

INGREDIENTES DE BASE BIOLÓGICA

Caracterização & Contextualização
com a Indústria do Calçado





CATÓLICA

CBQF - CENTRE FOR BIOTECHNOLOGY
AND FINE CHEMISTRY ASSOCIATE LABORATORY

CBQF

PORTO



ÍNDICE

MATERIAL LENHOCELULÓSICO	2–6
CELULOSE, HEMICELULOSE & LENHINA	
Potenciais aplicações na indústria do calçado	
Exemplos de Matérias-Primas	
OUTROS POLISSACARÍDEOS	7–11
PECTINAS	
Potenciais aplicações na indústria do calçado	
Exemplos de Matérias-Primas	
AMIDO	
Potenciais aplicações na indústria do calçado	
Exemplos de Matérias-Primas	
OUTROS MATERIAIS	12–13
CARGAS MINERAIS	
Potenciais aplicações na indústria do calçado	
Exemplos de Matérias-Primas	
REFERÊNCIAS	14

MATERIAL LENHOCELULÓSICO

CELULOSE, HEMICELULOSE & LENHINA

A celulose, a hemicelulose e a lenhina são as principais fibras vegetais (não solúveis) que podem ser encontradas em materiais de origem vegetal. Mais especificamente, estes compostos podem ser encontrados na parede celular das plantas onde desempenham um papel estrutural importante. As 3 moléculas são hidratos de carbono complexos, diferindo entre eles em termos de estrutura, propriedades e funções (Ballesteros et al., 2018).

A celulose é um polissacarídeo composto por grandes cadeias de açúcares simples (maioritariamente unidades de glucose) ligados linearmente e com uma organização estrutural 3D que resulta na formação de microfibras que conferem ao material vegetal a sua estrutura e força. Ao contrário da celulose, a hemicelulose tem uma estrutura ramificada e é composta por uma gama mais alargada de monossacarídeos como a xilose, a manose e a glucose. Este tipo de estruturas permite-lhe unir as diferentes fibras de celulose (e estas à lenhina) conferindo-lhes uma maior elasticidade. Por último a lenhina, é um polímero complexo composto por diversos álcoois aromáticos. Tipicamente, é uma substância não cristalina presente nos espaços em torno da celulose e hemicelulose proporcionando uma maior resistência, rigidez e suporte à parede celular (Fratzl, 2003; Merino et al., 2022; Ralph et al., 2019; Vanholme et al., 2010; Wyman et al., 2005).

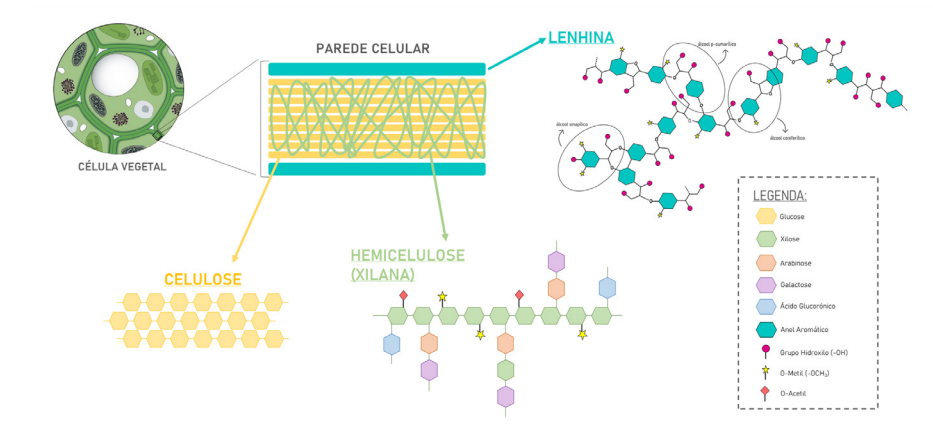


Figura 1. Representação esquemática da parede celular vegetal e exemplos dos seus principais componentes poliméricos: Celulose, Hemicelulose (ex: xilana) e lenhina.

Potenciais aplicações na indústria do calçado

CELULOSE

Tradicionalmente falando, a celulose não é utilizada diretamente na indústria do calçado, no entanto alguns dos seus derivados já têm aplicações diversificadas. Por exemplo, a utilização de têxteis de base celulósica como a viscose e o rayon poderão ser usados em entressolas e/ou forros dos sapatos, uma vez que são suaves e respiráveis. Outro exemplo será a utilização de polímeros derivados de celulose para desenvolver colas ou acabamentos funcionais para os sapatos (Chen, 2015; Costa et al., 2013; Liu et al., 2021; Raouf et al., 2015; Tech et al., 2014; Yin et al., 2020).

