ao pré-tratamento das amostras com azoto líquido o azoto, pois potencializa uma maior rutura nas fibras.

O pico a sensivelmente 3364 cm⁻¹ indica a presença de água. Este deve-se à redução do número de diferentes tipos de ligações de hidrogénio no estado seco em comparação com o estado

hidratado, com ligações de hidrogénio intermoleculares entre as porções hidrofílicas nas cadeias de celulose.

No resíduo de malha branca original é visível um pico a 2914 cm^{-1} indicador de ceras/parafinas que permaneceram no resíduo e que não foram totalmente eliminadas não sendo visível no resíduo de malha vermelha original.

Nos espectros de malha branca resíduo corte malha (E21) e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) estão presentes todos os picos atribuídos à celulose observando-se pequenas variações na percentagem de transmitância.

As bandas entre $\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ e $\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ são bem definidas, indicando a alteração do padrão em relação à amostra original sem qualquer tratamento. Este aspeto é típico da transição do padrão das ligações de hidrogénio durante a regeneração (celulose I para celulose II), denotando-se a diferença entre os ensaios tratados com não solvente água quando comparados com os ensaios tratados com não solvente acetona. Em geral, a mudança na estrutura cristalina da celulose leva ao desaparecimento ou redução da intensidade da banda de absorção a 1429 cm^{-1} , correspondente a CH_2 da estrutura cristalina de celulose.

4.3.1. Resultados dos Índices de Cristalinidade

As fibras de celulose compreendem regiões cristalinas (ordenadas) e amorfas (menos ordenadas) (De Silva and Byrne, 2017). A quantidade relativa de cristalinidade na celulose pode ser descrita pelo denominado índice de cristalinidade (CI). O'Connor sugeriu o Índice de Ordem Lateral (LOI) para medir o CI para a celulose considerando a razão de absorvância entre 1420 e 898 cm^{-1} (A_{1420} / A_{898}) (Nelson and O'Connor, 1964; Fengel and Stobel, 1994; Fan, Dai and Huang, 2012; De Silva and Byrne, 2017). Posteriormente, Nelson e O'Connor apresentam o Índice de Cristalinidade Total (TCI) para descrever o CI da celulose tomando a razão de absorvância entre 1375 e 2900 cm^{-1} (A_{1375} / A_{2900}) (Fengel and Stobel, 1994; Fan, Dai and Huang, 2012; De Silva and Byrne, 2017). O valor da razão TCI aumenta quanto maior a cristalinidade e reflete as mudanças observadas no processamento da celulose regenerada.

O valor de TCI reflete o grau de cristalinidade enquanto o LOI está relacionado com o grau geral de ordem no polímero de celulose (Nelson and O'Connor, 1964; De Silva and Byrne, 2017). Procedeu-se ao cálculo do índice de cristalinidade das várias amostras selecionadas conforme descrito no ponto 3.2. e obtiveram-se os resultados presentes na Tabela 20.

Tabela 20 – Índice de cristalinidade das amostras

Identificação do(s) resíduo(s)	Índice de cristalinidade LOI(IR) (%)	Índice de cristalinidade TCI (IR) (%)
<i>Malha branca resíduo corte malha original</i>	<i>1,09</i>	<i>0,99</i>
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água	1,00	0,99
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona	1,12	0,97
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água	0,87	0,65
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona	0,89	0,86
Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água	0,88	0,82
Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona	1,07	0,94
<i>Malha vermelha resíduo corte malha original</i>	<i>1,08</i>	<i>0,98</i>
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água	0,91	0,84
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona	1,14	0,93

Comparando a cristalinidade das várias amostras, verificam-se valores muito semelhantes o que sugere que a estrutura entre eles é muito similar, o que infunde que o solvente utilizado atua sobre a estrutura cristalina da celulose nativa da celulose transformando-a em celulose II para que ocorra a dissolução de acordo com estudos efetuados (Zhang *et al.*, 2005; De Silva and Byrne, 2017). Os índices de cristalinidade das amostras tratadas sugerem que não ocorreu nenhuma degradação óbvia das moléculas de celulose durante os processos de dissolução e regeneração.

4.4. Resultados da Calorimetria Diferencial de Varrimento DSC

As duas amostras de resíduos, malha branca e malha vermelha e os filmes obtidos após dissolução e regeneração da celulose foram analisadas com a técnica de Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC). O objetivo foi avaliar a estabilidade térmica das amostras, sendo que a degradação térmica é influenciada pela estrutura supramolecular da celulose. Nas Figuras 36 a 40 podemos observar as curvas DSC das amostras selecionadas e descritas na Tabela 13.

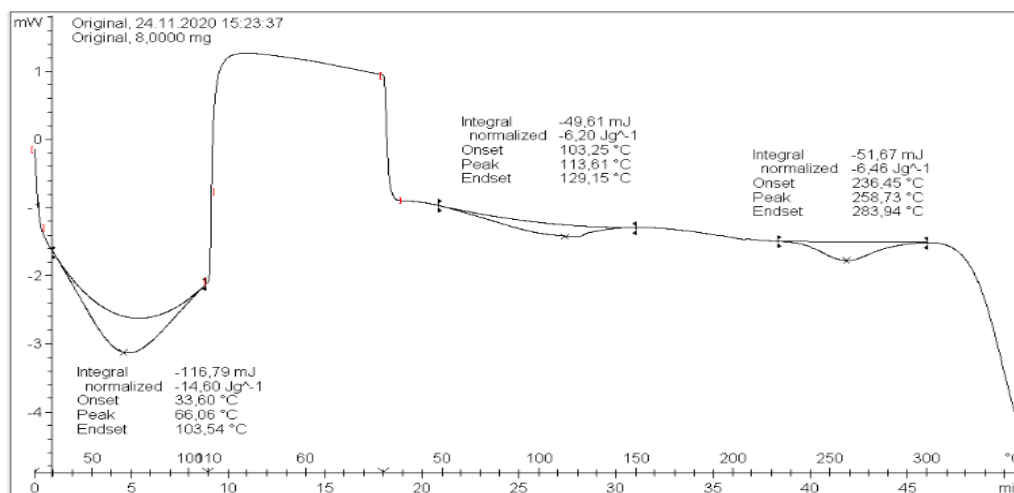


Figura 36 – Curva DSC da amostra original da malha branca

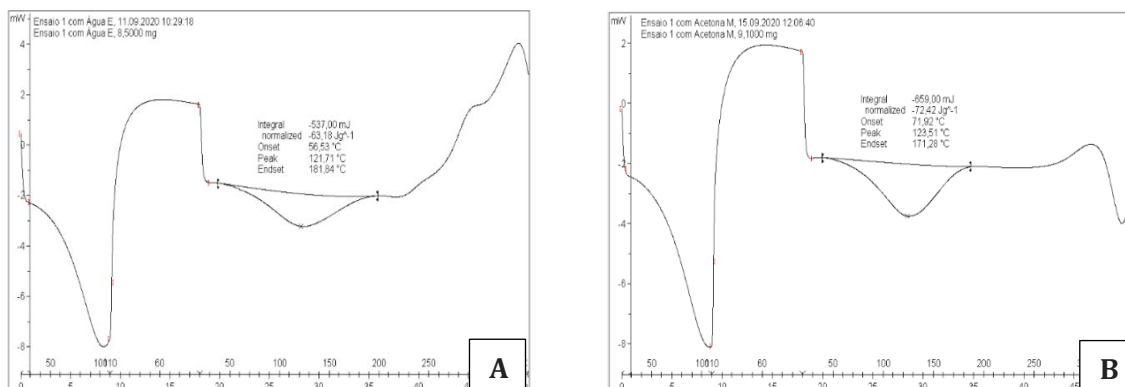


Figura 37 – A - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água; B – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona

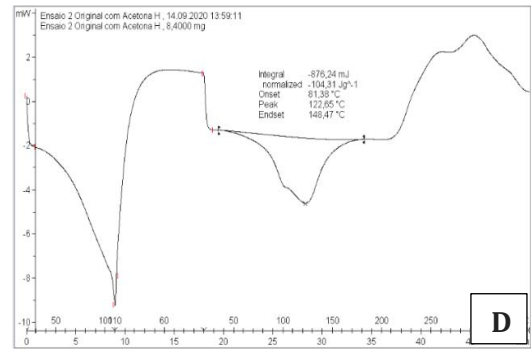
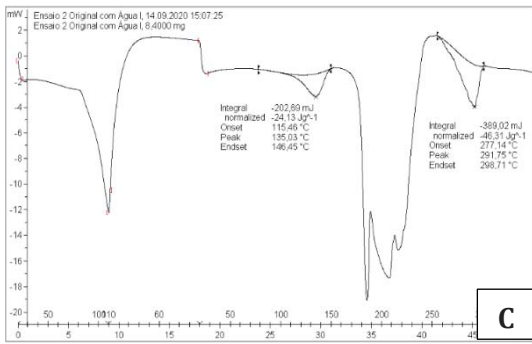


Figura 38 - C - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água; D – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona

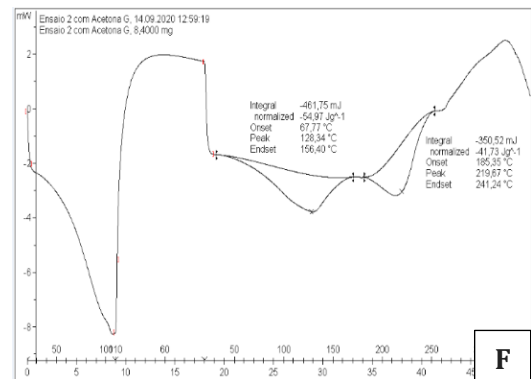
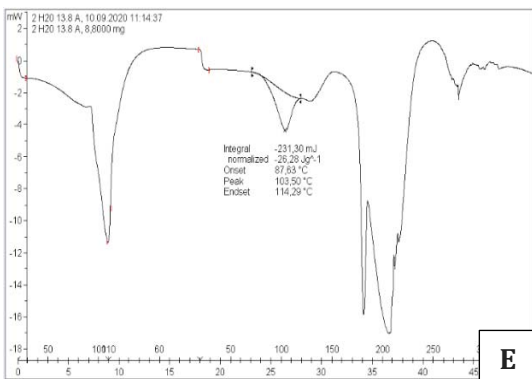


Figura 39 – E - Curva DSC da celulose regenerada malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água; F – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona

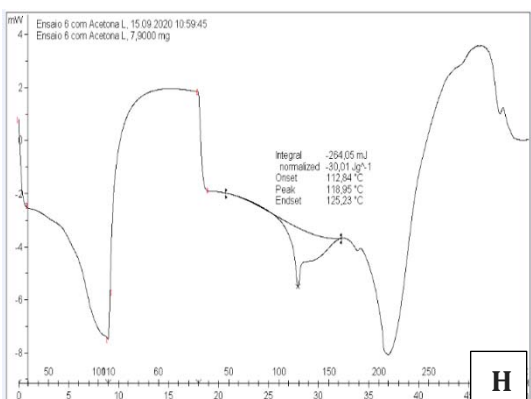
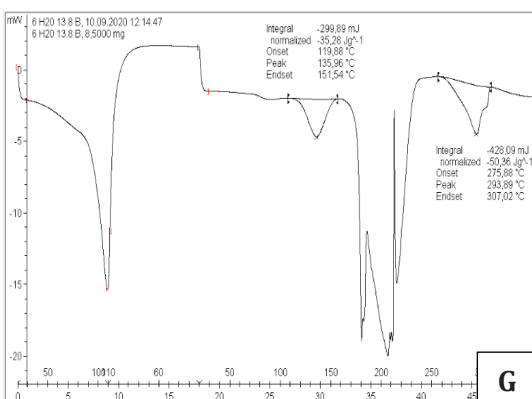


Figura 40 – G - Curva DSC da celulose regenerada malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água; H – Curva DSC da celulose regenerada com não solvente acetona

Verificando as curvas DSC das amostras selecionadas observa-se que em todas as amostras um pico endotérmico abaixo ou a rondar os 100°C, que corresponde à perda de água (evaporação da água), conforme podemos verificar na Tabela 21 onde se apresenta um resumo das transições nas amostras em função da variação da temperatura, perda de água por evaporação e decomposição.

Tabela 21 – Resumo dos picos das várias amostras tratadas

Identificação do(s) resíduo(s)	Temperatura Onset (°C)	Temperatura Endset (°C)	Pico (°C)
<i>Amostra original de malha branca</i>	<i>103,25</i>	<i>129,15</i>	<i>113,61</i>
	<i>236,45</i>	<i>283,94</i>	<i>258,73</i>
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água	56,53	181,84	121,71
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona	71,92	171,28	123,51
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água	115,46	146,45	135,03
	277,14	298,71	291,75
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona	81,38	148,47	122,65
Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água	87,63	114,29	103,50
Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona	67,77	156,4	128,34
	185,35	241,24	219,67
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água	119,88	151,54	135,96
	275,88	307,02	293,89
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona	112,84	125,23	118,95

Os picos endotérmicos característicos da celulose nativa, ocorrem na faixa dos 50-150°C observando as curvas DSC (Ciolacu, Ciolacu and Popa, 2011). Uma mudança na temperatura máxima do processo de desidratação para valores mais elevados pode ser notada com a diminuição do grau de cristalinidade. Assim, temos a temperatura máxima do pico entre 103,50°C 135,96°C analisando os vários ensaios com água.

