



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

JONATHAN BAUMI

**UTILIZAÇÃO DE GLICERINA DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL NA RECICLAGEM DE RETRAÇO TÊXTIL**

JONATHAN BAUMI

**UTILIZAÇÃO DE GLICERINA DA PRODUÇÃO DE
BIODIESEL NA RECICLAGEM DE RETRAÇO TÊXTIL**

Dissertação apresentada a programa de Mestrado em Bioenergia, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Londrina
2015

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Baumi, Jonathan .

Utilização de glicerina da produção de biodiesel na reciclagem de retração têxtil / Jonathan Baum. - Londrina, 2015.
71 f. : il.

Orientador: Carmen Luisa Barbosa Guedes.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2015.

Inclui bibliografia.

1. Biodiesel - Tese. 2. Biocombustíveis - Tese. 3. Glicerina - Tese. 4. Fibras têxteis - Tese. I. Guedes, Carmen Luisa Barbosa . II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. III. Título.

JONATHAN BAUMI

**UTILIZAÇÃO DE GLICERINA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA
RECICLAGEM DE RETRAÇO TÊXTIL**

Dissertação apresentada ao programa de Mestrado em Bioenergia, da Universidade Estadual de Londrina, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carmen Luisa Barbosa
Guedes
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof^a. Dr^a. Gizilene Maria de Carvalho
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Prof. Dr. Eduardo Di Mauro
Universidade Estadual de Londrina – UEL

Londrina, 24 de Fevereiro de 2015.

A minha amada mãe e ao meu
saudoso avô

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família por toda educação, carinho, apoio financeiro e afetivo.

A minha querida orientadora Prof^a Carmen Luisa Barbosa Guedes que sempre foi mais do que uma orientadora, uma amiga que me deu confiança, motivação, atenção e carinho.

Aos integrantes do LAFLURPE: Matheus, Caryna, Larissa, Eloá, Cintia, Daiane, Mariana, Jhonatan, Bruna, Milena e em especial a Caroline pela ajuda pela amizade e por de alguma forma fazer meu dia-a-dia melhor.

Aos coordenadores do G-TEX Prof^a Suzana Barreto Martins e Prof. Cláudio Pereira de Sampaio pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

Aos integrantes do LABESPEC pelas análises feitas, disponibilidade e simpatia, em especial a Daniele Bento, Bruna Godoy e a Yasmin Tadayozzi.

Aos meus queridos amigos Naiara, Freddy, Alisson, Camila, Tiago, Henrique, Fernanda, Beatriz, João, Ana Paula, Grasielle, Mariele, Natalia, Nayara e a todos os amigos que fizeram e fazem minha vida mais feliz e completa.

“São 4 homens:

1° - Aquele que não sabe; e não sabe que não sabe; É um tolo. Evita-o.

2° - Aquele que não sabe; e sabe que não sabe; É um simples. Ensina-lhe.

3° - Aquele que sabe, e não sabe que sabe; Está dormindo. Acorda-o.

4° - Aquele que sabe; E sabe que sabe; É um sábio. Segue-o.”

(Provérbio Árabe)

BAUMI, Jonathan. **Utilização de glicerina da produção de biodiesel na reciclagem de retraço têxtil**. 2015. 71f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

RESUMO

Atualmente a produção de bens consumo e a geração de energia são de grande importância para a sociedade, mas resíduos são gerados e deve-se buscar minimizá-los dando destinação adequada, para diminuir impactos ambientais e tornar a produção mais sustentável. Podem-se destacar duas importantes indústrias: a indústria têxtil e vestuário, que gera retraços, e a indústria do biodiesel, que produz glicerina como subproduto. Nesse trabalho objetivou-se produzir plásticos a partir de retraços têxteis e glicerina agregando valor a cadeias produtivas de ambos. Utilizou-se retraços têxteis constituídos por poliamida 66 (Nylon®), elastano (Spandex®), glicerina loira e P.A. O procedimento consiste no aquecimento da glicerina por irradiação de micro-ondas até 190°C e na adição lenta dos retraços até a sua total dissolução. A solução resultante pode ser aplicada em um molde e resfriada em água fria obtendo-se uma peça sólida ou através de adição de água em um liquidificador se obtendo poliamida 66 em pó. As análises de TGA mostraram que o comportamento térmico da poliamida 66 se manteve mostrando somente um decaimento termogravimétrico em 461 °C no uso de glicerina P.A e alguns decaimentos relativos aos contaminantes presentes na glicerina loira como metanol e ácidos graxos livres. As análises espectroscópicas de RMN ¹³C e infravermelho exibiram espectros semelhantes ao material de partida mostrando a manutenção da estrutura molecular da poliamida 66. Determinou-se as condições ótimas de cristalinidade na poliamida 66 em pó, sendo relação 1:1 tecido:glicerina e água a 45°C. O teor de glicerina residual tende a aumentar com menores relações glicerina/tecido e menores temperaturas de água. Os produtos que puderam ser produzidos com os novos processos são objetos plásticos rígidos e insumos reciclados para a indústria de plásticos, como os pellets. Os processos se mostraram promissores devido à utilização de dois passivos ambientais gerados em enormes quantidades, glicerina loira e poliamida, que podem minimizar os impactos negativos econômicos e ambientais tornando a cadeia de produção do biodiesel mais sustentável e rentável.

Palavras-chave: Biodiesel. Glicerol. Poliamida. Reciclagem.

BAUMI, Jonathan. **Utilization of Glycerin from biodiesel production in textile waste recycling**. 2015. 71p. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

ABSTRACT

Currently the production of consumer goods and power generation are of great importance for society, however waste is generated and should seek to minimize them giving proper disposal to reduce negative environmental impacts and make more sustainable production. Two important industries can be highlighted : textile and clothing industry, which generates fabric waste, and the biodiesel industry, which produces glycerin as a byproduct. This work aimed to produce plastic from textile fabric waste and glycerin adding value to these supply chains. For manufacture of plastic were used fabric waste composed by polyamide 66 (Nylon®) and elastane (Spandex®) crude and USP Glycerin. The procedures consists in heating the glycerin by microwave irradiation to 190 ° C and slow addition of chopped fabric waste until their total dissolution. The resulting solution can be applied to a mold and cooled off in cold water to give a solid piece or by addition of water in a blender to obtain polyamide 66 powder. The thermal analysis showed the thermal behavior remained like polyamide 66 showing a decay in 461 ° C and some decays for the contaminants in crude glycerin like methanol and free fatty acids. The ¹³C-NMR spectroscopic analyzes and infrared spectra exhibited similar to the starting material showing the maintenance of the molecular structure. It was determined the optimal conditions of crystallinity in the polyamide 66 powder being 1: 1 ratio fabric: glycerin and water at 45 ° C. The residual glycerin content tends to increase with smaller relations glycerin / fabric and lower water temperatures. The products could be produced with the new processes are rigid plastic objects and recycled inputs for the plastics industry, such as pellets. The process was promising due to the use of two environmental liabilities generated in huge quantities, polyamide and crude glycerin, which can minimize the economic and environmental negative impacts making the supply chain more sustainable and profitable biodiesel.

Keywords: Biodiesel. Glycerol. Polyamide. Recycling.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Reação de transesterificação de triglicerídeos.....	17
Figura 2 -	Ilustração da (a) glicerina loira e da (b) Glicerina USP	20
Figura 3 -	Projeção da geração e cotações no mercado mundial	21
Figura 4 -	Estrutura plana (esquerda) e espacial (direita) do glicerol	22
Figura 5 -	Aplicações industriais da glicerina	24
Figura 6 -	Principais derivados comerciais da glicerina.....	25
Figura 7 -	Rota industrial de produção do Glicerol	25
Figura 8 -	Reação de síntese da poliamida 66	29
Figura 9 -	Representação do alinhamento intermolecular da PA 66	29
Figura 10 -	Estrutura molecular do Elastano	32
Figura 11 -	Fluxograma de reciclagem da poliamida 66 contendo até 5% de elastano utilizando glicerina	35
Figura 12 -	Produtos de reciclagem de poliamida 66(a) Sólido rígido (b) Pó	39
Figura 13 -	Gráfico representando a superfície de resposta para cristalinidade da poliamida.....	41
Figura 14 -	DSC do sólido rígido sem remoção da glicerina	43
Figura 15 -	Gráfico representando a superfície de resposta para a glicerina residual no sólido em pó	45
Figura 16 -	Espectros de absorção no infravermelho (a) Sólido Rígido (b) Pó (c) Tecido.....	46
Figura 17 -	Espectro de RMN ¹³ C das poliamidas 66 recicladas com glicerina USP	48
Figura 18 -	Espectros de RMN ¹³ C do (a) sólido rígido sem remoção da glicerina (b) tecido (c) sólido em pó.....	48
Figura 19 -	Sólido Rígido com e sem remoção da glicerina residual.....	49
Figura 20 -	Curva DTG dos produtos obtidos utilizando glicerina P.A.	50
Figura 21 -	Curvas DTG dos produtos obtidos utilizando glicerina loira com água até 45°C	51
Figura 22 -	TGA dos produtos obtidos utilizando glicerina loira com água a 80°C	51
Figura 23 -	Curva de DSC da poliamida 66 em pó obtido com glicerina USP na relação 1:1 com tecido	52

Figura 24 - Curva de DSC da poliamida 66 em pó obtido com glicerina loira na relação 1:1 com tecido	52
Figura 25 - Micrografias do tecido de Poliamida 66 com ampliação de (a) 100x (b)1600x (c) 400x (d) 6000x	55
Figura 26 - Micrografias de fratura do sólido rígido de Poliamida 66 reciclada utilizando glicerina USP com ampliação de (a) 50x (b) 1600x (c) 400x (d) 6000x	55
Figura 27 - Micrografias do pó de Poliamida 66 utilizando glicerina USP com ampliação de (a) 100x (b)1600x (c) 6000x (d) 6000x	56
Figura 28 - Produção de filamentos a partir de extrusão do pó de poliamida 66	57
Figura 29 - (a) Retraços têxteis de poliamida 6.6 (b) Pó de poliamida 66 reciclada (c)Filamentos de poliamida 66 (d) Pellets de poliamida 66.....	58
Figura 30 - Pó de Poliamida 66 reciclada após alvejamento.....	59
Figura 31 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C	68
Figura 32 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C	68
Figura 33 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 1:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C	69
Figura 34 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C	69
Figura 35 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C	70
Figura 36 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C.....	70
Figura 37 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C	70
Figura 38 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C	71
Figura 39 - Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 1:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades do Biodiesel	18
Tabela 2 -	Propriedades físico-químicas do Glicerol.....	23
Tabela 3 -	Diferentes especificações para a glicerina comercial.....	26
Tabela 4 -	Produção Mundial de fibras sintéticas em 2009.....	26
Tabela 5 -	Principais países produtores de vestuário e têxteis	27
Tabela 6 -	Propriedades da Poliamida 66	31
Tabela 7 -	Variáveis do processo de produção do sólido em pó	38
Tabela 8 -	Variáveis do processo e resposta em cristalinidade	40
Tabela 9 -	ANOVA da análise fatorial para cristalinidade da poliamida 66	41
Tabela 10 -	Variáveis do processo e teores de glicerina residual	43
Tabela 11 -	ANOVA da Glicerina Residual.....	44
Tabela 12 -	Bandas e atribuições da espectroscopia de infravermelho do sólido rígido e em pó.....	47
Tabela 13 -	Atribuições de picos do RMN ¹³ C.....	47
Tabela 14 -	Pontos de fusão da poliamida 66 em pó em diferentes condições.....	53

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIT	Associação Brasileira da Indústria Têxtil e da Confecção
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANEEL	Agência Nacional de Energia Elétrica
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
APHA	American Public Health Association
ASTM	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FT-IR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PA	Poliamida
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SANEPAR	Companhia de Saneamento do Paraná
TGA	Análise Termogravimétrica
USP	United States Pharmacopeia

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	BIODIESEL	16
1.1.1	GLICERINA	21
1.2	PRODUÇÃO DE TÊXTEIS E CONFECÇÃO	26
1.2.1	POLIAMIDA 66	28
1.2.2	ELASTANO	32
2	OBJETIVOS	33
2.1	OBJETIVO GERAL	33
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	33
3	MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1	MATERIAIS	34
3.1.1	Retraço têxtil ou Retalho de tecido	34
3.1.2	Glicerina	34
3.1.3	Água de torneira	34
3.2	MÉTODOS	34
3.2.1	Reciclagem da poliamida 66 utilizando glicerina loira	36
3.2.1.1	Agitação em liquidificador	36
3.2.1.2	Modelagem sob resfriamento	36
3.3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLIAMIDA 66 RECICLADA	36
3.3.1	Análise por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)	36
3.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA)	37
3.3.3	Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	37
3.3.4	Ressonância Magnética Nuclear	37
3.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura	38
3.4	DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE CRISTALIDADE	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1	CRISTALINIDADE DO SÓLIDO EM PÓ	40
4.2	GLICERINA RESIDUAL	42

4.3	CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA.....	45
4.3.1	Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	45
4.3.2	Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C (RMN ¹³ C)	47
4.4	CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA.....	49
4.5	MEIOS DE AQUECIMENTO	54
4.6	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	54
4.7	PELLETS DE POLIAMIDA 6.6	57
4.8	REMOÇÃO DOS CORANTES.....	58
4.9	ESTUDOS FUTUROS	59
5	CONCLUSÃO.....	60
6	REFERÊNCIAS.....	61

1 INTRODUÇÃO

Desde o surgimento das primeiras civilizações o ser humano vem buscando sempre por progresso e melhor qualidade de vida, desenvolvendo novas tecnologias e novos materiais com o objetivo de aumentar o conforto e tornar as tarefas mais simples.