A utilização direta da celulose como agente orgânico de enchimento parece ser uma das aplicações com maior potencial, uma vez que esta apresenta uma série de benefícios:

- i. As fibras de celulose e a celulose cristalina, podem contribuir para reforçar a integridade estrutural dos materiais impactando variáveis como a força tênsil, dureza e resistência ao impacto. Neste caso, o teor e alinhamento das fibras de celulose será determinante para a rigidez/resistência do material obtido. Deste modo, a incorporação de celulose (e materiais ricos neste componente) poderá ser particularmente importante em componentes do calçado que precisem de uma maior durabilidade (Aragão Melo et al., 2018; Suzuki et al., 2014; Ververis et al., 2007; Yan et al., 2016).
- ii. Tipicamente falando, as fibras de celulose são pouco densas, podendo contribuir para a redução do peso dos sapatos sem comprometer a sua integridade estrutural (que é reforçada pelo próprio material), o que a torna uma solução interessante para cenários em que o peso do componente possa ser um aspecto crítico do produto final (Yan et al., 2016).
- iii. A celulose tem capacidade de formar filmes através de processos de gelatinização térmica, quando combinados com polímeros solúveis em água (Merino et al., 2022).
- iv. A celulose apresenta-se como um produto de fonte renovável quando comparado com as fontes tradicionais. Assim sendo, a sua incorporação contribuirá, automaticamente para melhorar a sustentabilidade dos produtos (Ballesteros et al., 2018).

Apesar do potencial interesse no uso da celulose como agente de enchimento, é crucial garantir uma boa formulação e técnica de produção do material desejado. Assim, é essencial que haja uma boa distribuição e interação da celulose com a matriz polimérica onde está inserida. Desta forma, será necessário ter em conta uma série de parâmetros que vão desde o tipo de celulose usada (microcristalina, nanofibras) e as suas características (e.g. tamanho de partícula) até à forma como esta é dispersa na matriz e o modo como adere a esta. Para além disso, é fundamental que haja uma avaliação dos níveis de enchimento máximo e subsequentemente o seu impacto nas propriedades mecânicas do produto final. O modo como as propriedades da celulose podem afetar o processo produtivo é particularmente importante pois a presença da mesma poderá afetar a viscosidade e o fluxo de material durante o processo, bem como alterar a cura de materiais à base de poliuretano (PU). No caso concreto de materiais à base de PU, estas limitações podem ser ultrapassadas utilizando solventes que reduzam a viscosidade (quando possível), adicionando plasticizantes ou alterando os parâmetros de temperatura e/ou o tipo/proporção de catalisadores utilizado. No entanto, os parâmetros a considerar para contornar este problema variam de acordo com o material polimérico que está a ser utilizado. Por exemplo,

se em vez de PU se considerasse borracha termoplástica (TR) poder-se-ia equacionar a adição de modificadores de viscosidade (dependendo do tipo de TR), alterar a temperatura de produção, incluir plastificantes ou aumentar as forças de cisalhamento durante o processo de mistura para dispersar os agregados de celulose. Para além disso, dependendo do problema em questão, outro tipo de partículas de celulose, nomeadamente de menor tamanho, seria algo a ponderar (Aragão Melo et al., 2018; Cao et al., 2020; Liu et al., 2015; Marcovich et al., 2006; Wu et al., 2007; Yan et al., 2016).

Em suma, a inclusão de celulose como agente de enchimento, apesar de interessante, pode requerer alguma alteração dos processos já estabelecidos de forma a contrabalançar alguns dos desafios técnicos que possam advir da sua presença.

HEMICELULOSE

À semelhança da celulose, a hemicelulose não é um material com aplicação direta na indústria do calçado, embora alguns dos seus derivados à base de xilanas possam ser usados para produzir filmes ou adesivos. Estes polímeros exibem também algum potencial como agente de enchimento, alterando as propriedades mecânicas e térmicas do produto final em questão. Por exemplo, as hemiceluloses podem ser modificadas originando polióis que por sua vez poderão funcionar como substitutos dos poliois derivados de petróleo, ou até para melhorar as propriedades mecânicas de películas de PU. No entanto, a inclusão de hemicelulose numa formulação pode aumentar a viscosidade das misturas de materiais particularmente quando usada em quantidade ou com tamanho e grau de ramificação elevados. Para contornar esta problemática, poderá ser necessário a utilização de surfactantes, o aumento das forças de cisalhamento durante o processo de mistura ou o aumento da temperatura de produção. No caso da incorporação da hemicelulose em PU é importante considerar que, para além do processamento em si, o aumento de viscosidade poderá ser causado pelas interações dos diferentes componentes da mistura polimérica (nomeadamente polióis e isocianatos) com a estrutura ramificada deste tipo de moléculas. (Albuquerque & Fraga, 2022; Bonzon et al., 1993; Farhat, Venditti, Quick, et al., 2017; Farhat, Venditti, Hubbe, et al., 2017; Todorovic et al., 2021; Ververis et al., 2007; Zhao et al., 2020).

LENHINA

Tal como os exemplos anteriores, a lenhina não é utilizada pela indústria do calçado. No entanto, esta exhibe uma série de propriedades que tornam interessante considerar a sua aplicação. A forma mais direta, tal como acontece com a celulose e a hemicelulose, será a sua utilização como agente de enchimento em materiais poliméricos e/ou reforço de fibras já que este polímero pode contribuir para o melhoramento da resistência dos materiais. Contudo, a lenhina é higroscópica e antimicrobiana, podendo contribuir para a gestão da humidade no interior do calçado bem como controlar o aparecimento de odores desagradáveis. Pode também funcionar como um pigmento para os materiais ou mesmo conferir-lhes alguma resistência à radiação ultravioleta (Anushikha & Gaikwad, 2023; Klein et al., 2019; Luo et al., 2013; Sadeghifar et al., 2017; Ververis et al., 2007; Zhang et al., 2015).