O pico de desidratação endotérmico aparece entre 110 e 160°C numa curva DSC típica de celulose e aumenta quando o grau de cristalinidade da celulose diminui. Uma vez que as áreas cristalinas de celulose apenas absorvem uma quantidade muito pequena de água, a sorção de água na celulose ocorre quase inteiramente nas regiões amorfas (Bertran and Dale, 1986).

Em alguns ensaios são observados um segundo pico, como por exemplo no termograma da Figura 38 C para o ensaio com água (resíduo de malha branca) e no da Figura 40 G com água (resíduo de malha vermelha) no intervalo dos 250-400°C (não mostrada), que corresponde à ruptura das ligações glicosídicas, com formação de laevoglucose (L-glucose¹¹). Este comportamento é explicado pelo facto de que a reação de degradação térmica começa no domínio amorfo da celulose (Ciolacu, Ciolacu and Popa, 2011). A decomposição térmica da celulose consiste numa serie de reações. Estas reações ocorrem pela rotura de ligações glicosídicas, ligações C – H, C – O e C – C, em conjunto com os efeitos da desidratação, descarboxilação e descarbonilação (Li *et al.*, 2001; Morgado *et al.*, 2011).

Nestes dois termogramas é detectado um pico máximo de 291,75°C (onset a 277,14°C e endset a 298,71°C) e de 293,89°C (onset a 275,88°C e endset a 307,02°C) respetivamente para a Figura 38 C e Figura 40 G ambos com água. O maior pico endotérmico verificou-se em 291,75 °C e 293,89 °C no ensaio de malha branca resíduo do corte de malha (E21) e da malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água, e o maior pico exotérmico para a celulose regenerada em 298,71°C e 298,71°C no ensaio de malha branca resíduo do corte de malha (E21) e da malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água respetivamente. Estes picos exotérmicos podem ser atribuídos à decomposição da celulose. As temperaturas mais baixas do que as normalmente encontradas na literatura podem ser justificadas devido à utilização de azoto na pré-preparação nos ensaios realizados.

4.5. Resultados da Termogravimetria TGA

A TGA permite avaliar os comportamentos térmicos da amostra do resíduo de malha original sem tratamento e dos filmes de celulose regenerada obtidos.

¹¹ C₆H₁₂O₆

As curvas obtidas para cada um dos ensaios em análise são apresentadas nas Figuras 41 a 45.

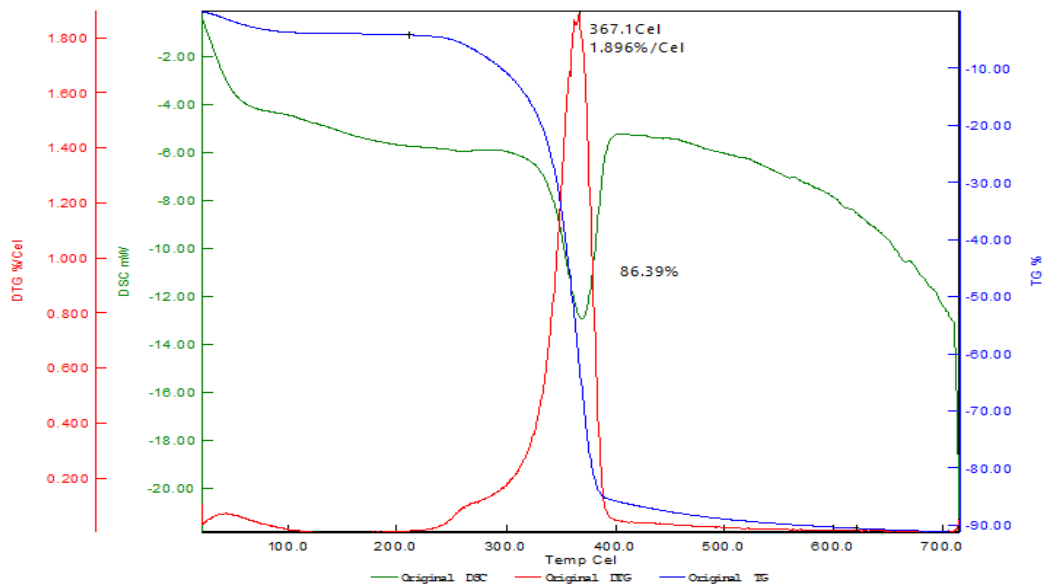


Figura 41 – Espectro TGA da amostra original da malha branca

A amostra apresenta uma ligeira perda de peso entre 50°C e 200°C devido á perda de humidade e uma perda significativa de peso entre 280°C e 400°C (curva TG ¹²) correspondendo á decomposição térmica da celulose (Poletto *et al.*, 2010; De Silva and Byrne, 2017).

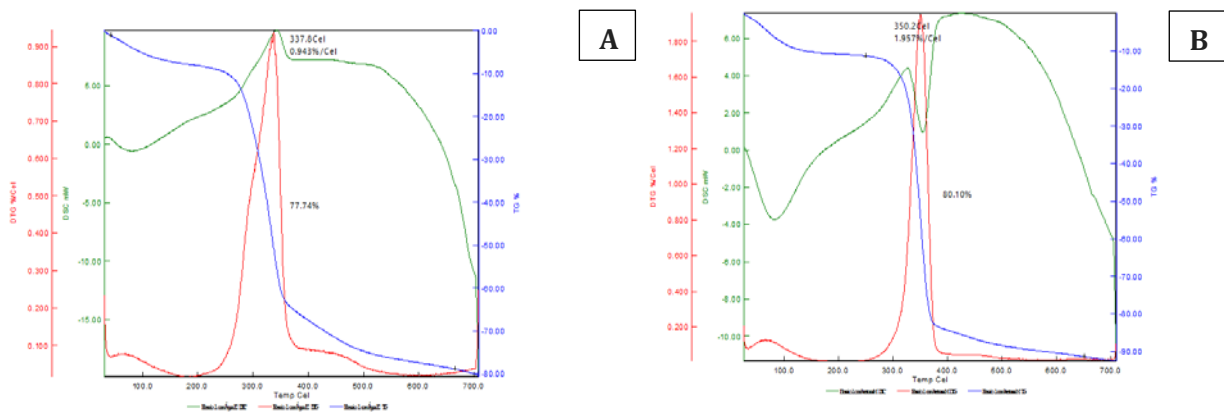


Figura 42 – A - Espectro TGA da celulose regenerada malha branca residuo corte malha (E22-1) com não solvente água; B – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona

¹² Curva Azul

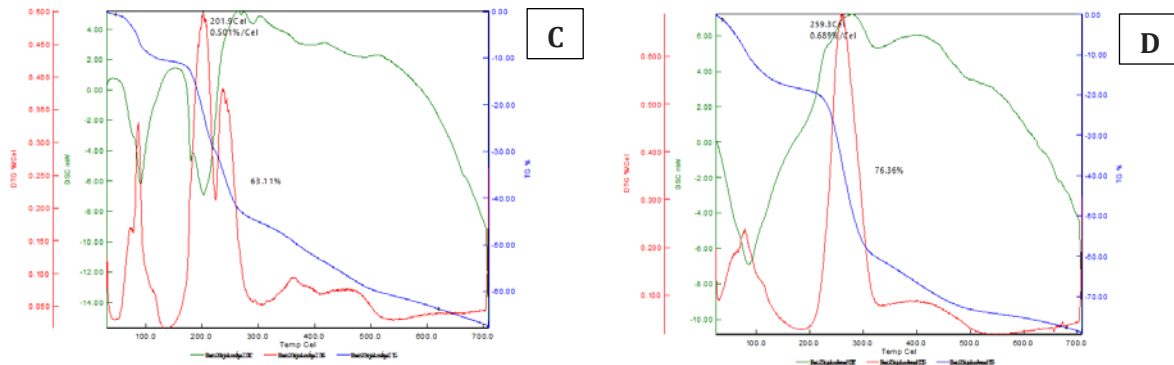


Figura 43 - C –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca residuo corte malha (E21) com não solvente água; D – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona

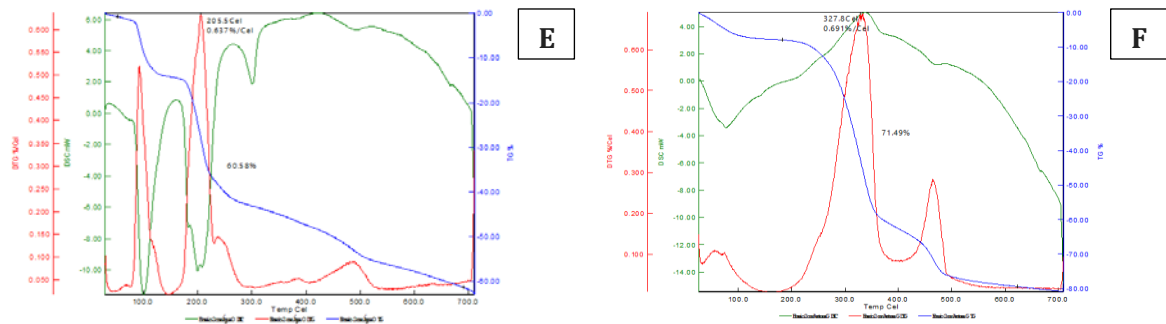


Figura 44 - E –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca residuo corte malha (E23-2) com não solvente água; F – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona

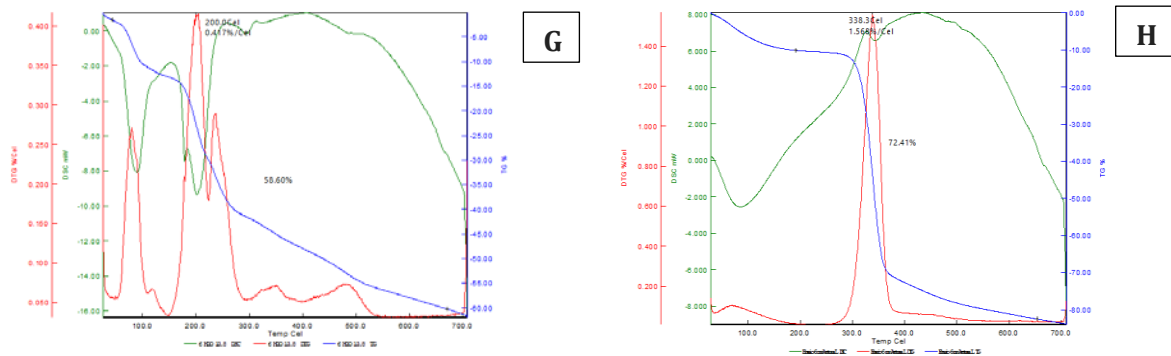


Figura 45 - G –Espectro TGA da celulose regenerada malha branca residuo corte malha (E27-6) com não solvente água; H – Espectro TGA da celulose regenerada com não solvente acetona

Em todas as curvas TG relativas às amostras examinadas verifica-se uma perda inicial de massa abaixo dos 150°C devido à evaporação da água o que tem sido consistente com o verificado na literatura ((Wang *et al.*, 2017). A principal fase de degradação térmica ocorreu na faixa de

temperatura de 200–400 °C em todas as amostras independentemente do não solvente utilizado com água e/ou com acetona. A temperatura de decomposição está relacionada com a cristalinidade, quanto maior a cristalinidade maior é a temperatura de decomposição o que representa uma maior estabilidade (Poletto *et al.*, 2010; De Silva and Byrne, 2017).

Tal como o verificado na análise de acordo com o DSC, a amostra no ensaio de malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água e no ensaio de malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água apresentam resultados muito semelhante o que mais uma vez nos indica que o facto do resíduo ter um tratamento diferente (a primeira sujeita a branqueio e acabamento e a segunda sujeita a um tingimento e acabamento), este fator é irrelevante para os resultados obtidos.

Observando as curvas TG, após os 400°C, a temperatura de deposição térmica de todas as amostras encontra-se estabilizada e apresenta um processo térmico de degradação lento o que pode ser atribuído à maior carbonização de cadeias polissacarídicas causadas pela segmentação das ligações C – C e C – H.