As primeiras tecnologias apareceram a milhares de anos com a utilização de utensílios feitos a partir de pedras lascadas e evoluíram em qualidade e quantidade principalmente após a revolução industrial no século XIX, até chegar aos dias atuais com uma enorme gama de bens de consumo como eletrônicos, têxteis, automóveis, alimentos, cosméticos, móveis, entre outros (VERASZTO et. al.,2008).

Para sustentar e tornar possíveis esses grandes progressos da humanidade foram necessárias quantidades cada vez maiores de energia, necessidade que a priori eram baixas e majoritariamente oriundas de força animal e que após a revolução industrial cresceu vertiginosamente exigindo utilização de novas fontes de energia (FARIAS; SELLITTO, 2011).

Com a invenção dos motores de combustão interna no século XIX, e a comercialização e popularização dos automóveis no século XX surgiu uma grande e crescente necessidade por combustíveis, que durante muitos anos foi suprida somente com derivados de petróleo, um recurso natural não renovável. Os impactos causados pela exploração de petróleo e a combustão de seus derivados se tornaram sérios problemas ambientais causando grande aumento de emissão de poluentes e gases estufa, sendo os principais CO_2 , SO_x e os NO_x (CORONADO et. al. 2014; DEMIRBAS, 2008).

Nas últimas décadas é crescente a busca por fontes de energia limpas e renováveis, como os biocombustíveis, que possam reduzir os impactos ambientais da ação antrópica, diminuir a dependência da sociedade em relação ao petróleo e suprir a demanda energética que se torna cada vez maior.

Uma classe de bens de consumo que obteve grande e notória evolução tecnológica foi a área têxtil, que inicialmente constituía-se somente de fibras naturais rudimentares, tecelagem manual em escala artesanal (BARBER, 1991), houve um grande salto de variedade, qualidade e produtividade desde a revolução industrial,

permitindo o surgimento de um importante ramo industrial: a indústria têxtil.

A indústria têxtil e confecção se baseia no beneficiamento de fibras naturais e produção de fibras sintéticas sendo que entre as fibras artificiais as poliamidas constituem uma das principais classes (MOORE; AUSLEY, 2004). Uma parcela desses materiais se torna resíduo em forma de retraços têxteis que não possuem descarte adequado, sendo de suma importância a busca por destinações rentáveis e limpas como por exemplo a reciclagem.

Com a implantação e crescimento da indústria do biodiesel a geração de seu principal coproduto, a glicerina, vem se tornando excessiva não podendo ser absorvida pelo mercado (QUISPE et. al., 2013) e causando impactos negativos tanto ambientalmente quanto econômica e se deve encontrar novas e viáveis aplicações para tornar essa cadeia produtiva mais sustentável.

1.1 BIODIESEL

Na década de 70 o Brasil se tornou pioneiro em políticas públicas para utilização de biocombustíveis em sua matriz energética com a implementação de leis que tornavam obrigatória a adição de 10% de etanol na gasolina em 1973, e o lançamento do programa Próalcool em 1975 que visava a substituição parcial da gasolina pelo etanol na frota veicular, medida tomada em resposta a primeira grande crise mundial do petróleo Conjuntamente foi lançado o primeiro programa nacional de produção de biodiesel, o Pró-Óleo, que devido aos poucos estímulos para a produção de óleos vegetais e a queda de preço do petróleo na década de 80 não obteve sucesso sendo encerrado em 1986 (POUSA et. al., 2007; STATTMAN et. al., 2013).

No ano de 2002 o governo federal lançou o programa PROBIODIESEL no qual abriu novas discussões sobre a produção, viabilidade e implementação do biodiesel, envolvendo esforços conjuntos entre universidades, comissões interministeriais e centros de pesquisa (BERGMANN et. al., 2013; POUSA et. al., 2007).

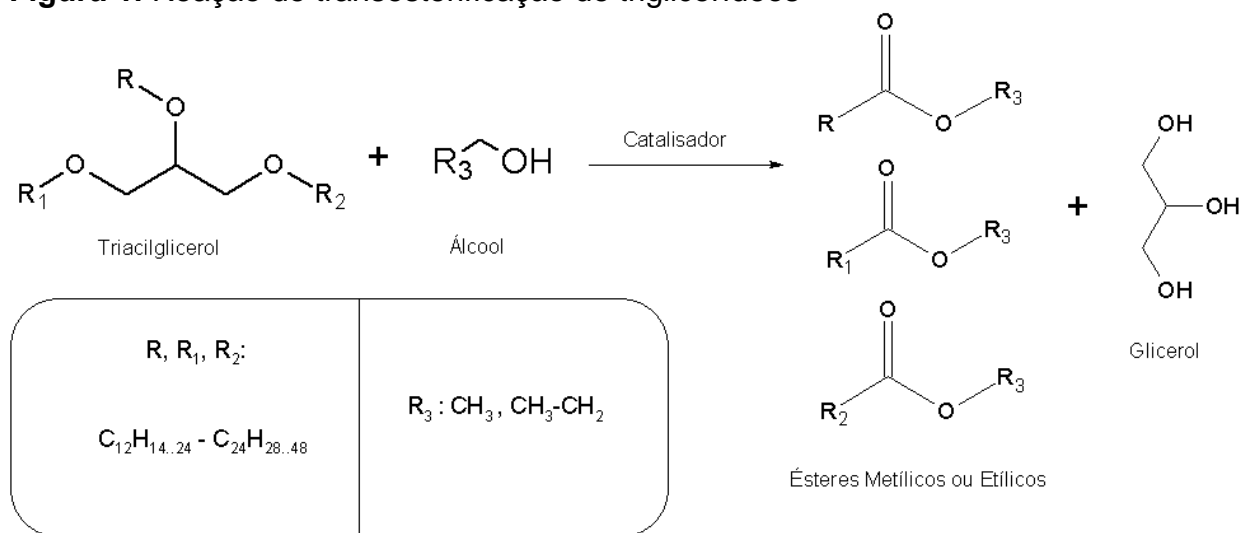
Através do marco regulatório nº 11.097 em 13/01/2005 o biodiesel foi inserido oficialmente na matriz energética nacional. No ano de 2008 tornou-se obrigatória a adição de 2% de biodiesel no diesel de petróleo (PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA, 2005); Em 2009 elevou-se para 3% e em 2010 foi implementado o diesel B5,

antecipadamente ao ano de 2013 previsto na meta inicial (CASTRO et. al., 2010; SILVA JUNIOR, 2013) e sendo implementado o B7 em novembro de 2014 pela Medida Provisória Nº 647, de 28 de Maio de 2014.

Atualmente o etanol e o biodiesel respondem por aproximadamente 25 % de todo combustível consumido por automóveis no Brasil, tendendo ao crescimento (NOGUEIRA; CAPAZ, 2013), indicando que esses biocombustíveis inseridos na matriz energética brasileira são de suma importância para a segurança energética nacional e para a geração sustentável de energia.

O Biodiesel é um biocombustível renovável obtido através da reação de transesterificação de triacilgliceróis utilizando-se álcool metílico ou etílico na presença de um catalisador produzindo ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos de cadeias longas e glicerina como coproduto (Figura 1) (DEMIRBAS, 2008; KNOTHE et. al., 2006; LEUNG et. al., 2009). A catálise utilizada pode ser ácida, enzimática ou alcalina sendo que os catalisadores mais utilizados são os alcalinos homogêneos (LÔBO et al. 2009). Entre eles destacam-se o hidróxido de potássio (KOH), hidróxido de sódio (NaOH) e o metóxido de sódio ($\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$).

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos



Fonte: Adaptado de KNOTHE et. al. (2006)

As misturas de biodiesel e diesel de petróleo são classificadas com a letra “B” seguido pelo número relativo à porcentagem de biodiesel, o biodiesel B20 contém 20% de biodiesel e 80% de diesel de petróleo assim como o B100 corresponde ao biodiesel puro (CASTRO et. al. 2010; KNOTHE *et al.*, 2006).

As principais matérias-primas para produção de biodiesel são óleos vegetais e o sebo animal que se constituem principalmente de triacilgliceróis. Dentre as fontes vegetais se destacam as oleaginosas, como a palma (*Elaeis guineensis*), girassol (*Helianthus annuus*), pinhão manso (*Jatropha curcas*) e principalmente a soja (*Glycine max*) que corresponde a 68,6% da produção nacional e entre as fontes animais se destaca o sebo bovino contribuindo com 17,3% de participação. (DE BONI, 2008; EPE, 2014).

A produção mundial deste biocombustível está concentrada em 3 principais centros: América do Norte, nos EUA, na União Européia, principalmente na Alemanha, França e Espanha e na América do Sul, principalmente Brasil e Argentina (CASTRO et. al., 2010). Não há uma norma de qualidade comum mundial, sendo que a regulamentação é feita por cada país produtor. No Brasil as normas de qualidade são determinadas pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP através da resolução N°7 de 09/02/2011 – DOU 14/04/2011; Na União Européia é determinada pela norma EM 14214; e nos EUA pela ASTM D6751. A Tabela 1 mostra as propriedades gerais do biodiesel.

Tabela 1. Propriedades do Biodiesel

Nome vulgar	Biodiesel (Bio-Diesel)
Nome químico vulgar	Esteres (m)etílicos de ácidos graxos
Variação de formula química	C ₁₄₋₂₄ esterres metílicos ou C ₁₅₋₂₅ H _{28..48} O ₂
Intervalo de viscosidade cinetica (mm.s ⁻¹ , a 313K)	3.3 - 5.2
Intervalo de densidade (g.L ⁻¹ , a 288K)	860 – 894
Intervalo de ponto de fulgor (K)	>475
Faixa de destilação (K)	420 – 450
Pressão de vapor (mmHg, a 295K)	470 – 600
Solubilidade em água	Insolúvel
Cheiro	Saponáceo
Aparência visual	Líquido límpido amarelo claro a escuro
Reatividade química	Estável, mas evitar agentes oxidantes fortes

Fonte: DEMIRBAS (2008)

A utilização do biodiesel traz vários aspectos positivos em relação ao diesel de petróleo: Balanço de carbono mais favorável e menor emissão de gases de efeito estufa: devido a este biocombustível ser proveniente de fontes vegetais, parte do CO₂ é absorvido pelas plantações (CASTRO et. al., 2010) e sua combustão gera 57% menos gases de efeito estufa (PADULA et. al., 2012); menor emissão de poluentes: somente com o uso do diesel B5 há uma diminuição de 20% na emissão de materiais particulados, além da ausência de enxofre em sua composição (RUBIANTO et. al. 2013); ser biodegradável e renovável (SPEIDEL et. al., 2000); Alta lubrificidade: o biodiesel puro (B100) possui 66% maior lubrificidade, aumentando a vida útil dos motores (DEMIRBAS, 2008); Maior índice de cetano: aumentando o desempenho dos motores (KNOTHE, 2010).

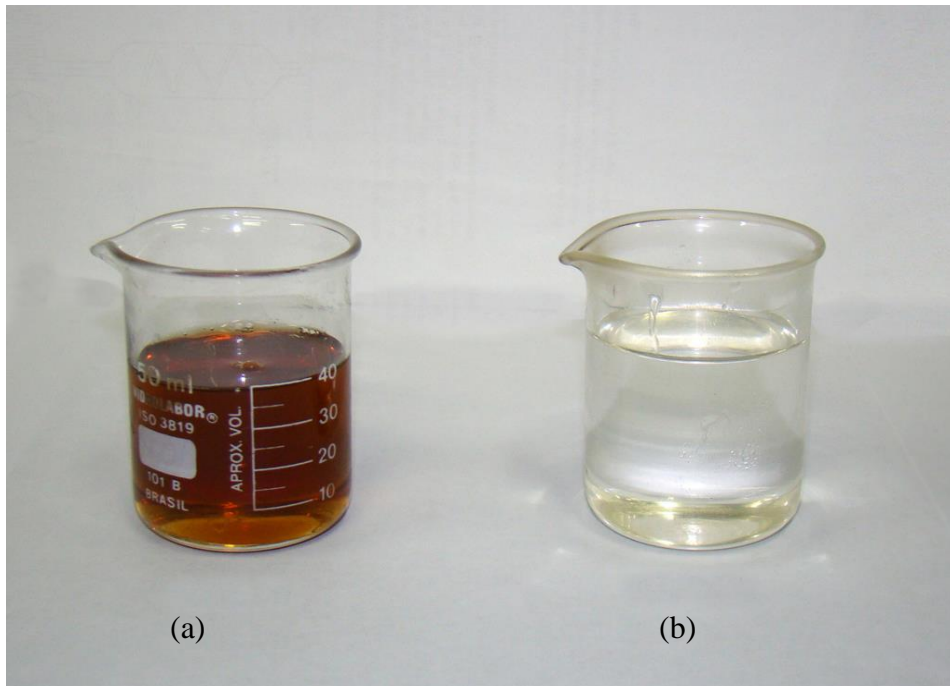
Entre as desvantagens da utilização do biodiesel estão o custo de produção que mesmo com os incentivos fiscais do governo federal é de 50% a 300% mais onerosa que o diesel de petróleo (LEONETI et. al., 2012; DEMIRBAS, 2008); A competição com a produção de alimentos (PADULA et. al., 2012) que vem sendo reduzida com as novas gerações desse biocombustível (LIN et. al., 2010) ; Problemas de congelamento e estabilidade oxidativa (KNOTHE, 2010; MCCARTHY et. al., 2011).

A cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados 10 m³ de glicerina (GONÇALVEZ et al.,2006; AYOUB; ABDULLAH, 2012), considerando as estimativas que indicam que a produção de biodiesel no Brasil em 2013 foi de 2.917.488 m³ (EPE, 2014), gerou-se mais de 270 mil toneladas de glicerina. A obtenção de etanol de 2ª geração, provindo de biomassa ligno-celulósica, pode gerar de 2,5 a 3,6% (ARRUDA et. al., 2007) 10 a 15% de glicerina em volume (BORZANI, 2006) sendo uma fonte que tende a se tornar cada vez mais notável.

A glicerina bruta oriunda da produção do biodiesel é tratada, removendo o excesso de metanol ou etanol por destilação para reaproveitamento e posteriormente sofre neutralização por ácido para remover catalisadores alcalinos e ácidos graxos residuais não esterificados, sendo assim chamada de glicerina loira devido a sua cor amarelada a marrom (Figura 2) adquirida devido aos seus contaminantes, contendo em geral aproximadamente de 10% a 20% de resíduos (CORONADO et. al., 2014), podendo chegar a 50% (COSTENARO, 2009).

Esses resíduos são compostos principalmente de água, álcool (metanol ou etanol), ácidos graxos livres, catalisadores, sabões e sais (MOTA et al., 2009).

Figura 2. Ilustração da (a) glicerina loira e da (b) Glicerina USP



Fonte: o próprio autor

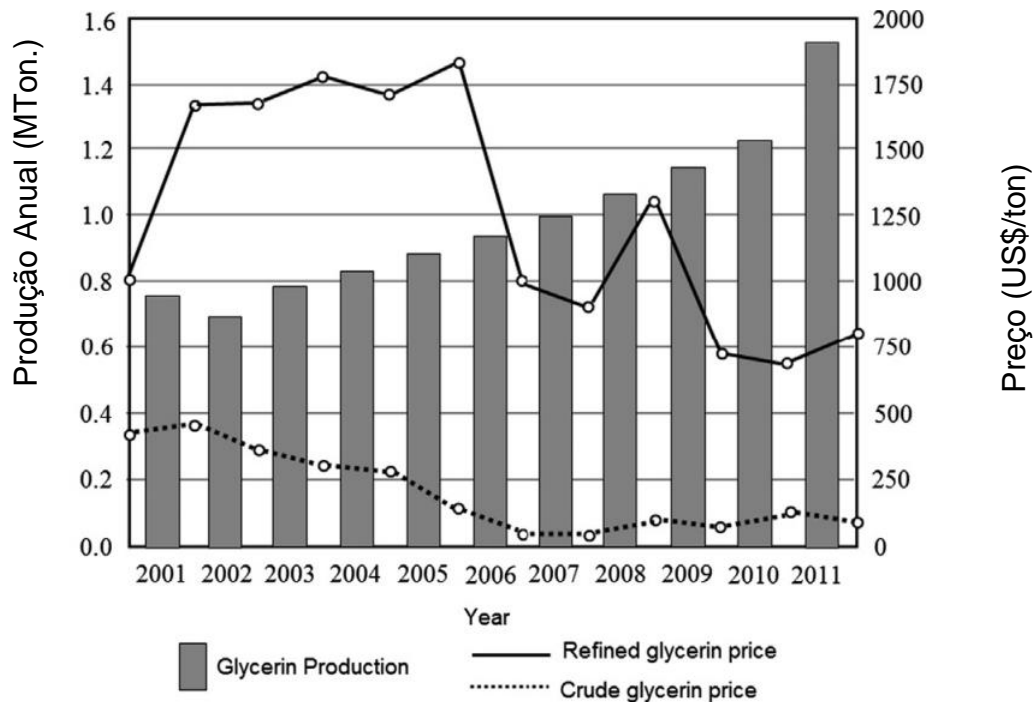
A glicerina loira não possui mercado definido assim como aplicação direta em larga escala, havendo a necessidade de ser purificada para sua comercialização (OOI et. al., 2004) como grau USP (United States Pharmacopeia) contendo teor de glicerol de no mínimo 99,6% ou grau técnico com teor mínimo de 96% de glicerol.

A venda desse coproduto gera créditos que enriquecem a cadeia produtiva do biodiesel diminuindo os custos de produção (LEONETI et. al., 2012) mas com as atuais estimativas indicando a geração de glicerina aproximadamente 7 vezes superior (260 mil ton./ano) ao consumo da indústria brasileira, que é aproximadamente de 30 mil ton. por ano esse coproduto torna-se um resíduo (MOTA et. al. 2009). Para a comercialização da glicerina é necessário a purificação que envolve etapas de filtragem, destilações, remoção de cor e de íons por troca iônica, processos que são bastante onerosos e inviáveis economicamente para pequenos e médios produtores de biodiesel (APOLINARIO et. al., 2012).

Com a implementação e crescimento da produção do biodiesel, a geração e a disponibilidade de glicerina saturaram o mercado mundial derrubando as cotações. Em 2003 a glicerina refinada estava cotada aproximadamente a US\$ 1200/ton. tendo forte queda atingindo US\$600/ton. em 2006, assim como o preço da glicerina loira nos EUA que chegou a ser vendido por no máximo US\$ 70 a tonelada, e em

novembro de 2012 a US\$ 44/ton. (QUISPE et. al., 2013). As projeções do mercado mundial atual da glicerina estão representadas na Figura 3. É imperativo notar que o mercado mundial de glicerina é considerado pequeno e altamente volátil (ABG, 2002).

Figura 3. Projeção da geração e cotações no mercado mundial



Fonte: Adaptado de QUISPE et. al., 2013

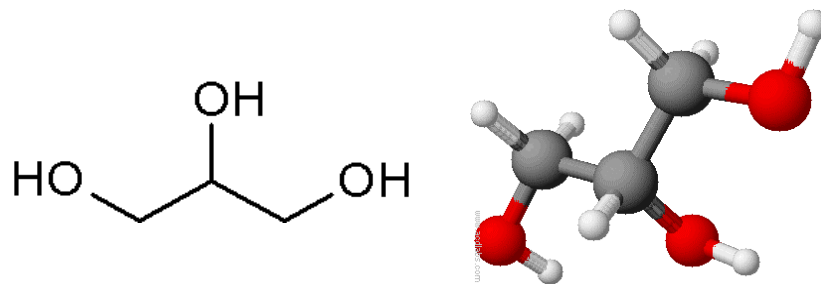
Devemos considerar que o mercado e a produção de biodiesel vem tendo grande expansão, crescendo somente em 2013 7,5% em relação ao ano anterior e com tendência de crescer mais de 20% em 2015 devido a implementação do biodiesel B7, e o governo federal estuda a possibilidade de implantar o biodiesel B10 até 2020, acelerando esse processo e impactando diretamente na geração de glicerina, inundando o mercado interno e tornando sua absorção que atualmente já é difícil, completamente inviável sendo de suma importância encontrar novas aplicações para este coproduto.

1.1.1 GLICERINA

O termo glicerol é usualmente aplicado ao composto químico puro propano-1,2,3-triol enquanto glicerina é o nome comercial, utilizado principalmente nos EUA e

Brasil, dado ao produto contendo geralmente acima de 95% de glicerol (SDA, 1990; QUISPE et. al., 2013). O glicerol também é conhecido como álcool glicídico, 1,2,3 – trihidroxipropano, gliceritol ou 1,2,3-propanotriol (RAHMAT et. al., 2010), a sua estrutura plana e espacial estão representadas na Figura 4.

Figura 4. Estrutura plana (esquerda) e espacial (direita) do glicerol



O glicerol é uma substância líquida, viscosa, inodora, incolor, pertencente à classe dos álcoois sendo tri-hidroxilado, característica que confere alta polaridade, higroscopicidade e alto ponto de ebulição. Possui miscibilidade em álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, isômeros de propanol, butanol e pentanol), água, acetonitrila, DMSO, DMF, fenol, piridina, polióis e aminas; Tem baixa miscibilidade com acetona, éter etílico, THF e dioxano; É praticamente imiscível em alcanos e halometanos como o diclorometano e o clorofórmio (COSTENARO, 2009; SDA, 1990).

Devido a sua alta viscosidade, o glicerol tende a não se cristalizar, permanecendo líquido mesmo abaixo do seu ponto de fusão. Em condições normais, o glicerol é estável e não sofre oxidação pelo oxigênio atmosférico, mas é oxidado por oxidantes comuns podendo haver reações explosivas. As propriedades físico-químicas estão listadas na Tabela 2.

A primeira identificação do glicerol foi feita pelo químico sueco Carl Wilhelm Scheele através da saponificação do azeite de oliva em 1779, sendo batizado de “O doce princípio das gorduras”. Em 1811, o químico francês Michel Eugene Chevreul, deu o nome de glicerol, uma alusão à palavra grega “glykos” que significa “doce” (BEHR et al. 2008); Em 1853, Pelouze anunciou a fórmula molecular $C_3H_8O_3$ e em 1883, Berthelot e Lucea determinaram a fórmula estrutural deste composto (SDA, 1990).

Tabela 2. Propriedades físico-químicas do Glicerol

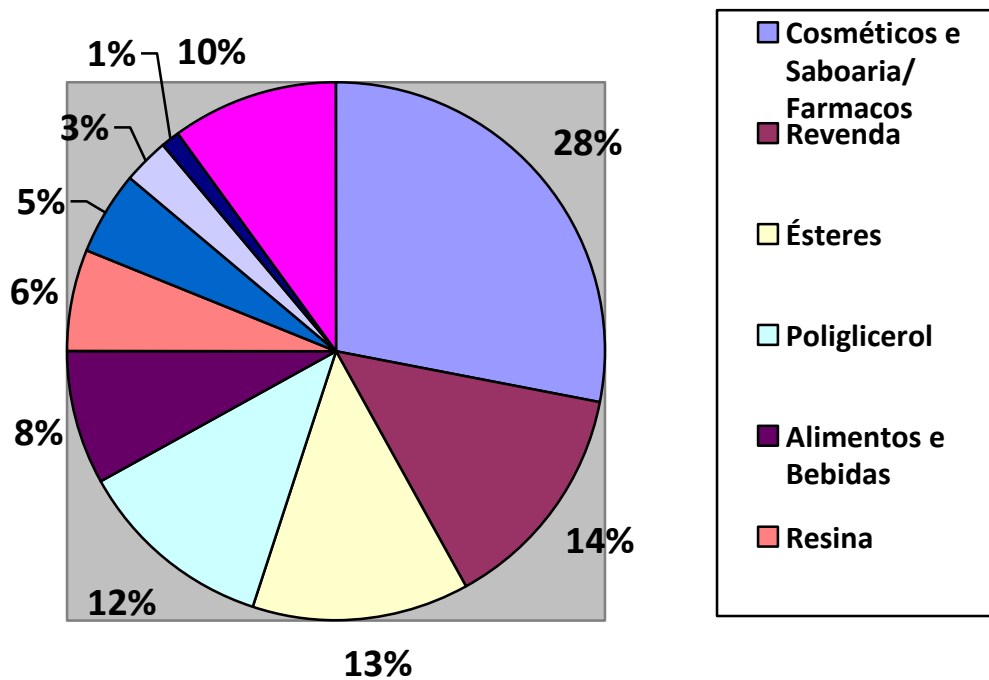
Ponto de fusão	18°C
Ponto de Ebulição	290°C
Densidade (a 25°C)	1,262 g/mL
Ponto de inflamação	177°C
Formula molecular	C ₃ H ₈ O ₃
Calor de formação	667,8 kJ.mol ⁻¹
Peso Molecular	92,09 g.mol ⁻¹
Temperatura crítica	492,2°C
$\Delta_{\text{vap}}H$ (kJ/mol)	61,0
$\Delta_{\text{fus}}H$ (kJ/mol)	18,3
	< 0,1 mmHg a 20°C
	< 0,1 mmHg a 50°C
Pressão do vapor	0,2 mmHg a 100°C
	4,5 mmHg a 150°C
	46 mmHg a 200°C
	934 a 20°C
	152 a 50°C
Viscosidade (mPa . s)	39,8 a 75°C
	14,8 a 100°C

Fonte: ARRUDA *et al.*, (2007); HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS (2002-2003).

O primeiro uso conhecido de grande importância do glicerol foi em 1866 na fabricação da dinamite após Alfred Nobel conseguir estabilizar a nitroglicerina, uma substância com extrema instabilidade e explosiva, em diatomito possibilitando assim sua comercialização. O glicerol é considerado atóxico e foi considerado seguro para consumo humano desde 1959 pela FDA e regulamentado como aditivo alimentar no Brasil pela resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999 (ANVISA, 1999; COSTENARO, 2009).