A lenhina é um polímero cujo peso molecular, complexidade estrutural e tipo de ligações dentro da molécula são diversos. Isto torna complexo a previsão do seu impacto na viscosidade das misturas poliméricas durante o processo de produção. Assim, será necessário avaliar a compatibilidade dos materiais caso a caso. Por exemplo, em misturas de PU a utilização de um tipo de lenhina incompatível pode resultar na aglomeração da matriz polimérica. A probabilidade de lenhinas de alto peso molecular com muitos anéis aromáticos e grupos funcionais estabelecerem ligações excessivas com a matriz é maior do que quando se considera versões mais simples. Nomeadamente, a lenhina presente em “madeiras suaves” tem estruturas mais pequenas, menos reativas e, provavelmente, mais compatíveis com misturas de PU quando comparadas com as lenhinas obtidas a partir de “madeiras duras”, que são maiores e mais complexas (Luo et al., 2013; Ralph et al., 2019; Vanholme et al., 2010; Zhang et al., 2015).

Exemplos de matérias-primas

Os materiais lenhocelulósicos podem ser encontrados em todos os tipos de materiais vegetais, embora em diferentes proporções e com características distintas. Todavia, quando se considera a sua aplicação na indústria do calçado é importante direcionar a atenção para recursos que não possam ser explorados em cadeias de valor mais elevadas ou cuja utilização por essas cadeias não resulte no consumo total do material produzido. Deste modo, são particularmente apelativos resíduos da indústria agroalimentar cujas características não permitam a sua (re) utilização nas indústrias alimentares humana/animal e resíduos do processamento de madeira/gestão agroflorestal que não sejam explorados de outra forma. Adicionalmente, embora estas matérias-primas sejam de baixo custo, é importante equacionar a quantidade de água presente no material e os processos necessários para se atingir tamanhos de partícula que viabilizem a sua utilização aquando do desenho do processo para aplicação industrial. Isto é, poderão ser ne-

cessários processos de secagem, moagem e/ou peneiração dos materiais. No entanto, nenhum destes processos equaciona os passos necessários para separar o material lenhocelulósico de outros componentes das plantas ou mesmo a separação deste nos 3 componentes mencionados previamente; a celulose, a hemicelulose e a lenhina. Para se conseguir materiais de maior pureza poderá ser necessário equacionar processos de extração ou, numa perspetiva um pouco distinta, subprodutos que à partida não seriam considerados atendendo que se encontram em fase líquida como é o caso particular de um dos efluentes da indústria do papel, o licor negro. Este é um efluente que resulta da digestão alcalina dos materiais lenhosos usados para fazer a produção de papel sendo composto por lenhina, hemicelulose e uma série de sais inorgânicos, podendo a sua utilização possibilitar ultrapassar parte da necessidade dos processos de extração (Merino et al., 2022; Morya et al., 2022; Todorovic et al., 2021; Tribot et al., 2019).

OUTROS POLISSACARÍDEOS

PECTINAS

As pectinas são constituintes da parede celular de tecidos vegetais, frequentemente intercaladas com a hemicelulose em torno das fibras de celulose. Estas têm um papel estrutural importante para as plantas, contribuindo para a retenção de água e para a coesão dos tecidos, força e flexibilidade da parede celular. De um ponto de vista químico, as pectinas são polissacarídeos complexos, compostos por cadeias de ácido D-galacturónico (GalA) ligadas a diversos tipos de açúcares como a galactose, arabinose e xilose. Estes polissacarídeos são um grupo com características particulares, sendo os três tipos mais comuns de pectinas agrupadas em homogalacturanas (HG) e ramnogalacturanas do tipo I (RG I) e do tipo II (RG II) (Merino et al., 2022; Qin et al., 2022; Thakur et al., 1997; Willats et al., 2001; Wyman et al., 2005).

- i. HG: É a forma mais abundante e mais simples de pectina sendo composta por uma cadeia linear de α -1,4-GalA com graus variáveis de metilação (-OCH₃). O grau de metilação das cadeias de pectina HG irá afetar significativamente as suas propriedades, pelo que este será um parâmetro a considerar aquando da sua inclusão nos diferentes materiais. Por exemplo, pectinas HG com um grau de metilação mais alto têm menos tendência para formar géis (e conseqüentemente, menos tendência para espessar soluções), são menos reativas com catiões divalentes e mais solúveis em água (Ishii & Matsunaga, 2001; Qin et al., 2022; Thakur et al., 1997).
- ii. RG I: São compostas por uma cadeia alternada de GalA e ramnose à qual se ligam diversas cadeias secundárias, frequentemente ramificadas, compostas por diferentes açúcares simples, resultando numa elevada variabilidade de padrões de ramificação e composição (Ishii & Matsunaga, 2001; Thakur et al., 1997).
- iii. RG II: São compostas por uma cadeia central de unidades GalA e ácido 4-O-metil- α -D-glucurónico à qual se ligam cadeias secundárias, frequentemente ramificadas, compostas por diferentes açúcares simples e na qual se podem encontrar diferentes modificações químicas (Ishii & Matsunaga, 2001; Thakur et al., 1997).