Apresenta-se um resumo, na Tabela 22, das características principais dos termogramas obtidos com amostra original da malha branca e dos ensaios realizados:

Tabela 22 – Resumo dos dados obtidos nos termogramas

Identificação do(s) resíduo(s)	Temperatura max. (°C) ¹³	Perda de massa (%) ¹⁴
<i>Amostra original de malha branca</i>	<i>367,1</i>	<i>83,39</i>
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água	337,8	77,74
Malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona	350,2	80,10
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente água	201,9	63,11
Malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona	259,3	76,36
Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente água	205,5	60,58

¹³ Temperatura máxima de decomposição (Curva DTG)

¹⁴ Perda de massa (Curva TG)

Malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona	327,8	71,49
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente água	200,0	58,60
Malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona	338,3	72,41

Analisando os resultados dos vários ensaios verifica-se que a perda de massa das amostras de celulose regenerada é inferior à perda de massa da amostra original. Observa-se também que as amostras com o não solvente água tem uma perda de massa inferior às que foram tratadas com acetona como não solvente. As maiores perdas de massa correspondem em todos os ensaios às temperaturas de decomposição superiores conforme se observa na Tabela 21. Segundo Ouajai, a perda de massa pode depender da concentração de NaOH com que a fibra foi tratada (Ouajai and Shanks, 2005; Gurgel, 2007) no entanto neste caso específico a diferença de perda de peso pode estar ligada à utilização de água e acetona nos ensaios uma vez que a concentração de NaOH utilizada foi a mesma.

A diminuição da temperatura nos ensaios em que o não solvente é a água pode indicar uma redução na estabilidade térmica, devido a um menor grau de organização das cadeias moleculares na celulose podendo ter origem no tratamento com água versus o tratamento das amostras com acetona. Seria interessante no âmbito de outro estudo aprofundar este ponto.

Nas curvas TGA e DSC podemos verificar que nos ensaios de malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente água, malha branca resíduo corte malha (E22-1) com não solvente acetona, malha branca resíduo corte malha (E21) com não solvente acetona, ensaio malha branca resíduo corte malha (E23-2) com não solvente acetona e malha vermelha resíduo corte malha (E27-6) com não solvente acetona apresentam duas transições. Estes resultados poderão estar relacionados com as condições experimentais designadamente contaminações ou reações paralelas.

5. CONCLUSÕES E DESENVOLVIMENTOS FUTUROS

5.1. Conclusões

O desenvolvimento e a otimização de solventes de celulose eficientes tiveram um enorme impacto no processamento da celulose ao longo dos tempos. Este prosseguirá à medida que aumenta o interesse pela própria celulose como base para novos materiais e aplicações quer devido às várias perspectivas que se pode ter: de ser uma fonte de matéria-prima abundante, de ser uma matéria-prima sustentável e sendo a sua regeneração a partir de resíduos pré-consumidor e pós-consumidor uma forma de se contribuir para um meio ambiente mais sustentável.

Após pesquisa dos vários métodos de dissolução, foram selecionados os métodos de dissolução com base nos solventes aquosos hidróxido de sódio/ureia e nos solventes aquosos hidróxido de sódio/tiourea para este estudo, pois são os que pensando numa viabilidade em termos de processo industrial, possuem características de baixa toxicidade, apresentam baixo custo e em termos de impacto ambiental e de custos são considerados a melhor solução. O baixo custo, a natureza não tóxica dos solventes e a rota de processamento otimizada tornam este método muito promissor para ser adotado pela indústria (Liu *et al.*, 2019). Recentemente um estudo mostrou claramente que a reciclagem de hidróxido de sódio teve um grande impacto na redução da pegada de carbono (Paunonen *et al.*, 2019).

Atualmente os materiais obtidos a partir da celulose regenerada quer sob a forma de novas fibras, filmes, membranas ou outros apresentam características e propriedades adequadas, mas também são obtidas a partir de um processo ecologicamente correto, prometendo substituir outras que são mais poluentes e com subprodutos perigosos.

Como motivação para a escolha dos processos versus solventes, utilizados neste estudo pode apontar-se que todos os solventes selecionados e utilizados neste estudo são não tóxicos, apresentam um custo baixo, os banhos podem ser reciclados e reutilizados podendo concluir que se trata de métodos ecologicamente amigáveis, que cumprem as regulamentações ambientais relativamente aos produtos químicos e à toxicidade dos efluentes do processo. Após vários ensaios com os solventes aquosos hidróxido de sódio/ureia verificou-se que o método de dissolução com base nos solventes aquosos hidróxido de sódio/tiourea conforme descrito, permitiu desenvolver

com sucesso filmes, embora apenas numa pequena escala. A utilização dos solventes aquosos hidróxido de sódio/tioureia mostrou uma maior capacidade de dissolução. Como a tioureia tem uma acidez superior à da ureia pode gerar interações mais fortes com aniões e formar um complexo mais estável do que a ureia, podendo concluir-se que a tioureia solubiliza melhor do que a ureia (Haushalter, Lau and Roberts, 1996; Jiang *et al.*, 2017).

A estrutura da celulose regenerada foi examinada pela Espectroscopia de Infravermelhos com Transformadas de Fourier (FTIR). Os resultados mostram um aumento da banda de absorção da celulose II, componente não cristalina, resultado comprovado pelo cálculo da cristalinidade nomeadamente nas bandas 898 cm^{-1} , ~ 1375 , $\sim 1420\text{ cm}^{-1}$, $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$ nos filmes de celulose regenerado relativamente à amostra de algodão original. As fibras de celulose regeneradas são compostas principalmente de cellose II e celulose amorfa, pois as bandas espectrais características em 1430 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} , 1107 cm^{-1} não são significativas para as fibras de celulose regeneradas (Y. P. Yang *et al.*, 2017).

Em todos os ensaios, dos quais se procedeu à caracterização, utilizando o não solvente água foram verificados os picos 3365 cm^{-1} , 3267 cm^{-1} e 3155 cm^{-1} que podem estar associadas ao comportamento do azoto utilizado, pois potencializa uma maior rutura nas fibras.

Comparando os valores de cristalinidade, estes apresentam-se similares considerando os ensaios efetuados com não solvente água e os ensaios com não solvente acetona. Analisando os resultados do TCI observa-se que a cristalinidade é superior nos ensaios onde se utilizou o não solvente acetona.

Os ensaios de caracterização térmica realizados aos filmes de celulose regenerada mostram o efeito da aplicação do azoto líquido no pré-tratamento das amostras e do não solvente quer na temperatura de decomposição quer na perda de massa.

Os efeitos dos tratamentos aplicados quer em malha branca quer numa malha tingida (presença de corantes aplicados no processo) foram semelhantes.

Da bibliografia e dos resultados obtidos pode-se concluir que para a implementação deste processo deve ser observado os seguintes pontos:

1. Grau de Polimerização (DP) da celulose constituinte das fibras – quanto maior o DP maior a dificuldade na dissolução com os solventes estudados.

2. Processos a que as fibras foram submetidas – processos que possam contribuir para diminuir o DP favorecem a dissolução. Por exemplo, a degradação mecânica dos materiais designadamente a desfibrilação e a trituração.

3. Condições em que a dissolução é efetuada – a temperatura e agitação a baixas temperaturas favorecem a dissolução.

Foi verificado que os processos e produtos químicos a que os resíduos de algodão foram submetidos podem influenciar a dissolução.

A grande vantagem da reciclagem química relativamente à reciclagem mecânica é a sua capacidade de processar as fibras com características iguais ou melhores do que a sua forma original, pois está provado que a reciclagem mecânica traduz-se numa perda das características das fibras a cada operação que se faça e tendo em conta que se pretende tornar a reciclagem numa cultura circular a exaustão da “matéria-prima” pode-se revelar um problema e exigir a constante introdução de fibras virgens no processo.

Observando os índices de cristanilidade, as propriedades térmicas obtidas entre outras características é possível confirmar que não existem alterações significativas nas propriedades dos filmes obtidos o que sugere que é possível o desenvolvimento de subprodutos após esta dissolução e regeneração, como por exemplo fibras e/ou outros subprodutos.

No seguimento do verificado tem ainda de se ter em ponderação as seguintes considerações:

Para reações homogéneas em pequena escala, os requisitos sobre os solventes podem ser completamente diferentes daqueles a aplicar a uma escala industrial para dissolução e modelagem de celulose, onde o objetivo da regeneração não é apenas estabilizar a estrutura física, mas também recuperar a composição química original do polímero. O grau de polimerização, a fonte e a pureza da celulose, bem como a concentração necessária na solução, também podem ter um efeito profundo na escolha do solvente (Olsson and Westm, 2013).

5.2. Desenvolvimentos Futuros

Tendo em conta a conjuntura atual em que o tema da sustentabilidade é cada vez mais pertinente, há a necessidade de acelerar a inovação em termos de reciclagem dos produtos têxteis e da criação de circuitos de reciclagem/economia circular.

No que diz respeito ao processo de dissolução regeneração com os reagentes estudados seria interessante o estudo de diferentes concentrações de ureia, hidróxido de sódio e misturas de hidróxido de sódio-ureia e tiourea de forma a otimizar as concentrações a aplicar no tratamento dos diversos resíduos.

O estudo do efeito dos produtos auxiliares, corantes e acabamentos que contaminam os resíduos pré-consumo no processo seria de igual forma muito interessante no sentido de se identificar as melhores práticas no sentido de se contribuir para um processo mais sustentável.

Em termos de economia circular a avaliação do ciclo de vida do produto juntamente com uma análise em termos de viabilidade financeira desde a coleta de resíduos até à obtenção do produto final seria essencial para validar a viabilidade do processo aplicado.

A partir dos estudos efetuados, proceder ao desenvolvimento de produtos a obter com a celulose regenerada (fibras, filmes, membranas e outros) que tenham valor acrescentado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- A.J. Hall (1975) *The Standard Handbook of Textiles*. 8ª. Edited by Newnss - Butterworths.
- Abramovay, R. (2014) 'Um acordo pela economia circular', *Análise FEA/USP*, p. 22. Available at: <http://bibliotecadigital.fgv.br/ojs/index.php/pagina22/article/viewFile/20626/24224>.
- Acharya, S. *et al.* (2017) 'Preparation and characterization of transparent cellulose films using an improved cellulose dissolution process', *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), pp. 1–12. doi: 10.1002/app.44871.
- Adanur, D. S. (1995) *Polymers and Fibers*. Johnston Industries Group Technomic Publishing Co, Inc.
- Adorjan, I. *et al.* (2004) 'Discoloration of cellulose solutions in N-methylmorpholine-N-oxide (Lyocell). Part 1: Studies on model compounds and pulps', *Cellulose*, 12(1), pp. 51–57. doi: 10.1023/b:cell.0000049408.72396.b6.
- Agrawal, P. B. (2005) *The Performance of Cutinase and Pectinase in Cotton Scouring*. University of Twente - The Netherlands.
- Alay, E., Duran, K. and Korlu, A. (2016) 'A sample work on green manufacturing in textile industry', *Sustainable Chemistry and Pharmacy*. Elsevier, 3, pp. 39–46. doi: 10.1016/j.scp.2016.03.001.
- Almeida, É. V. R. *et al.* (2007) 'Biofilmes Preparados a Partir De Quitosana E Celulose De Sisal', *9º Congresso Brasileiro de Polímeros*, p. 8.
- Almeida, É. V. R. (2009) 'Valorização da celulose de sisal: uso na preparação de acetatos e de filmes de acetatos de celulose/celulose e quitosana/celulose', p. 158.
- Amaral, M. C. (2016) 'Reaproveitamento e Reciclagem Têxtil no Brasil: ações e prospecto de triagem de resíduos para pequenos geradores', p. 123. Available at: http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/100/100133/tde-11112016-104321/publico/Mariana_Amaral_final.pdf.
- Araujo, M. and Castro, E. M. de M. (1987) *Manual de Engenharia Têxtil - Volume II*. Fundação Calouste Gulbenkian.
- Asaadi, S. *et al.* (2016) 'Renewable High-Performance Fibers from the Chemical Recycling of Cotton Waste Utilizing an Ionic Liquid', *ChemSusChem*, 9(22), pp. 3250–3258. doi: 10.1002/cssc.201600680.
- Asenjo, J. A. and Andrews, B. A. (2008) 'Mini-review Challenges and trends in bioseparations', *Chemical Engineering*, 120(September 2007), pp. 117–120. doi: 10.1002/jctb.
- Aspiras, F. F. and Manalo, J. R. . (1995) 'Utilization of Textile Waste Cuttings as Building Material', *MaterialsProcessing Technology*, 48.
- Barauna, D. and Razera, D. (2018) *Design, Artefactos e Sistema Sustentável - Sustentabilidade, desenvolvimento e Inovação no século 21: demandas para o design de materiais avançados*. 1ª Edição. Edited by S. [design CONTEXTO]. Blucer Open Acess.