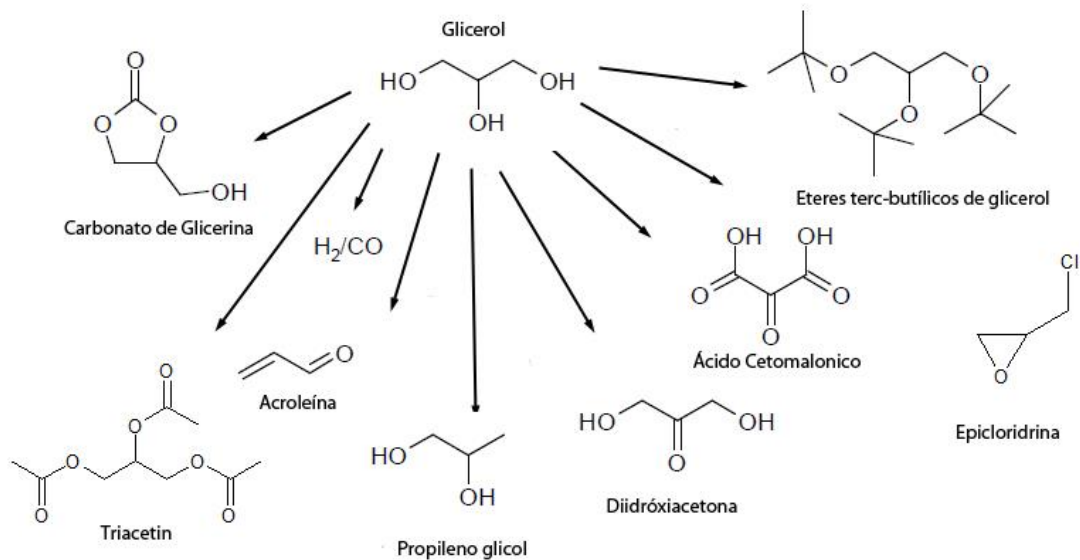
O glicerol possui mais de 1500 aplicações industriais conhecidas (SDA, 1990) e é mais utilizado nas indústrias de medicamentos, alimentícia, tabaco e cosméticos como apresentado na Figura 5 (WON, 2008).

Figura 5. Aplicações industriais da glicerina

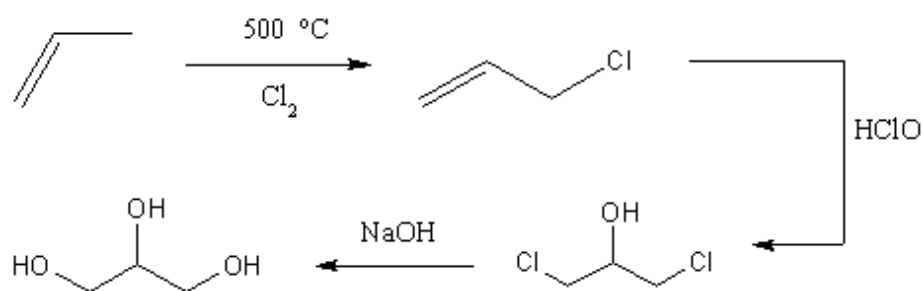


Fonte: Adaptado de MOTA et al (2009).

Além das aplicações diretas do glicerol, há também uma grande variedade de compostos que derivam da conversão química ou biológica deste composto (Figura 6), como ésteres: mono, di e triacetin, importantes aditivos alimentícios, solventes, amaciantes e plastificantes; Éteres: aditivos para combustíveis e solventes; aldeídos e ácidos carboxílicos: insumos para indústria farmacêutica (epicloridrina), resinas e plásticos (ácido acrílico); Gás de síntese: produção de hidrogênio e monóxidos de carbono (MOTA et. al. 2009; WON, 2008).

Figura 6. Principais derivados comerciais da glicerina

É possível obter o glicerol através de duas fontes: naturais ou sintéticas; A obtenção sintética se baseia na cloração do propeno, um insumo proveniente do petróleo, e posterior reação com o ácido hipocloroso e hidrólise alcalina (Figura 7). As fontes naturais são oriundas das reações de hidrólise, saponificação ou transesterificação de triacilgliceróis de animais ou vegetais (ABG, 2002; MOTA et. al., 2009).

Figura 7. Rota industrial de produção do Glicerol

Atualmente com a grande geração de glicerina provinda de biomassa a obtenção artificial deste composto está sofrendo grande redução, sendo que nos EUA a única empresa que produz glicerol sintético, a Dow Chemicals, vem fechando várias plantas industriais devido a inviabilidade econômica (ABG, 2002; MOTA et. al., 2009). Comercialmente a glicerina é vendida conforme seu teor de pureza e especificações qualidade (Tabela 3).

Tabela 3. Diferentes especificações para a glicerina comercial

Parâmetro	Glicerina Loira	Glicerina Técnica	Glicerina P.A. e USP
Teor de Glicerol (%)	60 - 80	99.1 - 99.8	99.2 – 99.98
Teor de Umidade (%)	1.5 – 6.5	0.11 – 0.8	0.14 – 0.29
Sabões (%)	3.0 – 5.0	0.56	N/A
Acidez (%)	0.7 – 1.3	0.10 – 0.16	0.04 – 0.07
Cloreto (ppm)	-	1.0	0.6 – 9.5
Cor (APHA)	Escura	34 – 45	1.8 – 10.3

Fonte: Adaptado de AYOUB; ABDULLAH (2012)

1.2 PRODUÇÃO DE TÊXTEIS E CONFECÇÃO

A indústria têxtil foi um dos primeiros ramos industriais da humanidade, ocorrendo primeiramente na Inglaterra no século XIX, e mais atualmente vem se desenvolvendo principalmente em países pouco desenvolvidos economicamente como a Índia, Egito e Paquistão (FITZPATRICK, 1983).

As matérias primas para produção de fibras têxteis podem ser agrícolas (naturais e renováveis) como o algodão, linho e a seda, ou sintéticas (provenientes do petróleo) como os poliésteres, poliamidas, acrílicos, acetatos e rayons (MOORE; AUSLEY, 2004). A produção de fibras têxteis está representadas na tabela 4

Tabela 4. Produção Mundial de fibras sintéticas em 2009

Fibra	Produção (Mton)
Poliéster	32400
Celulose	2950
Poliamida	3400
Poliacrilonitrila	2005

Fonte: Adaptado de AIZENSHEIN, 2011

Segundo a ABIT (2013), a indústria têxtil e de confecções brasileira gerou um faturamento US\$ 58,4 milhões em 2012, empregando 1,636 milhão de pessoas

em 33.114 empresas, sendo que este setor é 2º em geração do primeiro emprego (GUIMARÃES; MARTINS, 2010), e está entre os 5 maiores produtores mundiais (Tabela 5).

Tabela 5. Principais países produtores de vestuário e têxteis

Produtores de Têxteis			Produtores de Vestuário		
País	Produção (Mton)	Mundial (%)	País	Produção (Mton)	Mundial (%)
China	38,561	50,7	China	21,175	46,4
Índia	5,793	7,6	Índia	3,119	6,8
EUA	4,021	5,3	Paquistão	1,523	3,3
Paquistão	2,820	3,7	Brasil	1,271	2,8
Brasil	2,249	3,0	Turquia	1,145	2,5
Indonésia	1,899	2,5	Coreia do Sul	0,99	2,2
Taiwan	1,815	2,4	México	0,973	2,1
Turquia	1,447	1,9	Itália	0,935	2,0
Coreia do Sul	1,401	1,8	Malásia	0,692	1,5
Tailândia	0,902	1,2	Polônia	0,664	1,5

Fonte: ABIT (2013)

Nos últimos 40 anos houve uma forte tendência ao deslocamento da produção de fibras têxteis para países subdesenvolvidos ou em desenvolvimento na Ásia e América Latina, buscando custos mais baixos e mão-de-obra barata (AIZENSHTEIN, 2011; SEM, 2008) promovendo importantes mudanças no mercado mundial de tecidos e vestuário.

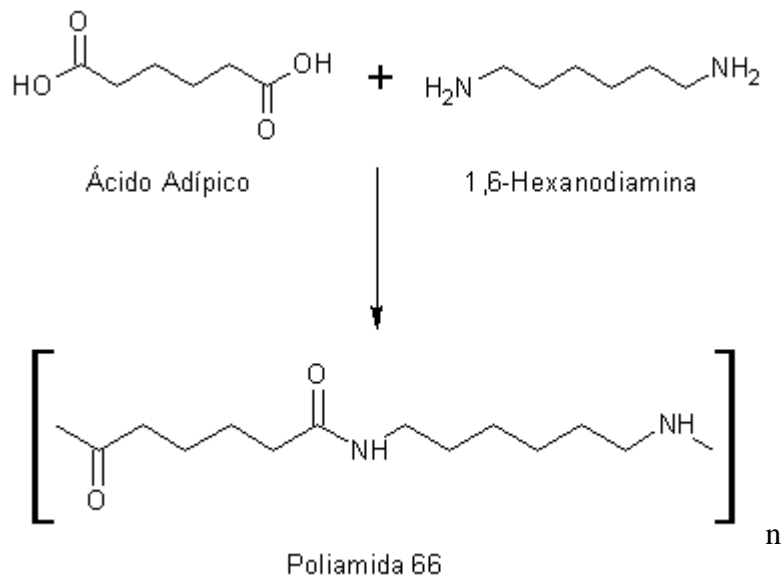
A indústria de tecidos e vestuário movimenta mundialmente quase US\$ 1 trilhão anualmente, empregando mais 675.000 funcionários e englobando mais 22.000 empresas somente nos EUA (SEM, 2008). Atualmente a China é o maior exportador mundial correspondendo com US\$ 245 bilhões e uma fatia de mercado de 31,8 %, seguido pela união europeia com 26,4 % e US\$ 203 bilhões (COROVIC et. al., 2013).

Segundo o SEBRAE (2006) a produção de retraços têxteis na indústria de confecção variam de 15% a 51% dependendo do corte, tipo de peça produzida e capacitação dos funcionários (ABIT, 2013). Pode-se minimizar a geração de resíduos através do conceito de “produção mais limpa” (MARTINS; PEREZ, 2012), mas não há como evitar a geração de milhões de toneladas de retraços anualmente que em sua maioria são descartados, sendo um grande problema visando uma produção ambientalmente sustentável.

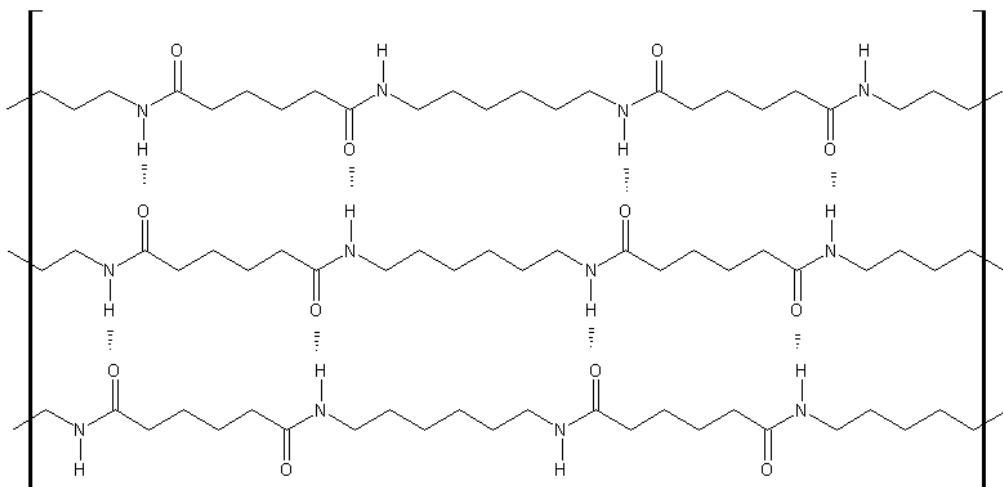
De acordo com Aizenshtein (2011) as principais fibras sintéticas para indústria têxtil e vestuário são os poliésteres e as poliamidas, sendo as classes mais produzidas e mais utilizadas. Entre a classe das poliamidas a poliamida 6 e a poliamida 66 são notavelmente as mais importantes.

1.2.1 POLIAMIDA 66

A poliamida 66 também conhecida como poli(adipamida hexanodila), poliamida 6.6, PA 66, com nome IUPAC Poli[imino(1,6-dioxohexametileno) iminohexametileno]one ($C_{12}H_{22}N_2O_2$)_n (LAVADO, 2013; VIERS, 1999). Esse tipo de poliamida é obtido industrialmente da reação de desidratação intermolecular entre o ácido adípico (ácido hexanodióico) e a 1,6-hexanodiamina, ambos compostos derivados do petróleo, gerando água como coproduto (Figura 8). A nomenclatura dada a essa poliamida é devido ao fato de que os dois compostos que dão origem ao polímero possuem 6 carbonos e por isso a denominação “66” (AGUIAR NETO, 1996; BRYDSON, 1999; KISNER et. al., 2013).

Figura 8. Reação de síntese da poliamida 66

Esse polímero é da classe dos polímeros orgânicos sintéticos alifáticos lineares (REBENFELD, 2012; LAVADO, 2013) e pode ter cristalinidade variável, geralmente variando entre 40-60% (VIERS, 1999) e é considerado um composto semicristalino, propriedade que é dada através da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares entre os grupos N-H e C=O realizando um arranjo “*chain folding*” (ALBANO et. al., 2000; FANTONI, 2012; SUN, 1994; VASANTHAN et. al., 2004; WU et. al., 2003) (Figura 9).

Figura 9. Representação do alinhamento intermolecular da PA 66

Em 1934 a poliamida 66 foi sintetizada pela primeira vez por um grupo de pesquisadores da companhia norte americana DuPont liderados por Hume Wallace Carothers, produzindo aproximadamente 14g (0.5 oz) desse composto em 1935 (FANTONI, 2012). Em meados da década de 1940, introduziu-se o nylon 66 no mercado norte americano na fabricação de meias femininas em substituição a seda, uma matéria-prima de alto custo e baixa disponibilidade (BRYDSON, 1999; FANTONI, 2012).