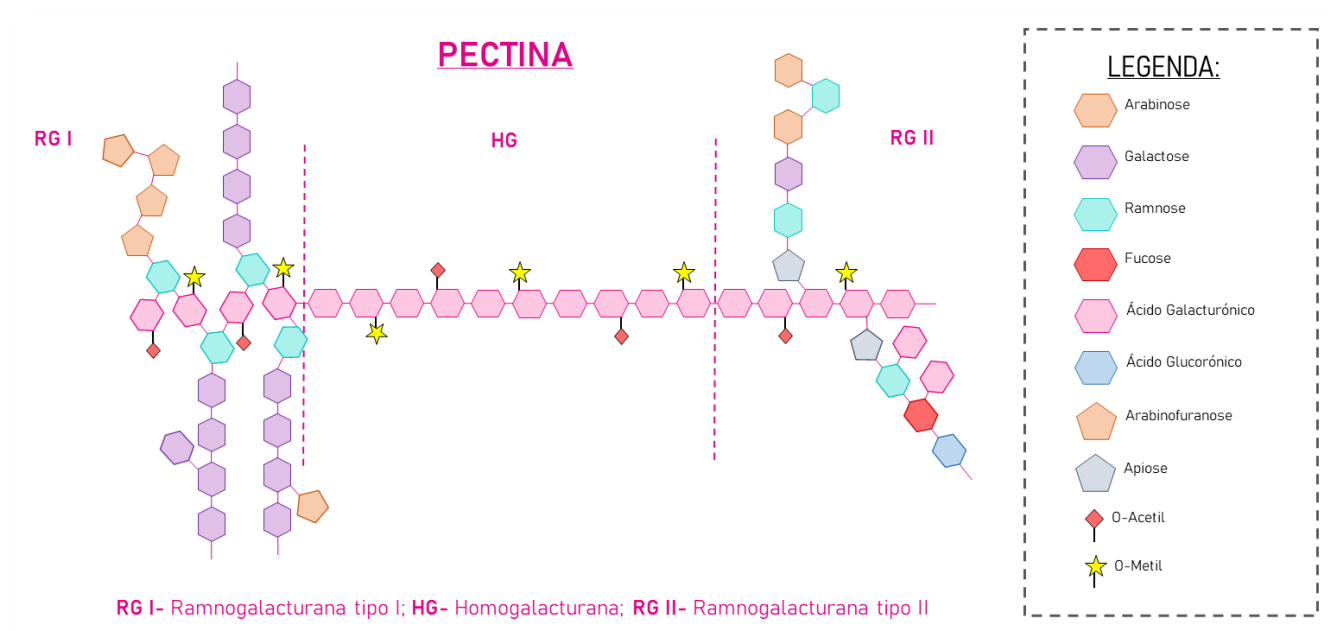


Figura 2. Representação esquemática da pectina (incluindo Homogalacturana e Ramnogalacturanas tipo I e tipo II).

Potenciais aplicações na indústria do calçado

Atendendo às suas capacidades de retenção de água, formação de géis/filmes bem como as suas propriedades emulsificantes, espessantes e estabilizantes as pectinas são utilizadas pelas indústrias alimentares, cosmética e farmacêutica, mas não pela indústria do calçado. No entanto, isto não quer dizer que a pectina não possa ter propriedades que a tornem interessante neste contexto, nomeadamente para o desenvolvimento de colas ou de acabamentos para a superfície do sapato. Por outro lado, a sua incorporação em materiais poliméricos como material de enchimento pode contribuir para aumentar a sua capacidade de absorver (e reter) água, melhorando

o conforto do interior do sapato. Adicionalmente, a sua natureza biodegradável contribui para a redução do impacto ambiental do sapato no seu todo. Contudo, ponderar a incorporação da pectina em materiais poliméricos requer algum cuidado já que a complexidade das estruturas e o subsequente potencial para interação pode inviabilizar a incorporação dos mesmos em matrizes como PU e TR, uma vez que temperaturas elevadas podem degradar a pectina e esta pode aumentar muito a viscosidade dos materiais e o seu tempo de cura (Merino et al., 2022; Thakur et al., 1997; Ververis et al., 2007).

Exemplos de matérias-primas

Os subprodutos do processamento de frutas e vegetais são uma das fontes mais promissoras para a extração de pectinas, sendo a sua utilização viável desde que não comprometa a cadeia de valor já estabelecida. As cascas de citrinos (nomeadamente laranja e limão) ou desperdícios de maçã e tomate que já não se encontrem adequados para alimentação animal, são alguns exemplos a considerar. No entanto, embora estes materiais sejam mais ricos em pectina existem muitos outros componentes presentes na matriz pelo que o isolamento da pectina iria implicar recorrer a um processo de extração que, classicamente é baseado numa decocção usando água acidificada seguida da precipitação das pectinas (com etanol e baixas temperaturas) e a lavagem e secagem das mesmas o que pode tornar o ingrediente em si mais caro (Ling et al., 2022; Merino et al., 2022; Müller-Maatsch et al., 2016; Thakur et al., 1997).

AMIDO

O amido é um polissacarídeo complexo que funciona como principal fonte de armazenamento energético das plantas, podendo ser encontrado na forma de grânulos, mas variando consoante o tipo de planta e o organelo em questão. De um modo geral, podemos encontrar amido em tubérculos e raízes (organelos responsáveis pelo armazenamento energético) em sementes, em folhas (como resultado da fotossíntese, glucose em excesso pode ser convertida em amido e armazenada) e, no caso de algumas plantas com a cana do açúcar, na zona central dos caules (Gott et al., 2006; Merino et al., 2022).