- Bento, A. J. F. (2013) *Sistema Integrado de Gestão de Resíduos de Vestuário Usado para Portugal*. Instituto Superior de Gestão.
- Bertran, M. S. and Dale, B. E. (1986) 'Determination of cellulose accessibility by differential scanning calorimetry', *Journal of Applied Polymer Science*, 32(3), pp. 4241–4253. doi: 10.1002/app.1986.070320335.
- Beton, A. *et al.* (2014) *JRC Scientific and Technical Reports. Environmental Improvement Potential of Textiles (IMPRO-Textiles)*. European Commission - JRC Scientific and Policy Reports. doi: 10.2791/52624.
- Blanchard, L. A. *et al.* (1999) 'Green processing using ionic liquids and CO₂', *Nature*, 398(6731), pp. 28–29.
- Bochek, A. M. *et al.* (2015) 'Dissolution of Cellulose in Aqueous Alkaline Solutions with Added Urea and Thiourea', *Fibre Chemistry*, 47(3), pp. 166–170. doi: 10.1007/s10692-015-9659-0.
- Boy, R., Narayanan, G. and Kotek, R. (2017) 'Formation of Cellulose and Protein Blend Biofibers', in *Polysaccharide-Based Fibers and Composites: Chemical and Engineering Fundamentals and Industrial Applications*, pp. 1–117. doi: 10.1007/978-3-319-56596-5.
- Budtova, T. and Navard, P. (2015) 'Cellulose in NaOH – water based solvents : a review', *Cellulose*. Springer Netherlands. doi: 10.1007/s10570-015-0779-8.
- Busch, S. E. and Ribeiro, H. (2009) 'Responsabilidade Socioambiental Empresarial: Revisão Da Literatura Sobre Conceitos', *Interfacehs : Journal of Health, Environment and Sustainability*, 4(2), pp. 2–2.
- Cai, J. *et al.* (2004) 'Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution', *Macromolecular Rapid Communications*, 25(17), pp. 1558–1562. doi: 10.1002/marc.200400172.
- Cai, J. and Zhang, L. (2005) 'Rapid dissolution of cellulose in LiOH/urea and NaOH/urea aqueous solutions', *Macromolecular Bioscience*, 5(6), pp. 539–548. doi: 10.1002/mabi.200400222.
- Carosio, F. *et al.* (2015) 'Oriented Clay Nanopaper from Biobased Components - Mechanisms for Superior Fire Protection Properties', *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(10), pp. 5847–5856. doi: 10.1021/am509058h.
- Carosio, F. *et al.* (2016) 'Clay nanopaper as multifunctional brick and mortar fire protection coating-Wood case study', *Materials and Design*. Elsevier B.V., 93, pp. 357–363. doi: 10.1016/j.matdes.2015.12.140.
- Chen, H. L. and Burns, L. D. (2006) 'Environmental analysis of textile products', *Clothing and Textiles Research Journal*, 24(3), pp. 248–261. doi: 10.1177/0887302X06293065.
- Chen, X. *et al.* (2007) 'Structure study of cellulose fibers wet-spun from environmentally friendly NaOH/urea aqueous solutions', *Biomacromolecules*, 8(6), pp. 1918–1926. doi: 10.1021/bm061186i.
- Cheng, G. *et al.* (2019) 'All-cellulose films with excellent strength and toughness via a facile approach of dissolution–regeneration', *Journal of Applied Polymer Science*, 136(2), pp. 1–12. doi:

10.1002/app.46925.

Choi, S. M., Lee, M. W. and Shin, E. J. (2019) 'One-pot processing of regenerated cellulose nanoparticles/waterborne polyurethane nanocomposite for eco-friendly polyurethane matrix', *Polymers*, 11(2). doi: 10.3390/POLYM11020356.

Chrapava, S. *et al.* (2003) 'The investigation of the influence of water and temperature on the LiCl/DMAc/cellulose system', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(9), pp. 1842–1847. doi: 10.1039/b212665f.

Chung, C., Lee, M. and Kyung, E. (2004) 'Characterization of cotton fabric scouring by FT-IR ATR spectroscopy', 58, pp. 417–420. doi: 10.1016/j.carbpol.2004.08.005.

Ciolacu, D., Ciolacu, F. and Popa, V. I. (2011) 'Amorphous cellulose - Structure and characterization', *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(1–2), pp. 13–21.

Costa, M. I. and Soares, M. de T. (2007) 'Moda Comprometida com a Sustentabilidade Ecológica e Social', in: I Encontro de Sustentabilidade em Projeto do Vale do Itajaí.

Dawsey, T. R. and McCormick, C. L. (1991) 'The Lithium Chloride/Dimethylacetamide Solvent for Cellulose: A Literature Review', *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, (January 2013), pp. 405–440.

Debzi, E. M. *et al.* (1991) 'The I α \rightarrow I β Transformation of Highly Crystalline Cellulose by Annealing in Various Mediums', *Macromolecules*, 24(26), pp. 6816–6822. doi: 10.1021/ma00026a002.

Degani, O., Gepstein, S. and Dosoretz, C. G. (2004) 'A new method for measuring scouring efficiency of natural fibers based on the cellulose-binding domain- β -glucuronidase fused protein', 107, pp. 265–273. doi: 10.1016/j.jbiotec.2003.10.015.

Degroot, W., Carroll, F. I. and Cuculo, J. A. (1986) 'A¹³C-NMR Spectral Study of Cellulose and Glucopyranose Dissolved in the NH₃/NH₄SCN Solvent System', *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 24, pp. 673–680.

DGAE (2018) *Sinopse - Indústria Têxtil e Vestuário*.

Dikerson, K. G. (1995) *Textiles and Apparel in the Global Economy*. 3ª Edição. Prentice Hall.

Ding, C. *et al.* (2017) 'Green and combinational method towards clickable alkynylated cellulose fibers (ACFs)', *Cellulose*. Springer Netherlands, 24(8), pp. 3219–3229. doi: 10.1007/s10570-017-1363-1.

Divita, L. and Dillard, B. G. (1999) 'Recycling textile waste: An issue of interest to sewn products manufacturers', *Journal of the Textile Institute*, 90(1), pp. 14–26. doi: 10.1080/00405009908658699.

Dochia, M. *et al.* (2012) *Cotton fibres, Handbook of natural fibres*. Woodhead Publishing Limited. doi: 10.1533/9780857095503.1.9.

Dupont, A. (2003) 'Cellulose in lithium chloride / N ; N -dimethylacetamide , optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions', 44, pp. 4117–4126. doi: 10.1016/S0032-3861(03)00398-7.

- eCycle (2017) <https://www.ecycle.com.br/component/content/article/38-no-mundo/6169-industria-da-moda-desperdicio-emissoes-co2-lixo.html>.
- Ehrhardt, A. *et al.* (2009) 'NaOH/Urea Aqueous Solutions Improving Properties of Regenerated-Cellulosic Fabrics', *Journal of Applied Polymer Science*, 115, pp. 2865–2874. doi: 10.1002/app.
- Ellen Macarthur Foundation (2017) *A new textiles economy: Redesigning fashion's future*. Available at: https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/A-New-Textiles-Economy_Full-Report_Updated_1-12-17.pdf.
- Etex (2019) *Etex - Máquina Laroche*. Available at: <http://www.etextextil.com.br/fiacao/maquina-laroche/> (Accessed: 13 July 2019).
- European Commission, Centre, J. R. and Studies, I. for P. T. (2009) *Study on the selection of waste streams for End of Waste assessment*.
- Europeu, P. (2008) *Directiva 2008/98/CE de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos*. Jornal Oficial da União Europeia.
- Fan, M., Dai, D. and Huang, B. (2012) 'Fourier Transform Infrared Spectroscopy for Natural Fibres', *Fourier Transform - Materials Analysis*. doi: 10.5772/35482.
- Fengel, D. and Strobel, C. (1994) 'FTIR spectroscopic studies on the heterogeneous transformation of cellulose I into cellulose II', *Acta Polymerica*, 45(4), pp. 319–324. doi: 10.1002/actp.1994.010450406.
- Ferrão, P. *et al.* (2011) *Plano Nacional de Gestão de Resíduos 2011-2020 - Proposta de PNGR*. Lisboa.
- Ferreira, J. V. R. (2004) *Análise de Ciclo de Vida*. Instituto Politécnico de Viseu.
- Figueiredo, J. *et al.* (2000) *Guia técnico - Sector Têxtil*. Lisboa.
- Fink, H. *et al.* (2001) 'Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions', 26.
- Finkbeiner, M. *et al.* (2006) 'Commentaries The New International Standards for Life Cycle Assessment: ISO 14040 and ISO 14044', 11(2), pp. 80–85.
- Fischer, S. *et al.* (2003) 'Inorganic molten salts as solvents for cellulose', (1980), pp. 227–236.
- For, P. (1987) 'U . S . Patent Jan . 6 , 1987', (19).
- Fraschini, C., Chauve, G. and Bouchard, J. (2017) 'TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose nanocrystals (CNCs)', *Cellulose*, 24(7), pp. 2775–2790. doi: 10.1007/s10570-017-1319-5.
- Fukaya, Y., Sugimoto, A. and Ohno, H. (2006) 'Superior solubility of polysaccharides in low viscosity, polar and halogen-free 1,3-dialkylimidazolium formates', *Biomacromolecules*, 7(12), pp. 3295–3297. doi: 10.1021/bm060327d.
- Gam, H. J. and Banning, J. (2011) 'Addressing sustainable apparel design challenges with problem-based learning', *Clothing and Textiles Research Journal*, 29(3), pp. 202–215. doi: 10.1177/0887302X11414874.

- Gardiner, E. S. and Sarko, A. (1985) 'Packing analysis of carbohydrates and polysaccharides. 16. The crystal structures of celluloses IV I and IV II', *Canadian Journal of Chemistry*, 63(1), pp. 173–180. doi: 10.1139/v85-027.
- Gilbert, R. D. and Kadla, J. F. (1998) 'Polysaccharides – Cellulose', *Biopolymers from Renewable Resources*, pp. 47–95. doi: 10.1007/978-3-662-03680-8_3.
- Gordon, S. and Hsieh, Y. L. (2007) *Cotton: Ciencia and tecnologia*. Edited by T. T. Institute. Woodhead Publishing Limited.
- Gurgel, L. V. A. (2007) *Mercerização e modificação química de celulose e bagaço de cana-de açúcar com anidrido succínico e trietilenotetramina*. Universidade de Ouro Preto.
- Gutowski, K. E. *et al.* (2003) 'Controlling the Aqueous Miscibility of Ionic Liquids: Aqueous Biphasic Systems of Water-Miscible Ionic Liquids and Water-Structuring Salts for Recycle, Metathesis, and Separations', *Center for Green Manufacturing and Department of Chemistry, The University of Alabama*, 125(25), pp. 6632–6633.
- Halimi, M. T., Hassen, M. Ben and Sakli, F. (2008) 'Cotton waste recycling: Quantitative and qualitative assessment', *Resources, Conservation and Recycling*, 52(5), pp. 785–791. doi: 10.1016/j.resconrec.2007.11.009.
- Han, D. and Yan, L. (2010) 'Preparation of all-cellulose composite by selective dissolving of cellulose surface in PEG/NaOH aqueous solution', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 79(3), pp. 614–619. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.09.008.
- Hattori, M. *et al.* (1998) 'Aqueous calcium thiocyanate solution as a cellulose solvent. Structure and interactions with cellulose', *Polymer Journal*, pp. 43–48. doi: 10.1295/polymj.30.43.
- Haule, L. V., Carr, C. M. and Rigout, M. (2016) 'Preparation and physical properties of regenerated cellulose fibres from cotton waste garments', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 112, pp. 4445–4451. doi: 10.1016/j.jclepro.2015.08.086.
- Haushalter, K. A., Lau, J. and Roberts, J. D. (1996) 'An NMR investigation of the Effect of Hydrogen Bonding on the Rates of Rotation about the C-N Bonds in Urea and Thiourea', *Journal of Physical Organic Chemistry*, 118(37), pp. 8891–8896. doi: 10.1002/poc.1665.
- Heikinheimo, L. (2002) 'Trichoderma reesei cellulases in processing of cotton'.
- Heinze, T. *et al.* (2000) 'Effective preparation of cellulose derivatives in a new simple cellulose solvent', *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(6), pp. 627–631. doi: 10.1002/(SICI)1521-3935(20000301)201:6<627::AID-MACP627>3.0.CO;2-Y.
- Heinze, T. *et al.* (2008) 'Interactions of ionic liquids with polysaccharides - 2: Cellulose', *Macromolecular Symposia*, 262(1), pp. 8–22. doi: 10.1002/masy.200850202.
- Heinze, T. and Koschella, A. (2005) 'Solvents applied in the field of cellulose chemistry: a mini review', *Polímeros*, 15(2), pp. 84–90. doi: 10.1590/s0104-14282005000200005.
- Heinze, T. and Liebert, T. (2001) 'Unconventional methods in cellulose functionalization', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 26(9), pp. 1689–1762. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00022-3.
- Hermanutz, F. *et al.* (2008) 'New developments in dissolving and processing of cellulose in ionic