Na confecção de fibras têxteis a poliamida 66 sofre um estiramento de 4 a 5 vezes seu tamanho original aumentando a sua organização espacial e cristalinidade devido as maiores interações entre cadeias adjacentes através de ligações de hidrogênio (KISNER et. al., 2013). A cristalinidade é uma propriedade que é diretamente relacionada e inversamente proporcional a higroscopia da fibra, quanto maior a cristalinidade menor é a higroscopicidade e a penetração de corantes. Esse fato pode ser explicado devido ao melhor arranjo e menor disponibilidade de grupos polares para formação de ligações de hidrogênio com a água. (BRYDSON, 1999; KISNER et. al. 2013; LAVADO, 2013).

A poliamida 66 possui várias propriedades desejáveis como resistência mecânica, tenacidade, resistência química, alta resistência a abrasão, alto ponto de fusão, boa flexibilidade mesmo em altas temperaturas, isolamento térmico e elétrico.

Estas propriedades permitem a esse polímero ter inúmeras aplicações industriais como produção de fios, roupas, canos, rolamentos, carpetes, membranas filtrantes, peças automotivas, termoplásticos, paraquedas, cintos de segurança entre outros (BRYDSON, 1999; REBENFELD, 2002; HANDBOOK OF FIBER CHEMISTRY, 2006; VIERS, 1999).

A presença de grupos amida $-(C=O)-NH-$ permite a funcionalização de sua superfície, através da utilização de ácidos de Lewis como $GaCl_3$, $AlCl_3$, BCl_3 , ou a inserção de grupos alquila ao nitrogênio, causando mudanças estruturais e podendo alterar as propriedades do material (BRYDSON, 1999; KISNER et. al., 2013; VASANTHAN et. al., 2004). Outra utilização importante é na adsorção de partículas metálicas (como Au, Pd, Pt) permitindo sua aplicação em catálise química (CHEVAL et. al. 2012). As principais propriedades físicas e químicas da poliamida 66 estão representadas na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades da Poliamida 66

Propriedade	Unidade	Valor
Ponto de Fusão	°C	250 – 260
Peso específico	g.cm ⁻³	1,14
Condutividade térmica	W.(K.m) ⁻¹	0,25
Resistividade	Ω.m	>10 ¹⁷
Constante dielétrica	10 ³ Hz	3,6 – 6
Coeficiente linear de expansão	10 ⁻⁵ cm.°C ⁻¹	10
Grau de polimerização	-	100 – 180
Transição Vítreia	°C	50
Peso molecular média	g.mol ⁻¹	12.000 – 30.000

Fonte: BRYDSON (1999); LAVADO (2013);VIERS (1999)

Quimicamente a poliamida 66 tem alta resistência a ataques e solubilização em ácidos orgânicos e inorgânicos, álcalis, assim como solventes orgânicos em geral. As exceções são o m-cresol, ácido clorídrico concentrado, ácido fórmico concentrado e ácido sulfúrico na concentração mínima de 60% (AGUIAR NETO, 1996; REBENFELD, 2012).

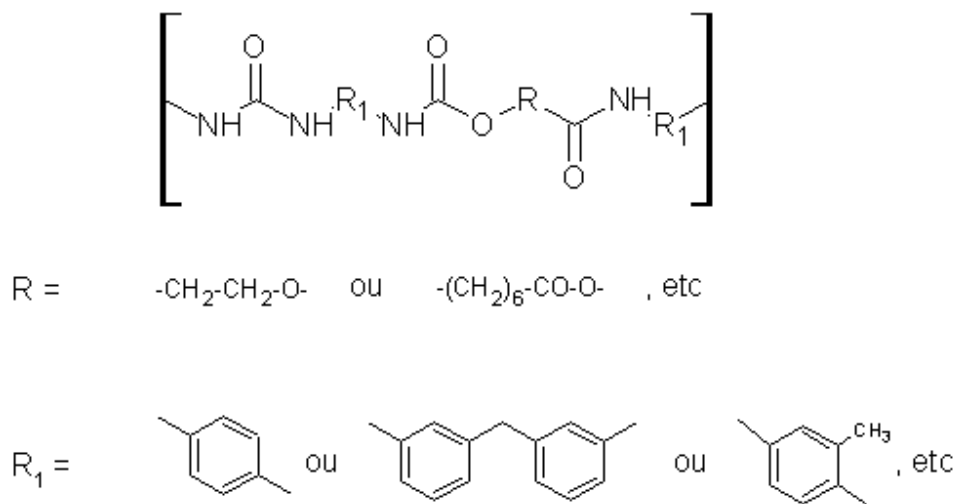
Na fabricação de peças de vestuário as fibras de poliamida 66 geralmente são mescladas com diferentes classes de fibras para conferir propriedades mais desejáveis, como por exemplo a moldagem e elasticidade com adição de elastano e menor absorção de água com adição de poliéster.

Por ser um composto sintético e muito estável, esse polímero tem alta resistência a degradação por microrganismos como fungos e bactérias e oxidação em temperaturas ordinárias (LAVADO, 2013), tendo alto tempo de vida e pode perdurar na natureza por décadas ou centenas de anos e pode se tornar um grande passivo ambiental.

1.2.2 ELASTANO

O elastano também conhecido como Glospun®, Lycra®, Numa®, Unel®, Dorlastan® e principalmente Spandex® é um polímero sintético que pertence a classe dos poliuretanos possuindo estrutura molecular variável (Figura 10). Foi inventado na Alemanha em 1937, e apresenta altíssima elasticidade podendo ser esticado até 8 vezes sem ruptura (SENTHIKUMAR et. al., 2011). O Elastano deve conter no mínimo 85% de poliuretano segmentado. A adição desse material até mesmo em concentrações baixas (2%) em uma fibra têxtil ocasiona um grande aumento de elasticidade e resistência a deformação (LAVADO, 2013).

Figura 10. Estrutura molecular do Elastano



As fibras têxteis de Elastano possuem boa resistência química podendo ser lavadas a 60°C e secada a 80 °C sem nenhum prejuízo as suas propriedades. Possui ponto de fusão de 250°C mas começa a ficar pegajoso adquirir um aspecto de goma partir de 175°C (MONCRIEFF, 1970).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver processos para reciclagem de materiais utilizando rebaños têxteis e glicerina loira da indústria do biodiesel.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter e caracterizar os produtos da reciclagem;
- Avaliar suas propriedades através de análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ressonância magnética nuclear (RMN).

Criar novos processos com mínima geração de resíduos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Retraço têxtil ou Retalho de tecido

Foi utilizado retraço têxtil constituído por poliamida 66 com até 5% (m/m) de elastano, cedido por uma indústria de confecção (Mulher Elástica Ltda.) localizada no município de Londrina/PR.

3.1.2 Glicerina

A glicerina U.S.P. (*United States Pharmacopia - USP*) utilizada foi da marca Synth, bidestilada, foi adquirida comercialmente pela Synth;

A glicerina loira utilizada foi oriunda da produção de biodiesel de sebo bovino, algodão e soja, proveniente da Biopar Bioenergia do Paraná Ltda. localizada no município de Rolândia/PR

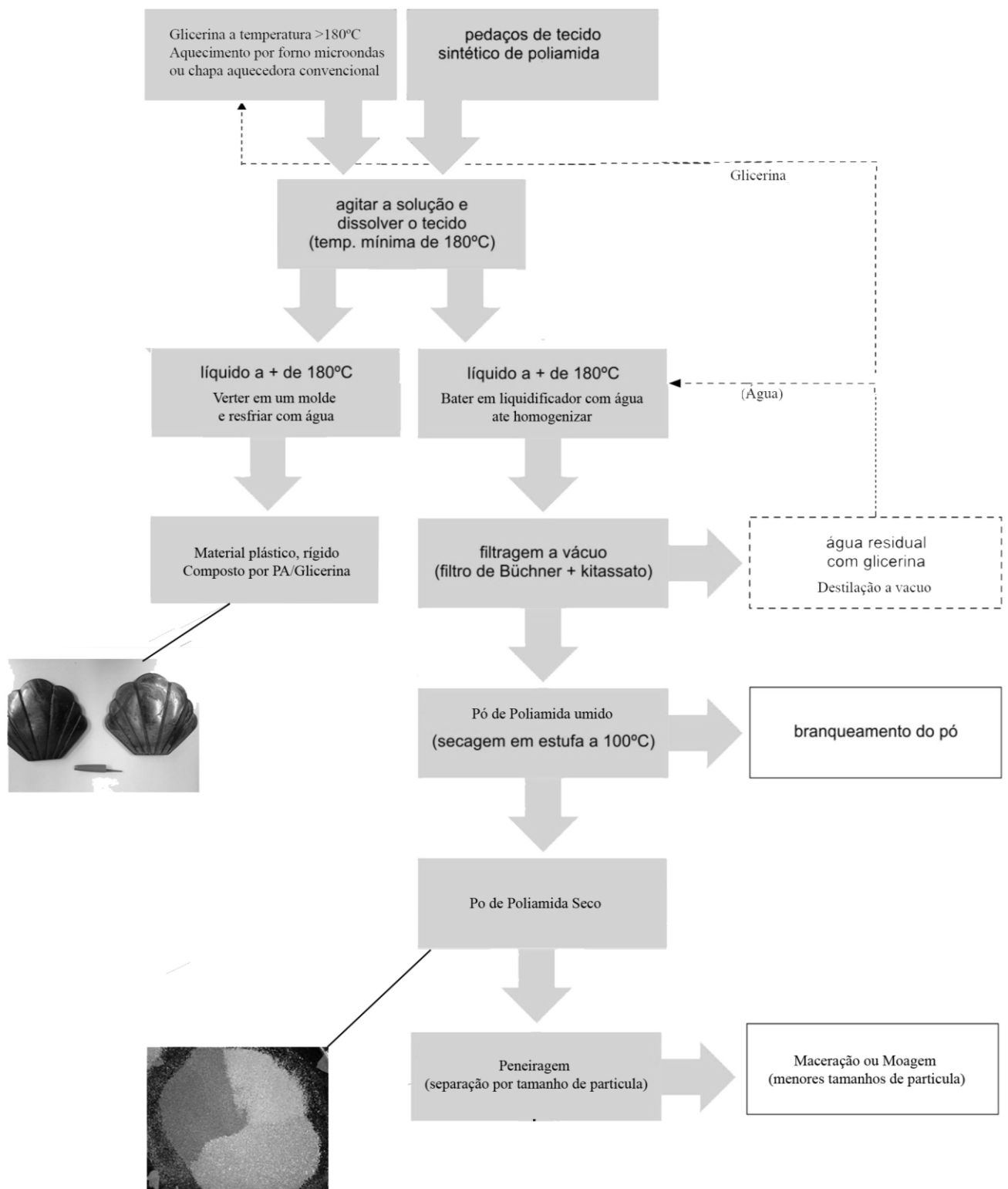
3.1.3 Água de torneira

A água utilizada em todos os procedimentos foi tratada e distribuída pela SANEPAR (Companhia de Saneamento do Paraná) na cidade de Londrina sem qualquer tratamento adicional.

3.2 MÉTODOS

Os procedimentos realizados neste trabalho estão ilustrados na Figura 11:

Figura 11. Fluxograma de reciclagem da poliamida 66 contendo até 5% de elastano utilizando glicerina



3.2.1 Reciclagem da poliamida 66 utilizando glicerina loira

Um béquer contendo 20, 40 ou 60 mL de glicerina que foi colocado sobre uma chapa aquecedora (marca Fisatom, modelo 752, potência de consumo 650 W) ou no interior de um forno micro-onda (marca Panasonic, modelo NN56HB, potência de consumo 1300 W, potência da fonte de micro-onda 800 W) submetido a uma faixa de temperatura entre 180 e 190 °C. Retalhos de tecido foram adicionados lentamente no béquer contendo a glicerina aquecida, sob agitação com bastão de vidro, até a dissolução do mesmo.

3.2.1.1 Agitação em liquidificador

A glicerina loira aquecida entre 180 e 190 °C contendo o tecido dissolvido foi vertida em um liquidificador (marca Mallory, modelo Kalypso, potência de consumo 400W) contendo água a temperatura de 10, 45 ou 80 °C com agitação até homogeneização completa.

Posteriormente o líquido foi filtrado em funil de Büchner adaptado a um sistema de vácuo. O material retido no filtro foi seco em estufa a 100 °C (UEL, 2013a).

A água resultante do processo de filtragem foi destilada e novamente reaproveitada no processo.

3.2.1.2 Modelagem sob resfriamento

A glicerina loira aquecida entre 180 e 190 °C contendo o tecido dissolvido, na relação glicerina/tecido de 1:1, foi vertida em água fria e colocada em moldes.

Após resfriamento o material obtido foi autoclavado a 120 °C por 40 minutos para remoção da glicerina residual (UEL, 2013b).

3.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA POLIAMIDA 66 RECICLADA

3.3.1 Análise por espectroscopia de infravermelho (FT-IR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro com transformada de Fourier (FT-IR) da marca Shimadzu modelo IRPretige-21; Resolução: 4 cm⁻¹; Modulo de análise ATR (Attenuated Total Reflectance); Cella de ZnSe (Seleneto de Zinco); Janela espectral: 4000 cm⁻¹ a 700

cm⁻¹; Número de varreduras: 100.

3.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises foram realizadas em um aparelho Shimadzu modelo TGA-50 localizado no Labspec (Laboratório de Espectroscopia) da UEL; Taxa de aquecimento: 20°C.min⁻¹; Massa das amostras: 3 mg a 4 mg; Cadinho de platina aberto; Faixa de temperatura: 30°C a 600°C; Gás de arraste: N₂.