Quimicamente o amido é composto por diversas subunidades de glucose ligadas entre si através de ligações α -1,4, podendo ser classificada em um de dois grupos distintos dependendo da sua estrutura; se linear é amilose, se ramificada (contendo ligações α -1,4 e α -1,6) é amilopectina. Tipicamente, a amilopectina é a fração mais abundante do amido, tendo um peso molecular mais alto e sendo responsável pelas propriedades espessantes e viscosidade do amido (Jane, 1995; Merino et al., 2022).

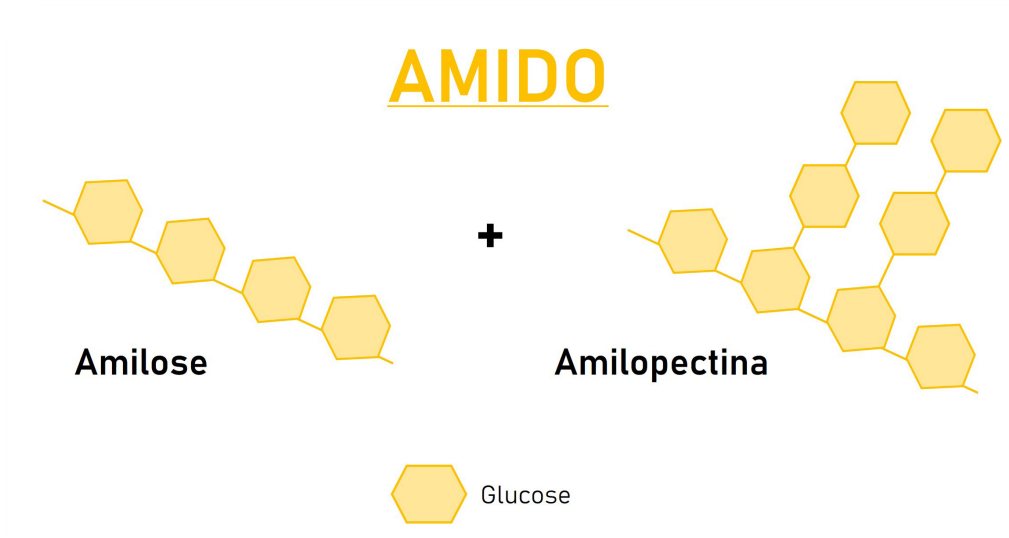


Figura 3. Representação esquemática da estrutura do amido e das suas principais estruturas: amilose e amilopectina.

Potenciais aplicações na indústria do calçado

O amido é uma molécula relativamente versátil pelo que já é utilizado por uma série de indústrias distintas. Para além dos múltiplos usos que tem na indústria alimentar (e.g. espessante, estabilizante, texturizante), farmacêutica (ligante e agente de enchimento de formulações) e cosmética (e.g. absorvente e texturizante) e de ser um aditivo energético usado em rações animais, o amido também tem vindo a ser utilizado como base para a síntese de adesivos, plásticos e embalagens biodegradáveis (Domene-López et al., 2019; Jane, 1995; Onusseit, 1992; Yin et al., 2020).

Embora não seja usado diretamente pela indústria do calçado, a sua aplicação nesta indústria pode ter algum interesse em diversas frentes. Por um lado, os adesivos à base de amido são descritos como sendo flexíveis e tendo uma boa adesividade. Por outro, pastas à base de amido podem ser interessantes para aplicações de acabamento dos diferentes materiais melhorando a sua textura, conferindo-lhes alguma dureza e, eventualmente, preenchendo algum defeito de menores dimensões. Uma possível aplicação diferente, é a utilização de materiais plásticos à base de amido para o reforço de diferentes componentes do calçado. No entanto, tal como acontece para a pectina, tendo em conta a sua natureza hidrofílica o amido poderá não ser um bom agente de enchimento em matrizes poliméricas como PU e TR. Contudo, algumas estratégias podem ser consideradas para ultrapassar esta limitação, para além do controlo das condições de produção, como a modificação do amido por forma a reduzir a sua hidrofiliidade

ou a utilização de aditivos que melhorem a interação entre o amido e a matriz polimérica median-do a interação entre elas e reduzindo a tendência que o amido terá para agregar (Domene-López et al., 2019; Hamadache et al., 2019; Ma et al., 2012; Zia et al., 2015).

Exemplos de matérias-primas

Tal como a pectina, o amido pode ser extraído a partir de subprodutos de frutas e vegetais desde que, mais uma vez, se tenha em atenção as aplicações atuais dos mesmos e potenciais conflitos com outras cadeias de valor. Subprodutos resultantes do processamento de tubérculos e cereais são potenciais fontes ricas em amido, sendo exemplo subprodutos do processamento de batata que não se encontrem adequados para consumo humano ou animal. De um modo geral a extração de amido deste tipo de material inicia com a preparação de uma pasta (material moído misturado com água) que depois é separado e purificado usando técnicas distintas (desde uso de solventes, peneiros, centrifugação) dependendo do material em si e das características desejadas para o produto final (Kringel et al., 2020; Merino et al., 2022).