- liquids', *Macromolecular Symposia*, 262(1), pp. 23–27. doi: 10.1002/masy.200850203.
- Horikawa, Y. and Sugiyama, J. (2009) 'Localization of crystalline allomorphs in cellulose microfibril', *Biomacromolecules*, 10(8), pp. 2235–2239. doi: 10.1021/bm900413k.
- <http://old.agracadaquimica.com.br/imagens/artigos/Celulose.png> (no date).
- Huang, S. J. (1995) 'Polymer Waste Management–Biodegradation, Incineration, and Recycling', *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 32(4), pp. 593–597. doi: 10.1080/10601329508010272.
- Huddleston, J. G. *et al.* (2001) 'Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation', *Green Chemistry*, 3(4), pp. 156–164. doi: 10.1039/b103275p.
- ICAC (2019) *Learning Corner*. Available at: <https://icac.org/LearningCorner/LearningCorner?CategoryId=1&MenuId=15> (Accessed: 29 August 2019).
- Intellectual, P. and Internacional, S. (2013) 'Processo de reciclagem de nylon contido em tecidos'.
- Isci, A. and Demirer, G. N. (2007) 'Biogas production potential from cotton wastes', *Renewable Energy*, 32(5), pp. 750–757. doi: 10.1016/j.renene.2006.03.018.
- Isogai, A. and Atalla, R. H. (1998) 'Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions', *Cellulose*, 5(4), pp. 309–319. doi: 10.1023/A:1009272632367.
- Jeihanipour, A. (2011) *Waste textiles bioprocessing to ethanol and biogas*, *Renewable Energy*. doi: 10.1016/j.renene.2012.10.042.
- Jiang, Z. *et al.* (2017) 'Dissolution and Metastable Solution of Cellulose in NaOH/Thiourea at 8 °c for Construction of Nanofibers', *Journal of Physical Chemistry B*, 121(8), pp. 1793–1801. doi: 10.1021/acs.jpcc.6b10829.
- Jin, H., Zha, C. and Gu, L. (2007) 'Direct dissolution of cellulose in NaOH/thiourea/urea aqueous solution', *Carbohydrate Research*, 342(6), pp. 851–858. doi: 10.1016/j.carres.2006.12.023.
- Kamida, K. *et al.* (1984) 'Study on the solubility of cellulose in aqueous alkali solution by deuteration IR and 13C NMR', *Polymer Journal*, 16(12), pp. 857–866. doi: 10.1295/polymj.16.857.
- Kanchagar, A. P. (2003) 'Adsorption of Purified Cellulases on Cotton Fibers'.
- Kar, N., Liu, H. and Edgar, K. J. (2011) 'Synthesis of cellulose adipate derivatives', *Biomacromolecules*, 12(4), pp. 1106–1115. doi: 10.1021/bm101448f.
- Kihlman, M. *et al.* (2011) 'Dissolution of dissolving pulp in alkaline solvents after steam explosion pretreatments', 65, pp. 613–617. doi: 10.1515/HF.2011.094.
- Kihlman, M. *et al.* (2013) 'Cellulose dissolution in an alkali based solvent: Influence of additives and pretreatments', *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24(2), pp. 295–303. doi: 10.5935/0103-5053.20130038.

- Klemm, D. *et al.* (2005) 'Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material', *Angewandte Chemie - International Edition*, 44(22), pp. 3358–3393. doi: 10.1002/anie.200460587.
- Köhler, S. and Heinze, T. (2007) 'New solvents for cellulose: Dimethyl sulfoxide/ammonium fluorides', *Macromolecular Bioscience*, 7(3), pp. 307–314. doi: 10.1002/mabi.200600197.
- Kosan, B., Michels, C. and Meister, F. (2008) 'Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids', *Cellulose*, 15(1), pp. 59–66. doi: 10.1007/s10570-007-9160-x.
- Kubisa, P. (2004) 'Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 29(1), pp. 3–12. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.10.002.
- Kunze, J. and Fink, H. P. (2005) 'Structural changes and activation of cellulose by caustic soda solution with urea', *Macromolecular Symposia*, 223, pp. 175–188. doi: 10.1002/masy.200550512.
- Kuo, C. H. and Lee, C. K. (2009) 'Enhancement of enzymatic saccharification of cellulose by cellulose dissolution pretreatments', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 77(1), pp. 41–46. doi: 10.1016/j.carbpol.2008.12.003.
- Laroche (2019) *Laroche - fiber processing lines*. Available at: <http://www.laroche.fr> (Accessed: 13 July 2019).
- Leifeld, F. (1996) *Cotton Waste Reclamation, Recycling Textile and Plastic Waste*. Bolton Institute/British Textile Technology Group. doi: 10.1533/9780857093004.3.107.
- Li, S. *et al.* (2001) 'Real-time evolved gas analysis by FTIR method: An experimental study of cellulose pyrolysis', *Fuel*, 80(12), pp. 1809–1817. doi: 10.1016/S0016-2361(01)00064-3.
- Liang, S. *et al.* (2007) 'Fabrication and properties of cellulose hydrated membrane with unique structure', *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208(6), pp. 594–602. doi: 10.1002/macp.200600579.
- Lindman, B., Karlström, G. and Stigsson, L. (2010) 'On the mechanism of dissolution of cellulose', *Journal of Molecular Liquids*. Elsevier B.V., 156(1), pp. 76–81. doi: 10.1016/j.molliq.2010.04.016.
- Liu, W. *et al.* (2019) 'Eco-friendly post-consumer cotton waste recycling for regenerated cellulose fibers', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 206, pp. 141–148. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.10.046.
- Liu, Z. *et al.* (2011) 'Characterization of the regenerated cellulose films in ionic liquids and rheological properties of the solutions', *Materials Chemistry and Physics*. Elsevier B.V., 128(1–2), pp. 220–227. doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.02.062.
- Lourenço, M. (2019) *Indicadores da Central de Balanço do Banco de Portugal sobre o setor Têxtil e Vestuário - Forum da Indústria Têxtil*.
- Lucia, L. A. and Ayoub, A. (2017) *Polysaccharide-based fibers and composites: Chemical and engineering fundamentals and industrial applications, Polysaccharide-Based Fibers and Composites: Chemical and Engineering Fundamentals and Industrial Applications*. doi:

10.1007/978-3-319-56596-5.

Lue, A., Zhang, L. and Ruan, D. (2007) 'Inclusion complex formation of cellulose in NaOH - Thiourea aqueous system at low temperature', *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208(21), pp. 2359–2366. doi: 10.1002/macp.200700177.

Macfarlane, D. R. *et al.* (2007) 'Ionic liquids in electrochemical devices and processes: Managing interfacial electrochemistry', *Accounts of Chemical Research*, 40(11), pp. 1165–1173. doi: 10.1021/ar7000952.

Maia, E., Peguy, A. and Pérez, S. (1981) 'Cellulose organic solvents. I. The structures of anhydrous N-methylmorpholine N-oxide and N-methylmorpholine N-oxide monohydrate', *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 37(10), pp. 1858–1862. doi: 10.1107/s0567740881007413.

Matsumoto, T. *et al.* (2001) 'Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl - DMAc', *Cellulose*, 8(4), pp. 275–282. doi: 10.1023/A:1015162027350.

Mazza, M. *et al.* (2009) 'Influence of water on the dissolution of cellulose in selected ionic liquids', pp. 207–215. doi: 10.1007/s10570-008-9257-x.

McCormick, C. L. (1981) 'United States Patent (19)', (19), pp. 6–9.

McCormick, C. L. and Callais, P. A. (1987) 'Derivatization of cellulose in lithium chloride and N-N-dimethylacetamide solutions', *Polymer*, 28(13), pp. 2317–2323. doi: 10.1016/0032-3861(87)90393-4.

Mccormick, C. L., Callais, P. A. and Hutchinson, B. H. (1985) 'Solution Studies of Cellulose in Lithium Chloride and N, N-Dimethylacetamide', *Macromolecules*, 18(12), pp. 2394–2401. doi: 10.1021/ma00154a010.

Michud, A. *et al.* (2016) 'Ioncell-F: ionic liquid-based cellulosic textile fibers as an alternative to viscose and Lyocell', *Textile Research Journal*, 86(5), pp. 543–552. doi: 10.1177/0040517515591774.

Ministério do Ambiente, do O. do T. e do D. R. (2006) *Decreto-Lei nº 178/2006*. Portugal: Diário da Republica 1ª série Nº 71.

Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território (2011) *Decreto-lei nº 73/2011*. Portugal: Diário da Republica 1ª série Nº 116.

Moigne, N. Le, Jardeby, K. and Navard, P. (2010) 'Structural changes and alkaline solubility of wood cellulose fibers after enzymatic peeling treatment', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd, 79(2), pp. 325–332. doi: 10.1016/j.carbpol.2009.08.009.

Moon, R. J. *et al.* (2011) *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, *Chemical Society Reviews*. doi: 10.1039/c0cs00108b.

Moreira, C. D. A. *et al.* (2008) 'Desenvolvimento de compósitos sustentáveis à base de resíduos têxteis', (2005).

Morgado, D. L. *et al.* (2011) 'Biobased films prepared from NaOH/thiourea aqueous solution of chitosan and linter cellulose', *Cellulose*, 18(3), pp. 699–712. doi: 10.1007/s10570-011-9516-0.

- Muhammad, N., Man, Z. and Khalil, M. A. B. (2012) 'Ionic liquid-a future solvent for the enhanced uses of wood biomass', *European Journal of Wood and Wood Products*, 70(1–3), pp. 125–133. doi: 10.1007/s00107-011-0526-2.
- Muthu, S. S. (2015) 'Handbook of Life Cycle Assessment (LCA) of Textiles and Clothing', *Handbook of Life Cycle Assessment (LCA) of Textiles and Clothing*, (January), pp. 1–377. doi: 10.1016/C2014-0-00761-7.
- Muthu, S. S. K. *et al.* (2012) 'Carbon footprint reduction in the textile process chain: Recycling of textile materials', *Fibers and Polymers*, 13(8), pp. 1065–1070. doi: 10.1007/s12221-012-1065-0.
- Nations, T. U. (2015) *Population*. Available at: <https://www.un.org/en/sections/issues-depth/population/index.html> (Accessed: 25 July 2019).
- Nelson, M. L. and O'Connor, R. T. (1964) 'Relation of certain infrared bands to cellulose crystallinity and crystal lattice type. Part II. A new infrared ratio for estimation of crystallinity in celluloses I and II', *Journal of Applied Polymer Science*, 8(3), pp. 1325–1341. doi: 10.1002/app.1964.070080323.
- Neto, G., Souza, L. and Scapiello, L. (2010) 'Reflexões sobre a sustentabilidade no segmento de moda', in *Colóquio de Moda*, pp. 1–10.
- NetRESÍDUOS (2019) *Códigos LER, Portal Português da Gestão de Resíduos*. Available at: <http://www.netresiduos.com/fluxosler.aspx?menuid=102> (Accessed: 28 August 2019).
- Nikolić, S. *et al.* (2017) 'Production of bioethanol from pre-treated cotton fabrics and waste cotton materials', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 164, pp. 136–144. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.01.090.
- Nishiyama, Y. *et al.* (2003) 'Crystal Structure and Hydrogen Bonding System in Cellulose I α from Synchrotron X-ray and Neutron Fiber Diffraction', *Journal of the American Chemical Society*, 125(47), pp. 14300–14306. doi: 10.1021/ja037055w.
- OECD-FAO Agricultural Outlook (2019) *Chapter 10. Cotton*.
- Oh, S. Y. *et al.* (2005) 'Crystalline structure analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide by means of X-ray diffraction and FTIR spectroscopy', *Carbohydrate Research*, 340(15), pp. 2376–2391. doi: 10.1016/j.carres.2005.08.007.
- Oliveira, W. and Glasser, W. G. (1996) 'Hydrogels from polysaccharides. I. Cellulose beads for chromatographic support', *Journal of Applied Polymer Science*, 60(1), pp. 63–73. doi: 10.1002/(sici)1097-4628(19960404)60:1<63::aid-app8>3.3.co;2-4.
- Olsson, C. and Westm, G. (2013) 'Direct Dissolution of Cellulose: Background, Means and Applications', *Cellulose - Fundamental Aspects*. doi: 10.5772/52144.
- Östberg, L., Håkansson, H. and Germgård, U. (2012) 'Some aspects of the reactivity of pulp intended for high-viscosity viscose', *BioResources*, 7(1), pp. 743–755.
- Oujai, S. and Shanks, R. A. (2005) 'Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments', 89, pp. 327–335. doi:

10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.016.

Palme, A. (2017) *Recycling of cotton textiles: Characterization, pretreatment, and purification*. Department of Chemistry and Chemical Engineering.

Paunonen, S. *et al.* (2019) 'Environmental impact of cellulose carbamate fibers from chemically recycled cotton', *Journal of Cleaner Production*, 222, pp. 871–881. doi: 10.1016/j.jclepro.2019.03.063.

Pensupa, N. *et al.* (2017) 'Recent Trends in Sustainable Textile Waste Recycling Methods: Current Situation and Future Prospects', *Topics in Current Chemistry*. Springer International Publishing, 375(5), p. 76. doi: 10.1007/s41061-017-0165-0.

Pesnel, S. and Perwuelz, A. (2010) 'LCA: a decision-making tool for recycling processes', *Ensaît*. Available at: https://drive.google.com/file/d/1EypeFVswooUo1eWfMZyMa0lfB5c_d92R/view.

Pizyblski, E. M. (2012) 'Estudo sobre a Gestão de Resíduos em uma Indústria de Confecção Têxtil do Município De Ponta Grossa -Pr'.

Poletto, M. *et al.* (2010) 'Materials produced from plant biomass. Part I: Evaluation of thermal stability and pyrolysis of wood', *Materials Research*, 13(3), pp. 375–379. doi: 10.1590/S1516-14392010000300016.