3.3.3 Análise por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Para as análises de DSC foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu modelo DSC-60 localizado no Labspec (Laboratório de Espectroscopia) da UEL; As amostras tinham massa entre 3 e 4 mg e foram acondicionadas em cadinhos de alumínio fechados. As curvas calorimétricas foram obtidas na faixa de 30°C a 300°C; Taxa de aquecimento: 20 °C.min⁻¹. Gás de arraste: N₂; O calor de fusão (q_m) considerado para a poliamida 66 100% cristalina foi de 191,0 J.g⁻¹ (VASANTHAN; SALEM, 2004).

Para determinação da cristalinidade do pó na faixa de temperatura da água de resfriamento de 10 a 80°C e relação glicerina/tecido de 3:1 a 1:1, obtendo-se as entalpias de fusão na faixa de temperatura de 250 a 260 °C para o cálculo da cristalinidade através da Equação 1, e assim aplicá-las em um planejamento fatorial descrito no item 3.4.

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_{100\%}}} \times 100$$

Equação 1.

3.3.4 Ressonância Magnética Nuclear

Foi utilizado um espectrômetro de RMN localizado no Labspec (Laboratório de Espectroscopia) da UEL, da marca Bruker modelo Avance III operando a 400 MHz equipado com uma sonda multinuclear CP/MAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*) de 4 mm (Sólidos)

3.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises foram realizadas em um microscópio PHILIPS-FEI modelo QUANTA 200 localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) localizado no CCB da UEL. As amostras receberam um filme de ouro (± 20 nm) em equipamento sputter Coater modelo SCD 050 da marca BAL-TEC. As imagens foram obtidas para as amostras de sólido em pó e sólido rígido confeccionadas com relação tecido/glicerina 1:1 (m/v) e água a 45°C.

3.4 DETERMINAÇÃO DAS CONDIÇÕES ÓTIMAS DE CRISTALIDADE

Para determinação das condições ótimas de temperatura da água e relação tecido/glicerina na cristalinidade no material foram aplicados dois planejamentos estatísticos: delineamento fatorial completo 3^2 com triplicata no ponto central utilizando o programa Statistica 10. Análises de variância (ANOVA) e de regressão múltipla foram realizadas ao nível de 5 % de significância.

As constantes foram o tempo de liquidificador de 5 min; Volume de água de 250 mL e massa de tecido de 20 g. As variáveis estão representadas na Tabela 7:

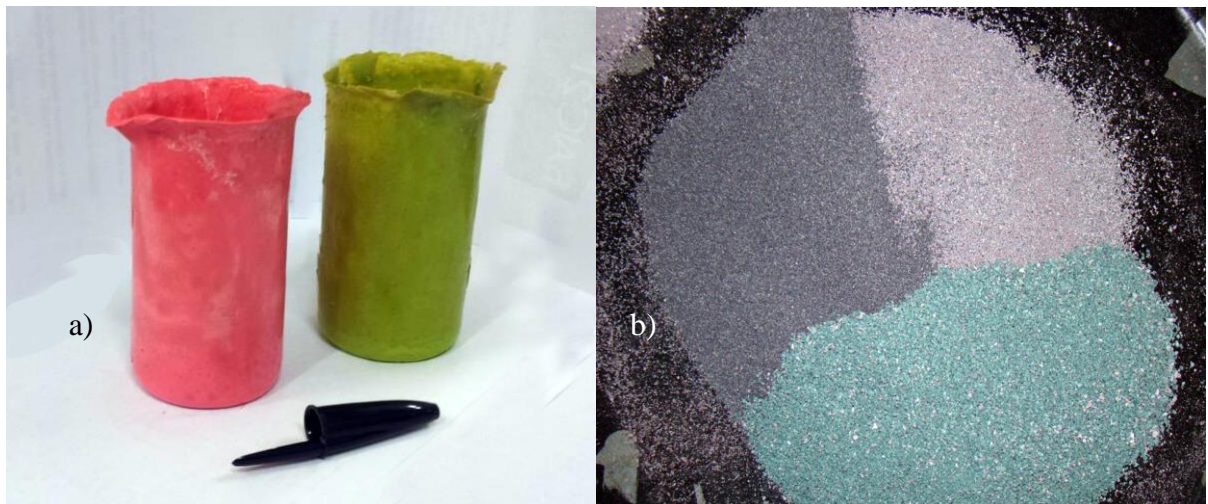
Tabela 7. Variáveis do processo de produção do sólido em pó

Tecido/Glicerina (m/v)		Temperatura da água (°C)	
Valor real	Valor codificado	Valor real	Valor codificado
3:1	-1	10	-1
2:1	0	10	-1
1:1	1	10	-1
3:1	-1	45	0
2:1	0	45	0
1:1	1	45	0
3:1	-1	80	1
2:1	0	80	1
1:1	1	80	1
2:1	0	45	0
2:1	0	45	0

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reciclagem da poliamida 66 à partir dos retraços de tecido dissolvidos em glicerina deu origem a dois produtos de acordo com o tratamento realizado: sólido em pó e sólido rígido. O produto em pó se apresentou com granulometria irregular, higroscópico, mantendo a cor original do tecido. O sólido rígido se apresentou bastante moldável e adquiriu um aspecto levemente emborrachado e também mantendo a cor original do tecido de origem (Figura 12).

Figura 12. Produtos de reciclagem de poliamida 66(a) Sólido rígido (b) Pó



Observou-se a necessidade de se extrair o excesso de glicerina do plástico rígido em autoclave visto que sem esse tratamento as peças a expeliam espontaneamente.

O principal aspecto observado na utilização da glicerina como solvente é a redução do ponto de fusão da Poliamida 66 de 260°C para 180°C devido as interações por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila do glicerol e grupos amida da poliamida 66.

A utilização de água na produção do sólido em pó tem função: choque térmico; servir como veículo no liquidificador para obtenção de partículas menores; atuar como um não-solvente em relação a poliamida 66 separando-a da glicerina; Remover glicerina da poliamida 66 por solvente.

Deve-se evitar utilizar água quente pelo fato de entrar em ebulição quando em contato com a solução poliamida/glicerina a mais de 190°C. Observou que a temperatura da água acima de 80°C promovem a sua ebulição no meio reacional.

4.1 CRISTALINIDADE DO SÓLIDO EM PÓ

A cristalinidade tem influência direta na capacidade de absorção de água e difusão de gases pelo polímero, sendo esses fatores inversamente proporcionais com o aumento da cristalinidade, ou seja, maiores valores de cristalinidade são desejados para se ter um menor teor de água no produto da reciclagem (BRYDSON, 1999). A água é sorvida pelos grupos amida livres, principalmente na parte amorfa do polímero, pois estes grupos tem maior mobilidade e estão mais propensos a formar ligações com a água. O excesso de umidade pode prejudicar em alguns processos de transformação física como por exemplo a pelletização, pois a água se volatiliza e promove estouros dentro da extrusora inviabilizando o processo.

As variáveis e a cristalinidade calculada estão descritas na tabela 8.

Tabela 8. Variáveis do processo e resposta em cristalinidade

Temperatura da água (°C)	Tecido/Glicerina	Entalpia de Fusão (J.g ⁻¹)	Cristalinidade
10	3:1	58,33	30,54%
10	2:1	38,73	20,28%
10	1:1	50,23	26,30%
45	3:1	52,56	27,52%
45	2:1	55,25	28,93%
45	1:1	64,59	33,82%
80	3:1	23,77	12,45%
80	2:1	39,90	20,89%
80	1:1	50,23	26,30%
45	2:1	53,3	27,91%
45	2:1	47,77	25,01%

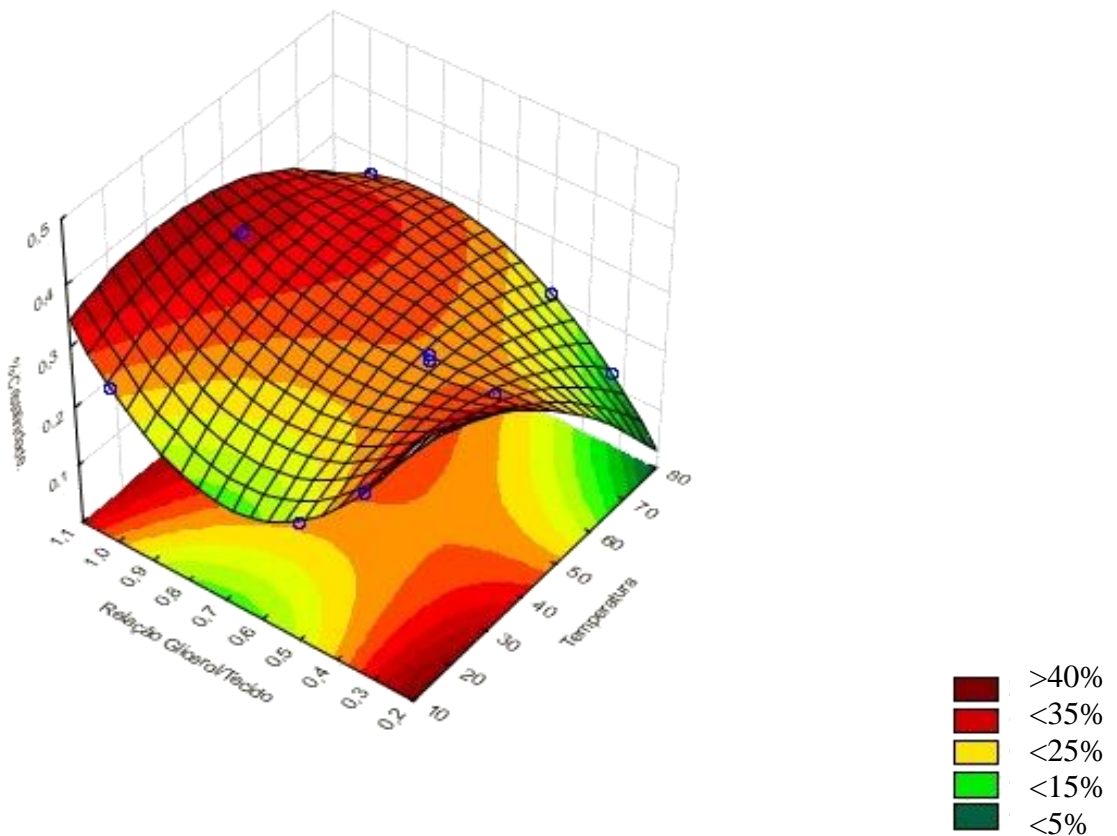
Através da análise estatística observada na Tabela 9 há a indicação que somente a variável temperatura tem influência na cristalinidade do polímero

(poliamida 66) que compõe o sólido em pó no nível de confiança de 95%. O modelo obteve constante de linearidade (R^2) de 0,98056.

Tabela 9. ANOVA da análise fatorial para cristalinidade da poliamida 66

Fator	ANOVA; Var.:% crist.; $R^2=,98056$; Adj: ,96761 3 ² -níveis, 1 Bloco, 11 experimentos; MS Puro Erro=,0004077 DV: % cristalinidade.				
	SS	Df	MS	F	p
Temperatura L+Q	0,019584	2	0,009792	24,01884	0,039970
Relação	0,010241	2	0,005121	12,56061	0,073743
Glicerina/Tecido L+Q					
1*2	0,012370	4	0,003093	7,58576	0,119850
Falta de Ajuste	-0,000000	4	-0,000000	-0,00000	
Puro Erro	0,000815	2	0,000408		
Total SS	0,041950	10			

Figura 13. Gráfico representando a superfície de resposta para cristalinidade da poliamida



A análise estatística indicou que somente a variável temperatura tem influência na cristalinidade do polímero que constitui o sólido pó no nível de confiança de 95%.

Observando a Tabela 9 pode-se observar que a única variável estatisticamente que impactou na cristalinidade foi a temperatura da água.

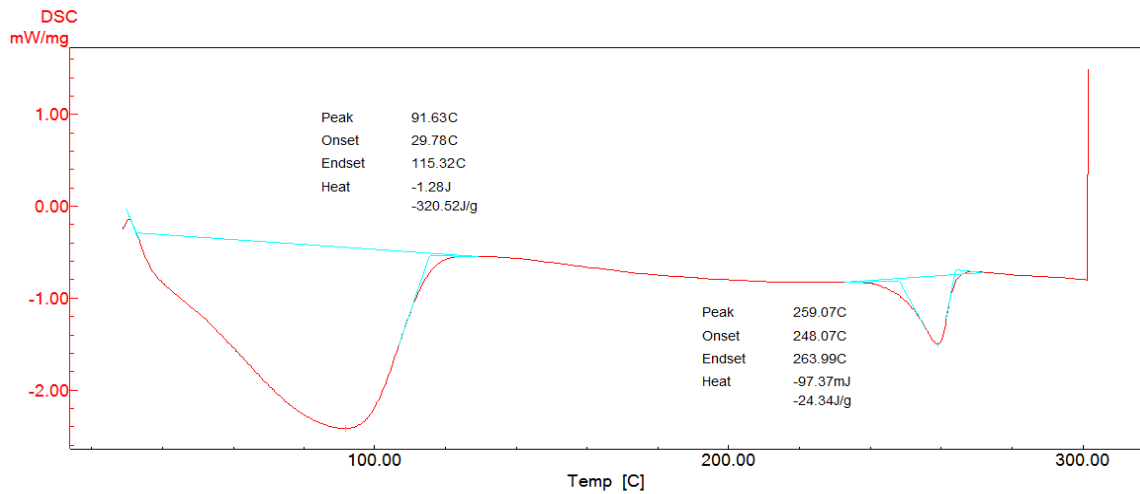
A superfície de resposta pode ser representada pela Equação 2, sendo os termos com asterisco destacados estatisticamente significativos.