OUTROS MATERIAIS

CARGAS MINERAIS

O termo carga mineral é frequentemente utilizado para referir materiais de base mineral que são incorporados noutros produtos, como enchimento ou como aditivo, podendo resultar em materiais com propriedades específicas ou com performance melhorada. De carga mineral para carga mineral, com a variação da composição mineral, as propriedades que estes podem conferir aos materiais também se vão alterando. Deste modo, efetuar uma caracterização global deste tipo de materiais é complexo, sendo necessária uma análise caso-a-caso. Um exemplo relativamente comum é o carbonato de cálcio (CaCO_3) que é utilizado em diversas indústrias como enchimento ou agente de reforço em materiais plásticos, borrachas, tintas e adesivos aos quais confere dureza e opacidade. Usado em materiais similares, as cargas minerais de sílica (particularmente dióxido de silício - SiO_2) conferem-lhes força e resistência à abrasão e ao corte, enquanto materiais contendo mica são melhores a isolar corrente elétrica e a resistir ao calor (Guo et al., 2020; Hou et al., 2018; Jimoh et al., 2018; Palraj et al., 2015; Thenepalli et al., 2015).

Potenciais aplicações na indústria do calçado

Diversas cargas minerais já são usadas na indústria do calçado pelo que a inclusão de cargas minerais obtidas a partir de subprodutos poderá seguir uma linha de pensamento similar. Assim a aplicação destes materiais na indústria de calçado encontra-se mais detalhada quando se consideram diferentes exemplos de matérias-primas.

Exemplos de matérias-primas

Diferentes fontes de subprodutos podem ser consideradas quando se tem em mente diferentes cargas minerais. No caso do CaCO_3 , ele é tipicamente usado como agente de enchimento de matrizes poliméricas (como EVA ou TR), conferindo-lhe dureza, densidade e resistência ao desgaste. De um ponto de vista industrial, ele pode ser encontrado em diferentes subprodutos de origem animal desde conchas de moluscos e bivalves a cascas de ovo. Dependendo da fonte escolhida, a maior dificuldade associada ao processamento destes materiais poderá ser a obtenção de partículas de tamanho reduzido devido à sua dureza inicial. Deste modo, a opção mais fácil de processar seriam as cascas de ovo, já que são ricas neste mineral, não são demasiado duras para processar e, normalmente, não são incorporadas noutras cadeias de valor (Jimoh et al., 2018; Thenepalli et al., 2015).

Existem vários outros tipos de subprodutos que podem funcionar como carga mineral embora normalmente não se encontrem a ser usados pela indústria do calçado. Como exemplos temos as cinzas resultantes da queima de bagaço de azeitona extratado (ricas em carbonato de potássio), as cinzas resultantes da queima de animais e carcaças (ricas em fosfato de cálcio), as dregs da produção de papel (ricas em carbonato de sódio e, em menos escala sulfeto/sulfureto de sódio) ou mesmo as escórias resultantes da queima de resíduos sólidos urbanos e cuja composição é bastante mais variável.

REFERÊNCIAS

- Albuquerque, E. M., & Fraga, M. A. (2022). Production of Platform Chemicals and High Value Products from Hemicellulose. *Hemicellulose Biorefinery: A Sustainable Solution for Value Addition to Bio-Based Products and Bioenergy*, 361-397.
- Anushikha, & Gaikwad, K. K. (2023). Lignin as a UV blocking, antioxidant, and antimicrobial agent for food packaging applications. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-13.
- Aragão Melo, A. R., Oliveira da Silva, E., Menezes, L. R., & Tavares, M. I. B. (2018). The effect of modified cellulose particles on morphology and properties ethylene vinyl acetate copolymer. *Polymer Testing*, 68, 333-339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.04.012>
- Ballesteros, L. F., Michelin, M., Vicente, A. A., Teixeira, J. A., & Cerqueira, M. Â. (2018). *Lignocellulosic Materials and Their Use in Bio-based Packaging*. Springer International Publishing. <https://books.google.pt/books?id=YnJgDwAAQBAJ>
- Bonzon, V., El-Mahdi, H., Rigal, L., & Borredon, M. E. (1993). Optimization of the synthesis of furanic polyols from hemicellulose hydrolyzates leading to a route to l-arabinose as a by-product. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 57(3), 247-251.
- Cao, L., Liu, C., Zou, D., Zhang, S., & Chen, Y. (2020). Using cellulose nanocrystals as sustainable additive to enhance mechanical and shape memory properties of PLA/ENR thermoplastic vulcanizates. *Carbohydrate Polymers*, 230, 115618. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115618>
- Chen, J. (2015). Synthetic textile fibers: regenerated cellulose fibers. In *Textiles and fashion* (pp. 79-95). Elsevier.
- Costa, S. M., Mazzola, P. G., Silva, J. C., Pahl, R., Pessoa Jr, A., & Costa, S. A. (2013). Use of sugar cane straw as a source of cellulose for textile fiber production. *Industrial Crops and Products*, 42, 189-194.
- Domene-López, D., García-Quesada, J. C., Martín-Gullón, I., & Montalbán, M. G. (2019). Influence of Starch Composition and Molecular Weight on Physicochemical Properties of Biodegradable Films. *Polymers*, 11(7), 1084. <https://www.mdpi.com/2073-4360/11/7/1084>
- Farhat, W., Venditti, R., Quick, A., Taha, M., Mignard, N., Becquart, F., & Ayoub, A. (2017). Hemicellulose extraction and characterization for applications in paper coatings and adhesives. *Industrial Crops and Products*, 107, 370-377.
- Farhat, W., Venditti, R. A., Hubbe, M., Taha, M., Becquart, F., & Ayoub, A. (2017). A review of water-resistant hemicellulose-based materials: processing and applications. *ChemSusChem*, 10(2), 305-323.