Potthast, A. *et al.* (2002) 'The cellulose solvent system N,N-dimethylacetamide/lithium chloride revisited: The effect of water on physicochemical properties and chemical stability', *Cellulose*, 9(1), pp. 41–53. doi: 10.1023/A:1015811712657.

Qi, H. *et al.* (2011) 'The dissolution of cellulose in NaOH-based aqueous system by two-step process', *Cellulose*, 18(2), pp. 237–245. doi: 10.1007/s10570-010-9477-8.

Ramos, L. A. *et al.* (2005) 'Influence of the supramolecular structure and physicochemical properties of cellulose on its dissolution in a lithium chloride/N,N-dimethylacetamide solvent system', *Biomacromolecules*, 6(5), pp. 2638–2647. doi: 10.1021/bm0400776.

Remsing, R. C. *et al.* (2006) 'Mechanism of cellulose dissolution in the ionic liquid 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride: A ¹³C and ^{35/37}Cl NMR relaxation study on model systems', *Chemical Communications*, (12), pp. 1271–1273. doi: 10.1039/b600586c.

Rengel, A. (2017) 'Recycled Textile Fibres and Textile recycling. An overview of the Market and its possibilities for Public Procurers in Switzerland', (December), pp. 1–45.

Resta, B. *et al.* (2016) 'Enhancing environmental management in the textile sector: An Organisational-Life Cycle Assessment approach', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 135, pp. 620–632. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.06.135.

Rosenau, T. *et al.* (2001) 'The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process)', *Progress in Polymer Science (Oxford)*, 26(9), pp. 1763–1837. doi: 10.1016/S0079-6700(01)00023-5.

Rosenau, T. *et al.* (2002) 'Instabilities in the system NMMO/water/cellulose (Lyocell process) caused by polonowski type reactions', *Holzforschung*, 56(2), pp. 199–208. doi: 10.1515/HF.2002.033.

- Roy, C., Budtova, T. and Navard, P. (2003) 'Rheological properties and gelation of aqueous cellulose - NaOH solutions', *Biomacromolecules*, 4(2), pp. 259–264. doi: 10.1021/bm020100s.
- Ruan, D. *et al.* (2004) 'Structure and Properties of Novel Fibers Spun from Cellulose in NaOH / Thiourea Aqueous Solution', pp. 1105–1112. doi: 10.1002/mabi.200400120.
- Russo, M. A. T. (2003) *Tratamento de Resíduos Sólidos*. Universidade de Coimbra.
- Sandin, G. and Peters, G. M. (2018) 'Environmental impact of textile reuse and recycling – A review', *Journal of Cleaner Production*. Elsevier Ltd, 184, pp. 353–365. doi: 10.1016/j.jclepro.2018.02.266.
- Santos, A. de P. L. and Fernandes, D. S. (2012) 'Análise do impacto ambiental gerados no ciclo de vida de um tecido de malha', *Revista Iberoamericana de Engenharia Industrial v.4 n.7*, pp. 1–17.
- Schnepf, Z. (2013) 'Biopolymers as a flexible resource for nanochemistry', *Angewandte Chemie - International Edition*, 52(4), pp. 1096–1108. doi: 10.1002/anie.201206943.
- Schuch, A. B. (2016) 'the Chemical Recycle of Cotton a Reciclagem Química De Algodão Resumo', *Revista Produção e Desenvolvimento*, (2), pp. 64–76. Available at: <http://revistas.cefet-rj.br/index.php/producaoedesenvolvimento>.
- Shen, L. and Patel, M. K. (2010) 'Life Cycle Assessment of Man-made Cellulose Fibers', *Lenzinger Berichte LIFE*, 88(2010), pp. 1–59.
- Shin, E., Choi, S. and Lee, J. (2018) 'Fabrication of regenerated cellulose nanoparticles/waterborne polyurethane nanocomposites', *Journal of Applied Polymer Science*, 135(35), pp. 1–8. doi: 10.1002/app.46633.
- Shishoo, R. (2012) *Introduction: Trends in the global textile industry, The Global Textile and Clothing Industry: Technological Advances and Future Challenges*. Woodhead Publishing Limited. doi: 10.1533/9780857095626.1.
- Silva, A. N. da (2009) *Valorização de Resíduos Têxteis*. Universidade do Minho.
- Silva, R. and Byrne, N. (2017) 'Utilization of cotton waste for regenerated cellulose fibres : influence of degree of polymerization on mechanical properties', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.06.042.
- Singh, B. and Sekhon, S. S. (2005) 'Polymer electrolytes based on room temperature ionic liquid: 2,3-dimethyl-1-octylimidazolium triflate', *Journal of Physical Chemistry B*, 109(34), pp. 16539–16543. doi: 10.1021/jp051673c.
- Sousa, C. M. T. de (2009) 'Valorização energética de resíduos industriais têxteis e poliméricos', p. 109.
- Stapp, D. S. (1999) 'United States Patent (19)'. Estados Unidos.
- Striegel, A. M. (1997) 'Theory and applications of DMAC/LICL in the analysis of polysaccharides', *Carbohydrate Polymers*, 34(4), pp. 267–274. doi: 10.1016/s0144-8617(97)00101-x.
- Su, W. (2012) 'A study of cellulose dissolution in ionic liquid- water brines'.

- Sukma, F. M. and Çulfaz-Emecen, P. Z. (2018) 'Cellulose membranes for organic solvent nanofiltration', *Journal of Membrane Science*, 545, pp. 329–336. doi: 10.1016/j.memsci.2017.09.080.
- Sun, N. *et al.* (2008) 'Magnetite-embedded cellulose fibers prepared from ionic liquid', *Journal of Materials Chemistry*, 18(3), pp. 283–299. doi: 10.1039/b713194a.
- Swatloski, R. P. *et al.* (2002) 'Dissolution of cellulose with ionic liquids', *Journal of the American Chemical Society*, 124(18), pp. 4974–4975. doi: 10.1021/ja025790m.
- Tao, Y., Yan, Y. and Xu, W. (2010) 'Physical characteristics and properties of waterborne polyurethane materials reinforced with silk fibroin powder', *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 48(9), pp. 940–950. doi: 10.1002/polb.21981.
- Textile Exchange (2020) *Textile Exchange*. Available at: <https://store.textileexchange.org/product-category/plant-based-natural-fibers/cotton-plant-based-natural-fibers/> (Accessed: 23 July 2020).
- Tian, X. *et al.* (2017) 'Cationic surface modification of nanocrystalline cellulose as reinforcements for preparation of the chitosan-based nanocomposite films', *Cellulose*. Springer Netherlands, 24(1), pp. 163–174. doi: 10.1007/s10570-016-1119-3.
- Timpa, J. D. *et al.* (1994) 'Relationship Between Cotton Fiber Strength and Cellulose Molecular Weight Distribution : HVI Calibration Standards', pp. 557–562.
- Tutia, R. and Mendes, F. D. (2015) 'Resíduos Sólidos Têxteis e os Processos de Reciclagem na Cadeia Produtiva Têxtil e de Confecção: Uma Revisão Sistemática da Literatura', pp. 1–18.
- USDA, F. (2020) *World Market and Trade and World Agricultural Production Reports*. Available at: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/compositeViz> (Accessed: 2 September 2020).
- Vaz, P. (2017) 'A Indústria Têxtil e Vestuário Portuguesa : A INDÚSTRIA TÊXTEL E VESTUÁRIO'.
- Viswanathan, G. *et al.* (2006) 'Preparation of biopolymer fibers by electrospinning from room temperature ionic liquids', *Biomacromolecules*, 7(2), pp. 415–418. doi: 10.1021/bm050837s.
- Wakelyn, P. J. (2006) *Cotton Fiber Chemistry and Technology, Cotton Fiber Chemistry and Technology*. doi: 10.1201/9781420045888.
- Wang, G. *et al.* (2018) 'Selective hydrothermal degradation of cellulose to formic acid in alkaline solutions', *Cellulose*. Springer Netherlands, 25(10), pp. 5659–5668. doi: 10.1007/s10570-018-1979-9.
- Wang, H., Gurau, G. and Rogers, R. D. (2012) 'Ionic liquid processing of cellulose', *Chemical Society Reviews*, 41(4), pp. 1519–1537. doi: 10.1039/c2cs15311d.
- Wang, S., Lu, A. and Zhang, L. (2016) 'Recent advances in regenerated cellulose materials', *Progress in Polymer Science*. Elsevier Ltd, 53, pp. 169–206. doi: 10.1016/j.progpolymsci.2015.07.003.
- Wang, Y. *et al.* (2005) 'Recycling of Carpet and Textile Fibers', *Plastics and the Environment*, pp. 697–725. doi: 10.1002/0471721557.ch16.

- Wang, Y. (2006) *Recycling in Textiles*. Edited by The Textile Institute. Woodhead Publishing Limited.
- Wang, Y. (2008) 'Effect of enzymatic treatment on cotton fiber dissolution in NaOH / urea solution at cold temperature', 72, pp. 178–184. doi: 10.1016/j.carbpol.2007.08.003.
- Wang, Y. (2010) 'Fiber and textile waste Utilization', *Waste and Biomass Valorization*, 1(1), pp. 135–143. doi: 10.1007/s12649-009-9005-y.
- Wang, Z. *et al.* (2017) 'Reuse of waste cotton cloth for the extraction of cellulose nanocrystals', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 157, pp. 945–952. doi: 10.1016/j.carbpol.2016.10.044.
- Watanabe, A., Morita, S. and Ozaki, Y. (2007) 'Temperature-dependent changes in hydrogen bonds in cellulose Ialpha studied by infrared spectroscopy in combination with correlation spectroscopy : comparison with cellulose Ibeta .', *Science*, p. 17705428.
- Wawro, D. and Fibres, C. (2015) 'Manufacture of Cellulose Fibres from Alkaline Solutions of Hydrothermally- Treated Cellulose Pulp', (January 2009).
- Williamson, S. L. and McCormick, C. L. (1998) 'Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/N,N-dimethylacetamide', *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 35(12), pp. 1915–1927. doi: 10.1080/10601329808000987.
- Winkworth-Smith, C. and Foster, T. J. (2013) 'General Overview of Biopolymers: Structure, Properties, and Applications', *Handbook of Biopolymer-Based Materials: From Blends and Composites to Gels and Complex Networks*, pp. 7–36. doi: 10.1002/9783527652457.ch2.
- Wu, C. N. and Cheng, K. C. (2017) 'Strong, thermal-stable, flexible, and transparent films by self-assembled TEMPO-oxidized bacterial cellulose nanofibers', *Cellulose*. Springer Netherlands, 24(1), pp. 269–283. doi: 10.1007/s10570-016-1114-8.
- Xiong, B. *et al.* (2014) 'Dissolution of cellulose in aqueous NaOH/urea solution: Role of urea', *Cellulose*, 21(3), pp. 1183–1192. doi: 10.1007/s10570-014-0221-7.
- Yamashiki, T., Matsui, T. and Saitoh, M. (1990) 'Characterisation of Cellulose Treated by the Steam Explosion Method . Part I : Influence of Cellulose Resources on Changes in Morphology , Degree of Polymerisation , Solubility and Solid Structure', 22, pp. 73–83.
- Yan, L. and Gao, Z. (2008) 'Dissolving of cellulose in PEG/NaOH aqueous solution', *Cellulose*, 15(6), pp. 789–796. doi: 10.1007/s10570-008-9233-5.
- Yang, Q. *et al.* (2011) 'Transparent cellulose films with high gas barrier properties fabricated from aqueous alkali/urea solutions', *Biomacromolecules*, 12(7), pp. 2766–2771. doi: 10.1021/bm200766v.
- Yang, Y. *et al.* (2017) 'Structure and properties of regenerated cellulose fibers from aqueous NaOH/thiourea/urea solution', *Cellulose*. Springer Netherlands, 24(10), pp. 4123–4137. doi: 10.1007/s10570-017-1418-3.
- Yang, Y. P. *et al.* (2017) *Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution* *Structural ATR-IR analysis of cellulose fibers prepared from a NaOH complex aqueous solution*. doi: 10.1088/1757-899X/213/1/012039.