Equação 2. $Z = 0,262321^* - 0,046853x_1 - 0,085653x_2^* + 0,068133 y_1 - 0,020336y_2 + 0,090450x_1y_1^* + 0,065384 x_1y_2 + 0,030125 y_1 x_2 - 0,007082 x_2y_2$

Pode-se observar na superfície de resposta (Figura 13) que maiores relações glicerina/tecido nas temperatura de 45°C a 80°C implicam em maior teor de cristalinidade sendo o ponto ótimo na temperatura da água de 45°C e relação glicerina/tecido de 1:1 (m/v) com valor de 33,8 %.

4.2 GLICERINA RESIDUAL

Para determinar o teor de glicerina residual no sólido em pó foram confeccionadas três amostras do material sólido rígido na relação 1:1 (m/v) sem remoção da glicerina e analisado por DSC (Figura 14). A comparação foi feita com o sólido rígido pois no processo de produção do pó a glicerina é extraída pela água. As curvas de DSC apresentaram eventos representados por dois picos: um pico endotérmico entre 50 a 115 °C, que atribuída a saída do solvente da estrutura do material e a entalpia média de $320 \pm 11,58 \text{ J.g}^{-1}$ considerada para a análise do material contendo 50% de glicerina, e outro pico endotérmico em $259 \pm 0,66 \text{ °C}$ que corresponde a fusão do material.

Figura 14. DSC do sólido rígido sem remoção da glicerina.

As entalpias relativas à glicerina sorvida foram calculadas e estão na Tabela 10.

Tabela 10. Variáveis do processo e teores de glicerina residual

Temperatura da água (°C)	Glicerina/Tecido (v/m)	Glicerina Residual (v/m)
10	3:1	27,8%
10	2:1	3,9%
10	1:1	3,4%
45	3:1	11,6%
45	2:1	4,2%
45	1:1	2,6%
80	3:1	2,3%
80	2:1	2,2%
80	1:1	3,6 %
45	2:1	5,1%
45	2:1	5,9%

Pôde-se verificar que os maiores teores de glicerina residual foram encontrados nas menores relações glicerina/tecido e nas menores temperaturas. Essa tendência pode ser observada na Figura 15 e as variáveis temperatura e relação glicerina/tecido foram estatisticamente significativas. A glicerina é altamente miscível em água, mas por estar impregnada na estrutura polimérica sua extração é mais dificultada. O aumento de temperatura permite uma maior difusão da água possibilitando assim uma maior eficiência na extração da glicerina, e juntamente com uma maior relação glicerina/tecido há maior quantidade de poliamida por volume de

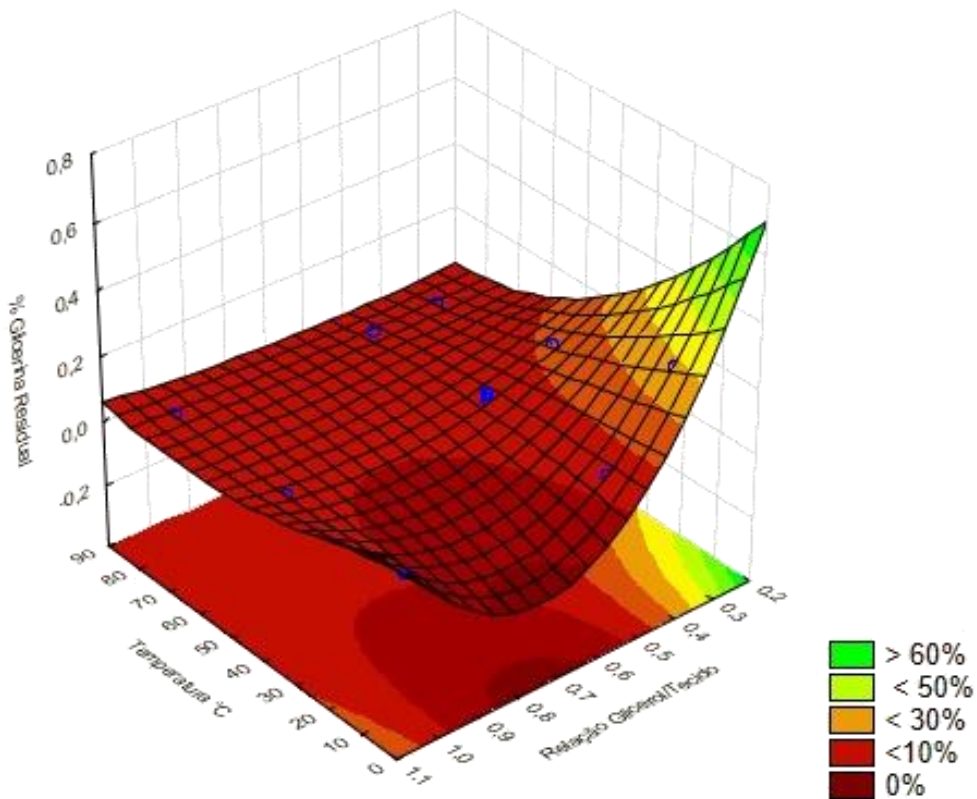
glicerina e assim menores teores de glicerina residual. Deve-se considerar também que o volume de água foi fixado em 250 mL e os volumes de glicerina nas proporções 3:1, 2:1 e 1:1 contendo 60 mL, 40 mL e 20mL de glicerina respectivamente, e assim, maiores volumes de glicerina podem aumentar o grau de saturação do solvente de extração consequentemente aumentando o teor de glicerina resíduo no material.

Tabela 11. ANOVA da Glicerina Residual

ANOVA; $R^2 = ,99743$; Adj.: $,98716$ (Glicerol Residual) 2^3 níveis, 1 Bloco, 11 amostras; MS Residual= $,0000723$ DV: % Glicerina Residual					
	SS	df	MS	F	P
Temperatura L+Q	0,006846	2	0,003423	47,3194	0,020696
Relação	0,0	2	0,011323	156,537	0,006348
Glicerinal/Tecido L+Q	22646				
1*2	0,021835	4	0,005459	75,4681	0,01312
Erro	0,000145	2	0,000072		
Total SS	0,056332	1			
		0			

Observando a Tabela 11 verifica-se que estatisticamente as variáveis temperatura e relação glicerina/tecido foram significativos sendo que a variável que teve maior impacto na glicerina residual do material é a relação glicerina/tecido.

Figura 15. Gráfico representando a superfície de resposta para a glicerina residual no sólido em pó

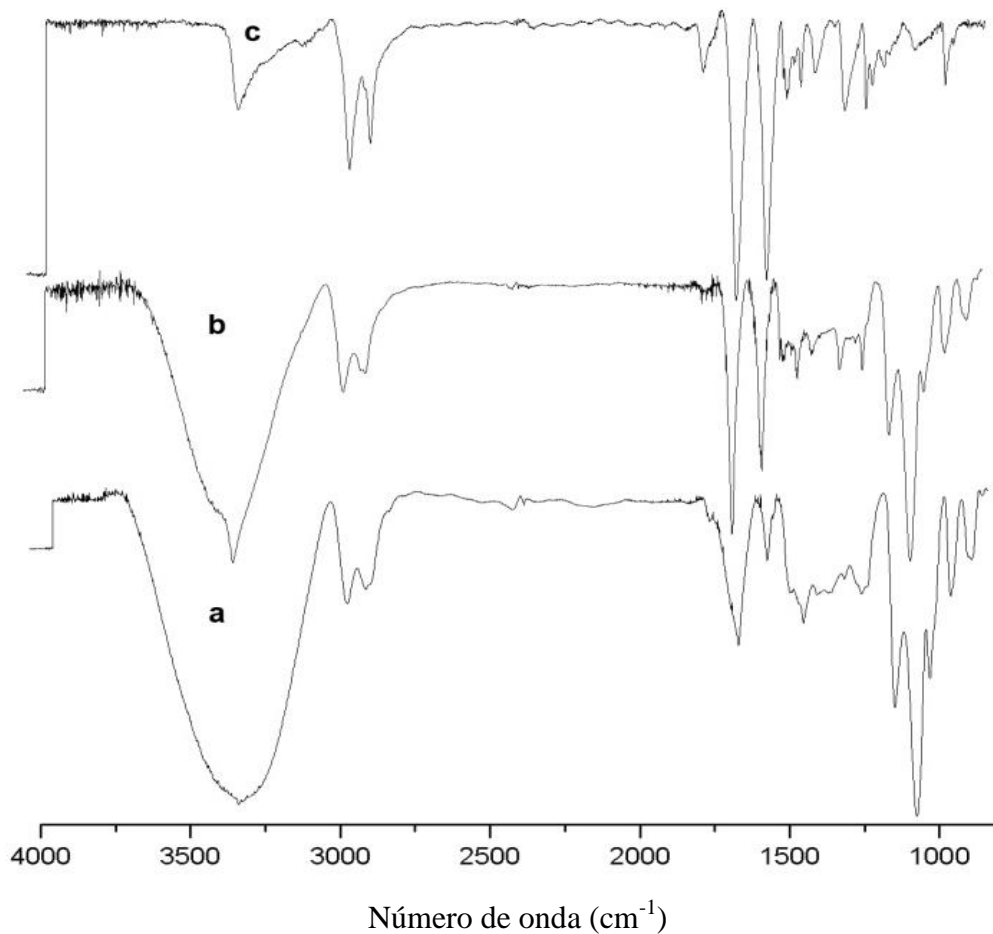


4.3 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA

4.3.1 Análise por espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Foram obtidos três espectros de infravermelho de três amostras distintas (sólido rígido, sólido em pó e tecido), sem remoção do excesso de glicerina (sólido rígido) utilizando relação glicerina/tecido de 1:1 e temperatura de 45 °C (no caso do sólido em pó). A análise visou encontrar alguma interação da glicerina com a poliamida, comparando com o material de partida (Figura 16). Observa-se que os todos os espectros exibem as mesmas bandas. Poderia se esperar um deslocamento das bandas correspondentes as ligações C=O e N-H no material saturado com glicerina devido a uma possível interação de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas da glicerina e os grupos amida do polímero, interações que não puderam ser observadas no espectro, mas que possivelmente a temperaturas mais elevadas permitem que a glicerina dissolva o polímero.

Figura 16. Espectros de absorção no infravermelho (a) Sólido Rígido (b) Pó (c) Tecido



A banda entre 3200 a 3600 cm^{-1} sobreposta corresponde ao estiramento O-H assim como em 1111 cm^{-1} ao estiramento C-O, ambas características do glicerol e também podem ser atribuídas a presença de umidade visto que o material tem propriedades higroscópicas. Pode-se observar uma banda em 3300 cm^{-1} que corresponde ao estiramento da ligação N-H de uma amida primária. A comparação entre as intensidades de absorção não podem ser feitas diretamente devido a diferenças físicas entre as amostras analisadas, visto que a área superficial do pó é significativamente maior que a trama do tecido. As principais bandas com seus respectivos números de onda estão atribuídas na Tabela 12:

Tabela 12. Bandas e atribuições da espectroscopia de infravermelho do sólido rígido e em pó

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Deformação
3600-3200	O-H	Axial assimétrica
3300	N-H	Axial assimétrica
2939	C-H (-CH ₂)	Axial assimétrica
2876	C-H (-CH ₂)	Axial simétrica
1632	C=O	Axial assimétrica
1538	N-H	Angular assimétrica
1274	C-N	Balanço (<i>wagging</i>)
1111	C-O	Axial assimétrica
939	C-C=O	Axial (cristalino)
920	C-C=O	Axial (amorfa)

Fonte: EL-MAZRY et. al.(2012); PAVIA et. al.(2010); BARBOSA (2007)

4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear de ¹³C (RMN ¹³C)

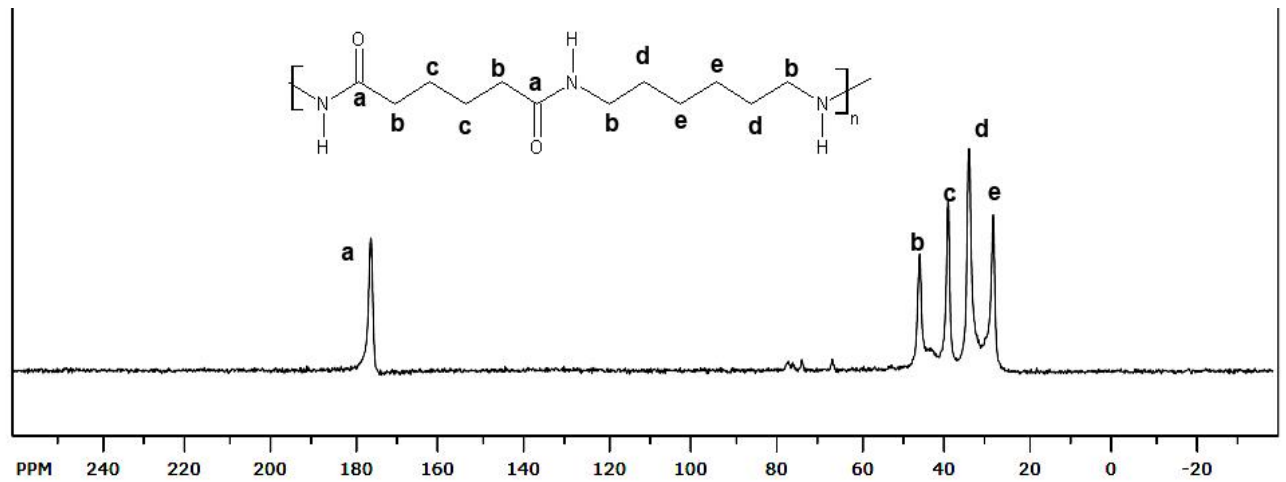
Os espectros obtidos a partir dos materiais se mostraram semelhantes entre as amostras analisadas e apresentaram deslocamentos químicos característicos de poliamida 66 (Tabela 13) (DAVIS et. al., 2000) indicando que não houve alteração química na estrutura do polímero (Figura 17).