Fratzl, P. (2003). Cellulose and collagen: from fibres to tissues. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 8(1), 32-39. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(03\)00011-6](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1359-0294(03)00011-6)

Gott, B., Barton, H., Samuel, D., & Torrence, R. (2006). Biology of starch. *Ancient starch research*, 35-45.

Guo, J., Wang, C., Yu, H., & Li, X. (2020). Preparation of a wear-resistant, superhydrophobic SiO₂/silicone-modified polyurethane composite coating through a two-step spraying method. *Progress in Organic Coatings*, 146, 105710.

Hamadache, H., Djidjelli, H., Boukerrou, A., Kaci, M., José Antonio, J. R., & Martín-Martínez, J. M. (2019). Different compatibility approaches to improve the thermal and mechanical properties of EVA/starch composites. *Polymer composites*, 40(8), 3242-3253.

Hou, X., Hu, Y., Hu, X., & Jiang, D. (2018). Poly (ether ether ketone) composites reinforced by graphene oxide and silicon dioxide nanoparticles: Mechanical properties and sliding wear behavior. *High Performance Polymers*, 30(4), 406-417.

Ishii, T., & Matsunaga, T. (2001). Pectic polysaccharide rhamnogalacturonan II is covalently linked to homogalacturonan. *Phytochemistry*, 57(6), 969-974. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0031-9422\(01\)00047-4](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0031-9422(01)00047-4)

Jane, J. (1995). Starch Properties, Modifications, and Applications. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 32(4), 751-757. <https://doi.org/10.1080/10601329508010286>

Jimoh, O. A., Ariffin, K. S., Hussin, H. B., & Temitope, A. E. (2018). Synthesis of precipitated calcium carbonate: a review. *Carbonates and Evaporites*, 33(2), 331-346. <https://doi.org/10.1007/s13146-017-0341-x>

Klein, S. E., Alzagameem, A., Rumpf, J., Korte, I., Kreyenschmidt, J., & Schulze, M. (2019). Antimicrobial activity of lignin-derived polyurethane coatings prepared from unmodified and demethylated lignins. *Coatings*, 9(8), 494.

Kringel, D. H., El Halal, S. L. M., Zavareze, E. d. R., & Dias, A. R. G. (2020). Methods for the Extraction of Roots, Tubers, Pulses, Pseudocereals, and Other Unconventional Starches Sources: A Review. *Starch - Stärke*, 72(11-12), 1900234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/star.201900234>

Ling, B., Ramaswamy, H. S., Lyng, J. G., Gao, J., & Wang, S. (2022). Roles of physical fields in the extraction of pectin from plant food wastes and byproducts: A systematic review. *Food Research International*, 112343.

Liu, J.-C., Martin, D. J., Moon, R. J., & Youngblood, J. P. (2015). Enhanced thermal stability of biomedical thermoplastic polyurethane with the addition of cellulose nanocrystals. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(22). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.41970>

Liu, S., Du, G., Yang, H., Su, H., Ran, X., Li, J., Zhang, L., Gao, W., & Yang, L. (2021). Developing high-performance cellulose-based wood adhesive with a cross-linked network. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 9(49), 16849-16861.

Luo, X., Mohanty, A., & Misra, M. (2013). Lignin as a reactive reinforcing filler for water-blown rigid biofoam composites from soy oil-based polyurethane. *Industrial Crops and Products*, 47, 13-19.

Ma, P., Hristova-Bogaerds, D. G., Schmit, P., Goossens, J. G., & Lemstra, P. J. (2012). Tailoring the morphology and properties of poly (lactic acid)/poly (ethylene)-co-(vinyl acetate)/starch blends via reactive compatibilization. *Polymer international*, 61(8), 1284-1293.

Marcovich, N. E., Auad, M. L., Bellesi, N. E., Nutt, S. R., & Aranguren, M. I. (2006). Cellulose micro/nanocrystals reinforced polyurethane. *Journal of Materials Research*, 21(4), 870-881. <https://doi.org/10.1557/jmr.2006.0105>

Merino, D., Quilez-Molina, A. I., Perotto, G., Bassani, A., Spigno, G., & Athanassiou, A. (2022). A second life for fruit and vegetable waste: a review on bioplastic films and coatings for potential food protection applications. *Green Chemistry*, 24(12), 4703-4727.

Morya, R., Kumar, M., Tyagi, I., Kumar Pandey, A., Park, J., Raj, T., Sirohi, R., Kumar, V., & Kim, S.-H. (2022). Recent advances in black liquor valorization. *Bioresource Technology*, 350, 126916. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.126916>

Müller-Maatsch, J., Bencivenni, M., Caligiani, A., Tedeschi, T., Bruggeman, G., Bosch, M., Petrusan, J., Van Droogenbroeck, B., Elst, K., & Sforza, S. (2016). Pectin content and composition from different food waste streams. *Food Chemistry*, 201, 37-45.

Onusseit, H. (1992). Starch in industrial adhesives: new developments. *Industrial Crops and Products*, 1(2-4), 141-146.