- Zavrel, M. *et al.* (2009) 'High-throughput screening for ionic liquids dissolving (ligno-)cellulose', *Bioresource Technology*. Elsevier Ltd, 100(9), pp. 2580–2587. doi: 10.1016/j.biortech.2008.11.052.
- Zhang, H. *et al.* (2005) '1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: A new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose', *Macromolecules*, 38(20), pp. 8272–8277. doi: 10.1021/ma0505676.
- Zhang, J. *et al.* (2010) 'NMR spectroscopic studies of cellobiose solvation in EmimAc aimed to understand the dissolution mechanism of cellulose in ionic liquids', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12(8), pp. 1648–1648. doi: 10.1039/c001176m.
- Zhang, L., Ruan, D. and Gao, S. (2002) 'Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/Thiourea aqueous solution', *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 40(14), pp. 1521–1529. doi: 10.1002/polb.10215.
- Zhang, L., Ruan, D. and Zhou, J. (2001) 'Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solution', *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 40(25), pp. 5923–5928. doi: 10.1021/ie0010417.
- Zhang, S. *et al.* (2009) 'Dissolved state and viscosity properties of cellulose in a NaOH complex solvent', *Cellulose Chemistry and Technology*, 43(7–8), pp. 241–249.
- Zhang, S. *et al.* (2010) 'Dissolution behaviour and solubility of cellulose in NaOH complex solution', *Carbohydrate Polymers*. Elsevier Ltd., 81(3), pp. 668–674. doi: 10.1016/j.carbpol.2010.03.029.
- Zhou, J. *et al.* (2006) 'Homogenous Synthesis of Hydroxyethylcellulose in NaOH / Urea Aqueous Solution', pp. 84–89. doi: 10.1002/mabi.200500148.
- Zhou, Q. *et al.* (2005) 'Homogeneous hydroxyethylation of cellulose in NaOH/urea aqueous solution', *Polymer Bulletin*, 53(4), pp. 243–248. doi: 10.1007/s00289-005-0334-0.
- Zhu, S. *et al.* (2006) 'Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: A mini-review', *Green Chemistry*, 8(4), pp. 325–327. doi: 10.1039/b601395c.
- Zonatti, W. F. *et al.* (2014) 'RETALHO FASHION: destinação adequada dos resíduos têxteis do polo confecionista do bairro do Bom Retiro (São Paulo/SP) como instrumento de planejamento ambiental'.

ANEXOS

Anexo I – Processos de Regeneração Química de Fibras Sintéticas

Existem vários processos de regeneração química de fibras sintéticas, como por exemplo:

i) Reciclagem de poliamida 6 ou 6.6, neste caso procede-se à dissolução da fibra sem modificar a estrutura molecular da poliamida que é reutilizada pura ou como matéria-prima para a fabricação de plásticos. Neste caso o resíduo a ser reciclado é selecionado manualmente em lotes de poliamida 6 ou 6.6 e carregado em equipamento hermético. É utilizado como solvente o dimetilformamida (DMF) na proporção de 6 partes de solvente para cada 1 kg de resíduo. O solvente aquecido penetra nas fibras do resíduo têxtil e dissolve o elastano que é drenado para fora do equipamento junto com o solvente (Intelectual and Internacional, 2013; Amaral, 2016)

ii) Extração de solvente tem sido usada para reciclagem de tapetes. Neste processo, uma cadeia consecutiva de solventes é usada para remover polímeros de interesse. Por exemplo, a acetona e hexano são usados para remover óleos; O dicloreto de etileno é usado para dissolver e remover os plásticos ABS e PVC. O xileno é usado para extrair o polipropileno e polietileno. Os PVCs podem ser removidos com ésteres, cetonas ou hidrocarbonetos clorados. Nylons podem ser extraídos com fenóis (Adanur, 1995).

Anexo II – Descrição do Método de Dissolução da celulose segundo Método do N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO)

O NMMO é completamente solúvel em água e, como substância pura, é extremamente higroscópico. A alta polaridade da ligação N-O também resulta na capacidade de formar ligações de hidrogénio. O oxigénio do NMMO é capaz de formar duas ligações de hidrogénio com grupos hidroxilo, como água ou celulose (Maia, Peguy and Pérez, 1981). Assim, o monohidrato pode dissolver a celulose, enquanto o hidrato 2,5 não pode. A competição de água e celulose por essas ligações de hidrogénio é a característica central de toda uma indústria baseada na dissolução e regeneração de celulose no sistema NMMO.

O procedimento para dissolver a celulose em NMMO geralmente inclui uma primeira etapa em que uma suspensão de celulose em NMMO e uma grande quantidade de água é bem misturada. O excesso de água fornece baixa viscosidade e, portanto, uma mistura superior. A água excedente é então removida por calor entre 100 e 120°C e a pressão reduzida até ao ponto da completa dissolução da celulose e na sua forma final apresenta aproximadamente 14% celulose, 10% de água e 76% de NMMO.

O processo de dissolução da celulose em NMMO a temperaturas elevadas é realizado sob condições estritamente controladas, uma vez que a NMMO é termicamente instável. A ligação N-O é rica em energia e, por clivagem, liberta 222 kJ / mol. Além disso, NMMO é um oxidante e é sensível a todas as formas de impurezas catalíticas. NMMO foi o primeiro considerado um solvente não problemático sem subproduto no processo de dissolução da celulose, mas com o conhecimento das possíveis reações colaterais na celulose/quantidade de NMMO aumentada, a compreensão dos desafios industriais melhorou (Rosenau *et al.*, 2001, 2002; Adorjan *et al.*, 2004). Devido à reatividade da NMMO e à grave degradação da celulose que pode ser o resultado disso, devem ser adicionados estabilizadores no início do processo de dissolução, sendo o mais conhecido propil-galato. A degradação da NMMO e reações colaterais subsequentes podem incluir N-metilmorfolina, morfolina e formaldeído (Olsson and Westm, 2013).

Os principais problemas ambientais principalmente devido à emissão de dissulfato de carbono (CS₂), estão associados ao tradicional processo da viscose. Devido à legislação cada vez mais apertada tornou-se necessário a utilização de sistemas mais eficientes para o processo da viscose

(Östberg, Håkansson and Germgård, 2012). Este processo é também acompanhado de outros perigos em termos ambientais, nomeadamente subprodutos perigosos como H₂S e metais pesados. O processo chamado de processo NMMO é considerado como uma alternativa, para produzir fibras de celulose, filmes, invólucros para alimentos, membranas, esponjas, grânulos e outros sem subprodutos perigosos (Fink *et al.*, 2001). O N-óxido de N-metilmorfolina (NMMO) é sintetizado de uma amina terciária N-metilmorfolina com peróxido de hidrogénio (H₂O₂). O NMMO como solvente para dissolução da celulose é comercializada desde o início da década de 90. Pode dissolver a celulose e produzir fibras de liocel. No entanto, esta tecnologia provoca uma elevada fibrilação das fibras (Hermanutz *et al.*, 2008; Su, 2012).

Este processo traz vantagens e desvantagens para a dissolução da celulose. NMMO é um solvente tradicional para preparar fibras têxteis comerciais com excelentes propriedades de alta cristalinidade e excelente resistência mecânica. No entanto, é um processo caro e facilmente leva a reações colaterais indesejadas nomeadamente a existência de subprodutos perigosos (Fink *et al.*, 2001; Rosenau *et al.*, 2002; Acharya *et al.*, 2017).

Anexo III – Descrição do Método do Cupramónio

O processo do cupramónio é outra via clássica para a produção de produtos celulósicos regenerados (por exemplo o cupro), mas também enfrenta problemas ambientais e representa apenas um papel menor na indústria atual (Fink *et al.*, 2001).

O hidróxido de cupramónio foi o primeiro solvente descoberto por Schweizer (1857) para dissolver fibras naturais, como algodão, linho e seda. Em 1901, E. Thiele desenvolveu a fiação por estiramento utilizando um funil giratório. Foi então usado comercialmente pela Bemberg Rayon Industry para fabricar fibra de cupramónio (também conhecida como cupro ou *rayon*). Neste processo, a solução de hidróxido de cobre é preparada a partir de sulfato de cobre e hidróxido de sódio e transferida para amónia aquosa para formar hidróxido de cupramónio. Para uma dissolução efetiva, a concentração de cobre deve ser superior a 25 g/l e a de amónia deve estar o intervalo de 124-250 g/l (Boy, Narayanan and Kotek, 2017).

A principal desvantagem do processo de cupramónio é a recuperação do cobre, amónia e do coagulante que são caros e não totalmente alcançáveis. Apesar da desvantagem, o cobre remanescente em fibras de celulose/proteína foi útil para aplicações biomédicas.

Anexo IV – Descrição do Método do Cloreto de Lítio e N-dimetilcetamida

Um dos sistemas de solventes mais usados para a celulose e outros polissacarídeos quando se trata de modificação homogênea e trabalho analítico é a mistura de Cloreto de Lítio e N-dimetilacetamida (McCormick and Callais, 1987; Striegel, 1997; Olsson and Westm, 2013) patenteada pela primeira vez por McCormick no início dos anos 80 (McCormick, 1981; Olsson and Westm, 2013). O sistema solvente LiCl/DMAc é muito eficiente e permitirá dissolver até celulose de alto peso molecular, como forros de algodão ou celulose bacteriana, com uma degradação insignificante da cadeia a temperaturas moderadas.

A dissolução da celulose por este solvente requer um pré-tratamento (também referido como ativação) etapa para relaxamento da cadeia do polímero e para o solvente se difundir em segmentos cristalinos. Isso contribui para o desdobramento da cadeia e facilidade de processamento para a maioria dos polímeros. Quanto mais alto o DP e a cristalinidade, mais tempo é necessário para adquirir a solução de polímero útil. Esta ativação pode ser obtida tanto pelo refluxo da celulose em DMAc quente (próximo ao seu ponto de ebulição) ou por um método de troca de solvente que é realizado com água posteriormente substituída por DMAc (Dupont, 2003; Boy, Narayanan and Kotek, 2017). Este último é geralmente preferido porque as baixas temperaturas não causam degradação oxidativa da celulose. No entanto, o primeiro leva significativamente menos tempo e a oxidação térmica relacionada poderia ser minimizada por um fluxo constante de nitrogênio (Dawsey and McCormick, 1991; Boy, Narayanan and Kotek, 2017). Embora a concentração de LiCl em DMAc varie de 8 a 13% em peso de acordo com estudos, 8,46% em peso é a maior solubilidade atingida experimentalmente a 25°C. Além disso, as duas moléculas são tão higroscópicas que sua mistura pode absorver água com muita facilidade. Consequentemente, isso pode impedir o solvente de formar complexo com a celulose e causar agregação. Por outro lado, a solução de celulose de LiCl/DMAc é muito estável e o polímero não se degrada por um longo período de tempo à temperatura ambiente (Dupont, 2003; Boy, Narayanan and Kotek, 2017).

O mecanismo adotado por McCormick descreve que os grupos hidroxilo da celulose interagem com o lítio - DMAc via ligação de hidrogênio em ponte com o anião cloreto. (McCormick, Callais and Hutchinson, 1985; Olsson and Westm, 2013). Para que esta interação ocorra, não pode existir nenhuma molécula de água presente. Como consequência disso, é frequente ser necessária uma

troca de solvente da celulose ou uma destilação do sistema LiCl /DMAc/celulose. Esta é uma etapa exigente que requer tempo e solvente e é uma das razões pelas quais este sistema pode não ser o preferido para utilização em condições fora da escala laboratorial. Além disso, o próprio solvente necessita de estar seco, pois é facilmente perturbado pelas impurezas da água (Potthast *et al.*, 2002; Olsson and Westm, 2013).

LiCl/DMAc como solvente para dissolver a celulose foi descrita por Turbak et al. (Stapp, 1999; Su, 2012). A celulose com um grau de polimerização (DP) 100 - 4000 pode ser dissolvida nesta solução. A influência da temperatura e da água no sistema LiCl/DMAc/celulose foram avaliados por Ramos et al. (Ramos *et al.*, 2005; Su, 2012). Os resultados mostraram que uma maior concentração de celulose pode ser dissolvida a 5°C e depois a 25°C em condições idênticas, que indicam que as temperaturas mais baixas melhoram a dissolução da celulose. Como a temperatura é relativa com a concentração de LiCl/DMAc, as temperaturas mais baixas aumentam a concentração dos pares de iões. Se a concentração de água aumenta no sistema, maior quantidade de LiCl é necessária para dissolver a mesma quantidade de celulose.

O sistema de LiCl/DMAc pode dissolver a celulose sem nenhum aditivo em temperaturas mais altas do que 100°C. Quando a temperatura é reduzida para 80°C, alguns aditivos como o metanol azeotrópico ou o isopropanol (Oliveira and Glasser, 1996; Matsumoto *et al.*, 2001; Su, 2012) e o anidrido adípico (Kar, Liu and Edgar, 2011; Su, 2012) devem ser adicionados, uma vez que a velocidade de reação será acelerada pela adição destes aditivos. Embora, existam vários métodos diferentes para dissolver a celulose usando LiCl/DMAc, um procedimento pode ser o seguinte: primeiro a celulose é imersa em água, em seguida, há uma troca de água por acetona e posteriormente por DMAc. Este procedimento de mudança de solventes é geralmente chamado como "ativação" (Chrapava *et al.*, 2003; Su, 2012). Além disso, uma série de solventes com uma proporção diferente de LiCl/DMAc para o pó de celulose (CF₁₁), paraformaldeído (PF), cloreto de trietilamónio (TEAC) têm sido utilizados diretamente para fabricar hidrogéis de celulose (Su, 2012).

Chrapava et al. concluíram que as ligações de hidrogénio intermoleculares da celulose podem ser quebradas pela mistura de LiCl/DMAc. Além disso, uma unidade de anidroglicose necessita de duas unidades do LiCl na reação resultando em duas interações intermoleculares de hidrogénio. Caso contrário, a celulose não parece estar dissolvida (Chrapava *et al.*, 2003; Su, 2012).