Palraj, S., Selvaraj, M., Maruthan, K., & Rajagopal, G. (2015). Corrosion and wear resistance behavior of nano-silica epoxy composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 81, 132-139.

Qin, C., Yang, G., Zhu, C., & Wei, M. (2022). Characterization of edible film fabricated with HG-type hawthorn pectin gained using different extraction methods. *Carbohydrate Polymers*, 285, 119270.

Ralph, J., Lapierre, C., & Boerjan, W. (2019). Lignin structure and its engineering. *Current Opinion in Biotechnology*, 56, 240-249. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.copbio.2019.02.019>

Raouf, R., Wahab, Z., Ibrahim, N., & Talib, Z. (2015). Polysulfone/cellulose acetate butyrate environmentally friendly blend to minimize the impact of UV radiation. *J Material Sci Eng*, 5(219), 2169-0022.100021.

Sadeghifar, H., Venditti, R., Jur, J., Gorga, R. E., & Pawlak, J. J. (2017). Cellulose-lignin biodegradable and flexible UV protection film. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 625-631.

Suzuki, K., Sato, A., Okumura, H., Hashimoto, T., Nakagaito, A. N., & Yano, H. (2014). Novel high-strength, micro fibrillated cellulose-reinforced polypropylene composites using a cationic polymer as compatibilizer. *Cellulose*, 21(1), 507-518. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0143-9>

Tech, S., Läßig, C., Kupfer, R., Wiemer, H., Gohrbandt, A., Siegel, C., Horbens, M., Jornitz, F., Wagenführ, A., Neinhuis, C., Fischer, S., Hufenbach, W., & Großmann, K. (2014). Material and Technological Development of Natural Fiber Reinforced Cellulose Acetate Butyrate. *Advanced Engineering Materials*, 16(10), 1202-1207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/adem.201400251>

Thakur, B. R., Singh, R. K., Handa, A. K., & Rao, M. A. (1997). Chemistry and uses of pectin — A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(1), 47-73. <https://doi.org/10.1080/10408399709527767>

Thenepalli, T., Jun, A. Y., Han, C., Ramakrishna, C., & Ahn, J. W. (2015). A strategy of precipitated calcium carbonate (CaCO₃) fillers for enhancing the mechanical properties of polypropylene polymers. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 32, 1009-1022.

Todorovic, T., Norström, E., Khabbaz, F., Brücher, J., Malmström, E., & Fogelström, L. (2021). A fully bio-based wood adhesive valorising hemicellulose-rich sidestreams from the pulp industry. *Green Chemistry*, 23(9), 3322-3333.

Tribot, A., Amer, G., Alio, M. A., de Baynast, H., Delattre, C., Pons, A., Mathias, J.-D., Callois, J.-M., Vial, C., & Michaud, P. (2019). Wood-lignin: Supply, extraction processes and use as bio-based material. *European Polymer Journal*, 112, 228-240.

Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin Biosynthesis and Structure. *Plant Physiology*, 153(3), 895-905. <https://doi.org/10.1104/pp.110.155119>

Ververis, C., Georghiou, K., Danielidis, D., Hatzinikolaou, D. G., Santas, P., Santas, R., & Corleti, V. (2007). Cellulose, hemicelluloses, lignin and ash content of some organic materials and their suitability for use as paper pulp supplements. *Bioresource Technology*, 98(2), 296-301. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.01.007>

Willats, W. G. T., McCartney, L., Mackie, W., & Knox, J. P. (2001). Pectin: cell biology and prospects for functional analysis. *Plant Molecular Biology*, 47(1), 9-27. <https://doi.org/10.1023/A:1010662911148>

Wu, Q., Henriksson, M., Liu, X., & Berglund, L. A. (2007). A High Strength Nanocomposite Based on Microcrystalline Cellulose and Polyurethane. *Biomacromolecules*, 8(12), 3687-3692. <https://doi.org/10.1021/bm701061t>

Wyman, C. E., Decker, S. R., Himmel, M. E., Brady, J. W., Skopec, C. E., & Viikari, L. (2005). Hydrolysis of cellulose and hemicellulose. *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*, 1, 1023-1062.

Yan, L., Kasal, B., & Huang, L. (2016). A review of recent research on the use of cellulosic fibres, their fibre fabric reinforced cementitious, geo-polymer and polymer composites in civil engineering. *Composites Part B: Engineering*, 92, 94-132. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.02.002>

Yin, H., Zheng, P., Zhang, E., Rao, J., Lin, Q., Fan, M., Zhu, Z., Zeng, Q., & Chen, N. (2020). Improved wet shear strength in eco-friendly starch-cellulosic adhesives for woody composites. *Carbohydrate Polymers*, 250, 116884. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116884>

Zhang, C., Wu, H., & Kessler, M. R. (2015). High bio-content polyurethane composites with urethane modified lignin as filler. *Polymer*, 69, 52-57.

Zhao, Y., Sun, H., Yang, B., & Weng, Y. (2020). Hemicellulose-based film: potential green films for food packaging. *Polymers*, 12(8), 1775.

Zia, F., Zia, K. M., Zuber, M., Kamal, S., & Aslam, N. (2015). Starch based polyurethanes: A critical review updating recent literature. *Carbohydrate Polymers*, 134, 784-798. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.034>

Bio shoes 4all