Este sistema solvente foi sugerido para a preparação de celulose regenerada. Por exemplo, contatos de celulose para suporte em colunas usadas para cromatografia líquida obtiveram sucesso a partir de soluções LiCl /DMAc, e devido à eficiência do solvente, foi possível otimizar o desempenho ajustando o DP e a concentração de celulose (Oliveira and Glasser, 1996; Olsson and Westm, 2013).

Anexo V - Avaliação do Ciclo de Vida Têxtil

A Análise de Ciclo de Vida (ACV) é a compilação e avaliação das entradas, saídas e dos potenciais impactos de um sistema de produto. O termo “ciclo de vida” refere-se à maioria das atividades no decurso da vida do produto desde a sua fabricação, utilização, manutenção, e deposição final; incluindo aquisição de matéria-prima necessária para a fabricação do produto. Serve para apoiar a tomada de decisões, porém deve ser analisada juntamente com dados de custos e desempenho para seleção de produtos (Ferreira, 2004; Santos and Fernandes, 2012).

De acordo com as normas ISO 14040 e ISO 14044¹⁵, a ACV considera todo o ciclo de vida de um produto, da extração e aquisição de matérias-primas, através da produção e fabricação de energia e material, uso e tratamento em fim de vida e disposição final (Finkbeiner *et al.*, 2006).

O desperdício de materiais têxteis acontece em diferentes etapas do ciclo de vida de um produto. O processo de fabrico de têxteis envolve várias fases e, durante cada fase, uma certa quantidade de resíduos é gerada. Estes resíduos podem ser enviados para aterros ou vendidos como não conformes, reciclados ou usados para fins de uso secundário e assim por diante (Muthu *et al.*, 2012).

O vestuário, sendo uma das principais necessidades dos seres humanos, cria uma pegada de carbono em cada fase do ciclo de vida de um produto têxtil. O setor dos Têxteis e Vestuário envolve uma cadeia de fornecimento longa e complicada, responsável por uma quantidade significativa de criação da pegada de carbono e é uma das principais fontes de emissão de gases de efeito estufa.

A pegada de carbono e sua produção são cruciais nos dias de hoje e cada um de nós precisa reduzir a produção de carbono ao máximo possível para proteger nosso planeta. Uma pegada de carbono é uma medida da quantidade de gases residuais produzidos através da queima de combustíveis fósseis para eletricidade, aquecimento e transporte, etc., e é expressa em termos de toneladas (ou kg) de dióxido de carbono equivalente.

¹⁵ ISO 14040 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Princípios e estrutura
ISO 14044 - Gestão ambiental - Avaliação do ciclo de vida - Requisitos e diretrizes

Anexo VI – Descrição Detalhada dos Ensaios de Dissolução Realizados

a) Dissolução com base no solvente aquoso hidróxido de sódio/ureia

- Ensaio de Fios de Algodão Resíduo de Encolagem (E1) e (E2) - adaptando o método descrito por Qi e colaboradores (Qi *et al.*, 2011) em termos de quantidades utilizadas procedeu-se a vários ensaios utilizando os fios de algodão resultante do desperdício da encolagem. Desta forma misturou-se 0,5 g de algodão com a solução NaOH e agitou-se vigorosamente cerca de 1 min. De seguida, foi adicionada a solução de ureia arrefecida a 0°C (esta temperatura foi a escolhida com o objetivo de se conseguir resultados utilizando um consumo de energia menor do que se se utiliza-se temperaturas muito baixas a rondar os -10°C/-12°C, conforme descrito em vários artigos como por exemplo Cai and Zhang, 2005) agitando-se vigorosamente durante cerca de 2 min.

- Ensaio de Algodão Resíduo de Urdissagem (E3) - neste ensaio foi utilizado o desperdício de algodão cru resultante da urdissagem.

- Ensaio de Algodão Branqueado (E4) - utilizou-se algodão branqueado.

- Ensaios de Fios de Algodão Resíduo Urdissagem (E5) e Algodão Branqueado (E6) - repetiu-se a metodologia dos ensaios E3 e E4, mas colocando as soluções no congelador de modo a se atingir temperaturas de -10°C, a qual se manteve por período de tempo elevado superior a 48 h o que teria efeito sobre a dissolução completa das fibras.

- Ensaio de Malha Branca Resíduo Corte de Malha (E7) – empregou-se a solução de composição idêntica à do ensaio E1 que foi colocada no congelador e utilizou-se resíduo de malha (obtido do corte na confeção) de cor branca, ou seja, com processo de branqueamento e acabamento. Neste caso efetuou-se o seguinte procedimento: colocou-se o desperdício devidamente cortado manualmente em pequenos fragmentos; juntou-se o NaOH e misturou-se manualmente; efetuou-se uma agitação vigorosa durante 10 min.; adicionou-se a ureia e agitou-se vigorosamente durante 10 min. Visto nesta fase, após observação, se ter chegado à conclusão de que as fibras não estavam completamente dissolvidas efetuou-se nova agitação durante 10 min. Após nova observação continuava sem alteração, levando-se a mistura ao congelador até atingir 0°C e procedendo a nova agitação durante 10 min.

- Ensaio de Malha Branca Resíduo Corte Malha (E8) – repetiu-se a metodologia do ensaio E7 apenas alterando a massa da amostra, utilizando neste ensaio 0,3 g.

Em todos os ensaios descritos a solução final foi colocada sob a forma de filme líquido num suporte de vidro e de seguida mergulhado numa solução de coagulação constituída por H_2SO_4 e H_2O a 5% (V/V) com o intuito de se obter um filme sólido.

As amostras foram submetidas a um tratamento de hidrólise com 0,1% H_2SO_4 seguindo-se uma lavagem com água destilada até obter-se o $\text{pH}=7$, foi posteriormente seco durante cerca de 12h a 50°C na estufa.

Numa segunda fase, ajustando o método descrito por Liu e colaboradores (Liu *et al.*, 2019) em termos de quantidades utilizadas na solução de NaOH/ureia foi realizado o ensaio 9 e duas replicas.

- Ensaio de Malha Branca Resíduo Corte Malha (E9) - neste ensaio juntou-se novamente solução de NaOH/ureia a temperaturas negativas (a rondar os -2°C até -4°C) e fazendo a mistura em banho maria que se manteve a uma temperatura de 0°C através da constante colocação de gelo. A amostra com reagentes foi agitada vigorosamente durante cerca de 3 min. Posteriormente retirou-se o sobrenadante e adicionou-se a solução de coagulação com ácido sulfúrico, ensaio E9A. No ensaio E9B não se adicionou o ácido sulfúrico.

Com base na literatura, com base no autor Qi et al, e no facto de grande parte dos artigos referirem a hipótese de a solução solubilizada ser mantida a temperaturas negativas, voltou-se a aproveitar o ensaio 2, numa terceira fase, mantendo a solução com a celulose dissolvida, que foi conservada no frigorífico sem congelação apresentando uma temperatura a rondar os 5°C , e foi colocada no congelador até ficar semicongelada. Posteriormente foi retirada do congelador, descongelada e colocada à temperatura ambiente e a mistura foi colocada em duas placas de vidro, uma deixada no laboratório a secar (ensaio E2A) e a segunda (E2B) imersa na solução de coagulação com ácido sulfúrico. Em ambos os ensaios, verificou-se que não houve formação de qualquer filme.

b) Dissolução com base no solvente aquoso hidróxido de sódio/tiourea

Os ensaios de dissolução com os solventes NaOH/tiourea/H₂O foram adaptados do método descrito por Almeida e colaboradores (Almeida *et al.*, 2007). Neste caso optou-se por utilizar-se resíduos de malha do corte de cor branca e um de cor vermelha da confecção com o objetivo de verificar se o comportamento entre os resíduos de malha seria diferente, devido a terem um processo diferente e um deles ter adição de corantes (que implica um processo de tingimento).

Iniciou-se o processo procedendo-se à preparação das amostras, em que se cortou manualmente todas as amostras em pedaços o mais pequenos possível. Seguiu-se a secagem na estufa, a 70°C durante cerca de 4 horas conforme Figura 46. Preparou-se uma solução aquosa contendo hidróxido de sódio/tiourea nas proporções de 0,8:0,96:14,24 em que se adicionou 0,5 g de algodão conforme descrito previamente.



Figura 46 – Processo de Secagem na Estufa

No ensaio de Malha Branca Resíduo Corte Malha (E20), a mistura foi sujeita a agitação vigorosa durante cerca de 10 min. e foi colocada no congelador durante 12 h de forma a atingir o mínimo a temperatura de -12°C., após este período retirou-se do congelador, deixou-se descongelar e centrifugou-se a mistura durante 5 min. a 3000 rpm. Colocou-se a solução resultante em placas de polipropileno e deixou-se em repouso a secar à temperatura ambiente. Após cerca de 24 h procedeu-se a uma lavagem com água destilada até pH 7.

No ensaio de Malha Branca Resíduo Corte Malha (E21), a solução com a composição igual à do ensaio 20 foi sujeita a agitação vigorosa durante cerca de 5 min. sendo o processo seguinte exatamente igual ao anterior.

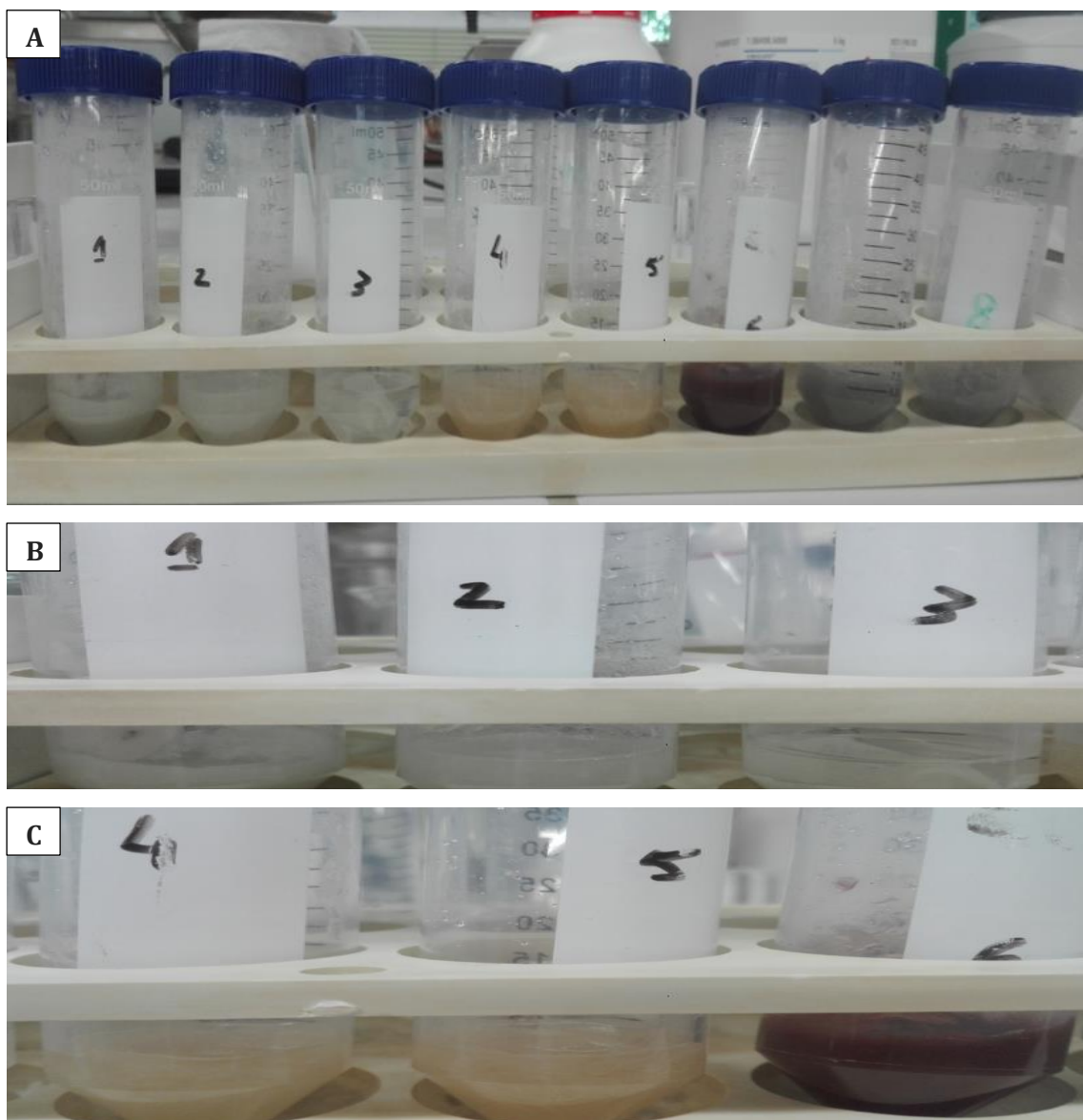


Figura 47 – A – Amostras dos vários ensaios executados com base na mistura solvente NaOH/tiourea/H₂O após centrifugação; B – Pormenor dos ensaios E22-1, E23-2 e E24-3 após centrifugação; C – Pormenor dos ensaios E25-4, E26-5 e E27-6 após centrifugação