Tabela 13. Atribuições de picos do RMN ¹³C

Deslocamento (ppm)	Atribuição
176	C=O (Amida)
44	CH ₂ (α a carbonila) / CH ₂ (α ao grupo NH)
38	CH ₂ (β a carbonila)
33	CH ₂ (β ao grupo NH)
28	CH ₂ (γ ao grupo NH)

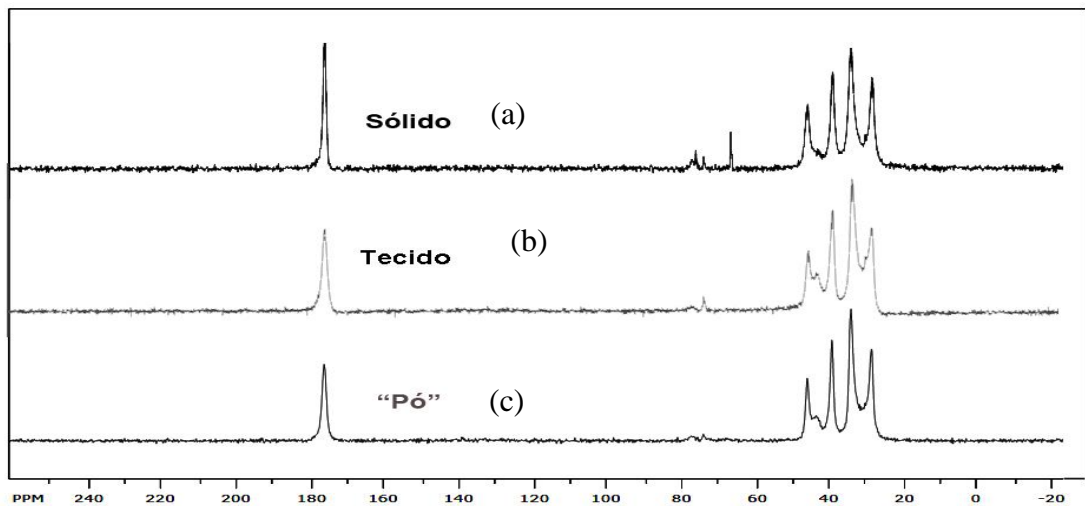
Fonte: VASANTHAN et. al.(2010); DAVIS et. al. (2000)

Figura 17. Espectro de RMN ^{13}C das poliamidas 66 recicladas com glicerina USP.



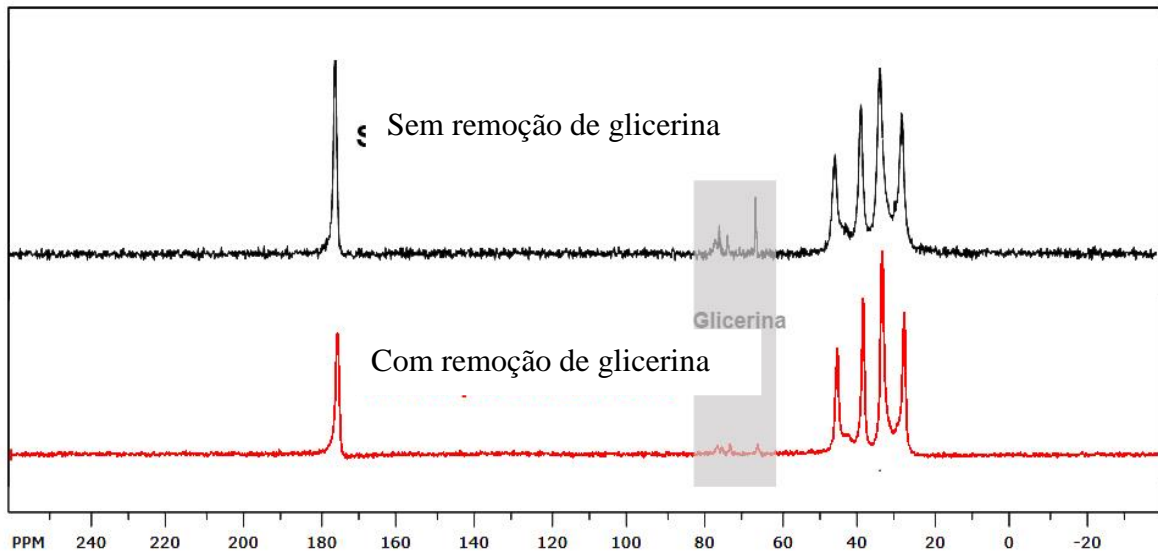
Devido ao fato dos materiais possuírem corantes orgânicos na sua composição pode-se esperar alguns picos de baixa intensidade, no material de partida, com picos na região entre 70 a 80 ppm (Figura 19).

Figura 18. Espectros de RMN ^{13}C do (a) sólido rígido sem remoção da glicerina (b) tecido (c) sólido em pó



O experimento para obtenção do sólido rígido sem tratamento para remoção da glicerina P.A. residual e com remoção da glicerina P.A. residual sendo que ambas as amostras foram analisadas e geraram os espectros representados na Figura 20.

Figura 19. Sólido Rígido com e sem remoção da glicerina residual

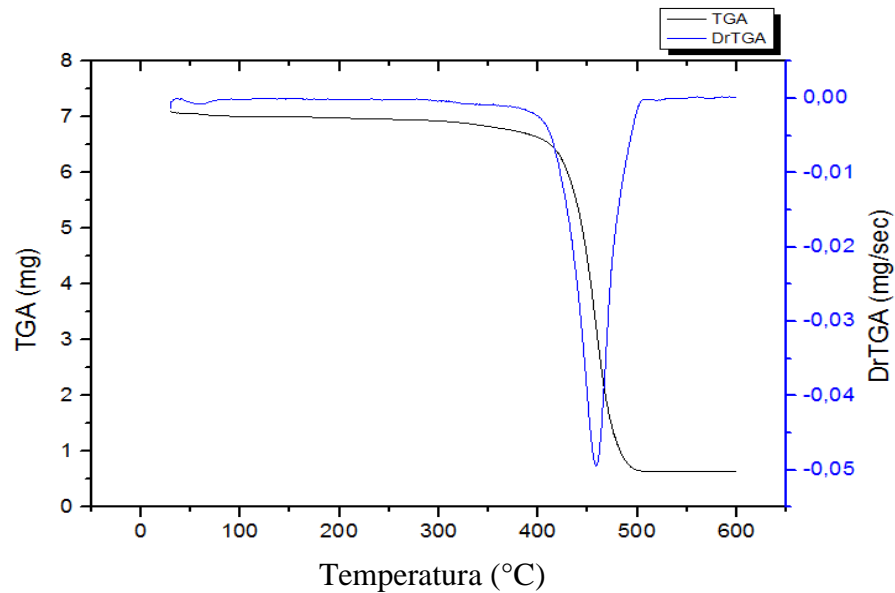


A comparação dos dados espectroscópicos indica que as ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do glicerol e o grupo amida é pouco significativa na temperatura ambiente, visto que seria esperado um deslocamento do pico de carbonila no RMN (176 ppm) e no espectro de infravermelho (1631 cm^{-1}) que não foram observados. Os picos presentes na faixa de entre 60 e 80 ppm tiveram as intensidades reduzidas após a autoclavagem possivelmente devido a remoção da glicerina residual, que possui deslocamentos químicos na faixa descrita.

4.4 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

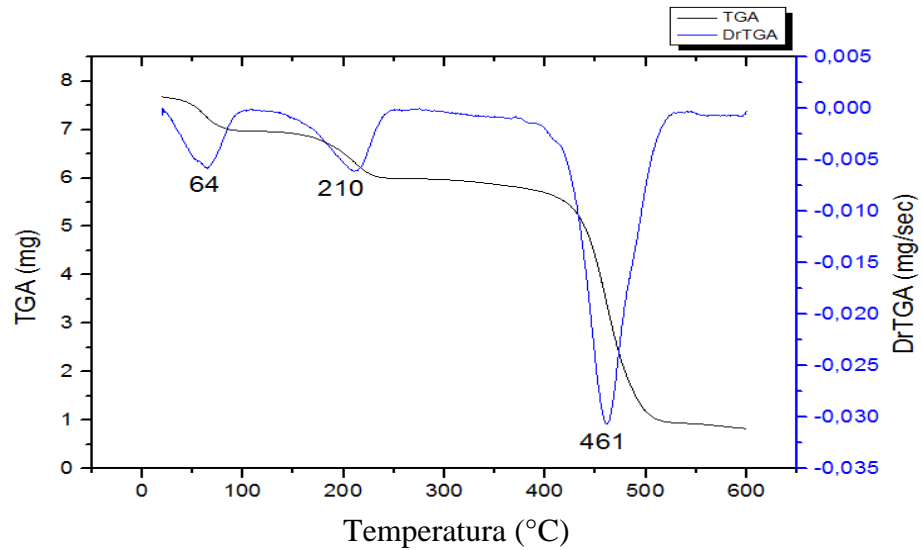
As curvas termogravimétricas do sólido em pó produzidos com os dois tipos de glicerina (Loira e P.A.) foram comparados, sendo que todos os materiais contendo glicerina P.A. registraram perfil térmico (curvas termogravimétricas) semelhantes a poliamida 66. Houve apenas uma perda de massa de 86% em $461\text{ }^{\circ}\text{C}$, que corresponde a decomposição térmica do polímero.

Figura 20. Curva DTG dos produtos obtidos utilizando glicerina P.A.



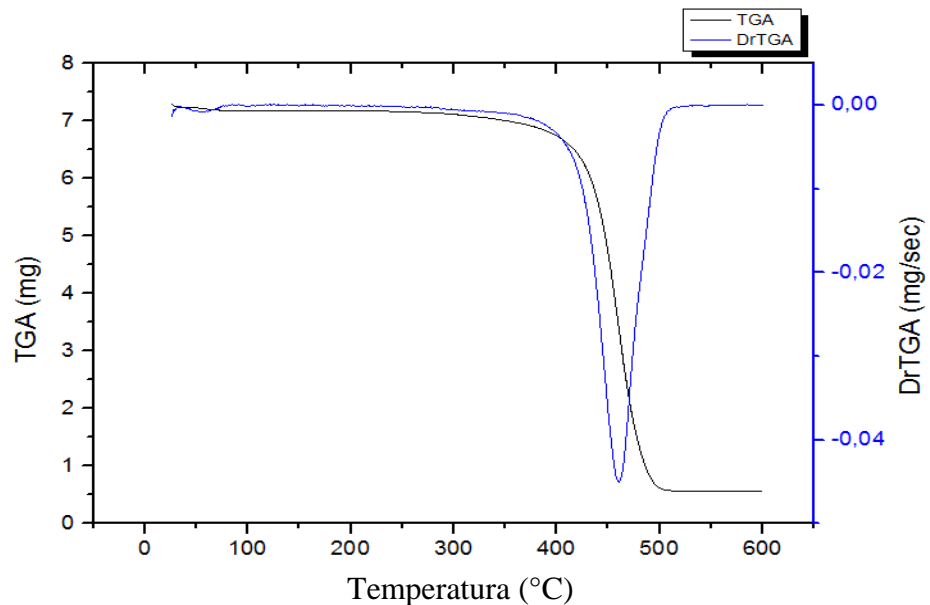
Observando a curva termogravimétrica dos produtos obtidos com a utilização da glicerina loira com água nas temperaturas de 10°C e 45°C, pôde-se verificar o surgimento de dois decaimentos correspondentes a perda de massa: em 64°C e 210°C (Figura 21). A glicerina loira pode conter vários tipos e teores de contaminantes dependendo do perfil lipídico do biodiesel e pós tratamento. A banda derivada em 64°C é relacionada com o metanol residual preso nos interstícios do polímero, sendo essa a temperatura de ebulição desse álcool. A perda de massa em 210 °C está relacionada aos contaminantes presentes no solvente como ácidos graxos livres.

Figura 21. Curvas DTG dos produtos obtidos utilizando glicerina loira com água até 45°C



As curvas termogravimétricas realizadas com amostras com água a 80°C foram muito semelhantes em relação as curvas obtidas com glicerina P.A. (Figura 22). A ausência dos decaimentos termogravimétricos nos experimentos com água a 80°C pode ser devido ao fato da maior solubilidade dos compostos residuais (metanol e ésteres de biodiesel) em água presentes no material e por isso puderam ser extraídos.

Figura 22. TGA dos produtos obtidos utilizando glicerina loira com água a 80°C



As curvas de DSC foram obtidas no ponto ótimo de cristalinidade (água 45°C e relação glicerina/tecido 1:1) para se ter uma comparação entre os dois graus pureza do solvente. Na Figura 23 temos a curva do material obtido através da glicerina USP e na Figura 24 com a glicerina loira.

Figura 23. Curva de DSC da poliamida 66 em pó obtido com glicerina USP na relação 1:1 com tecido

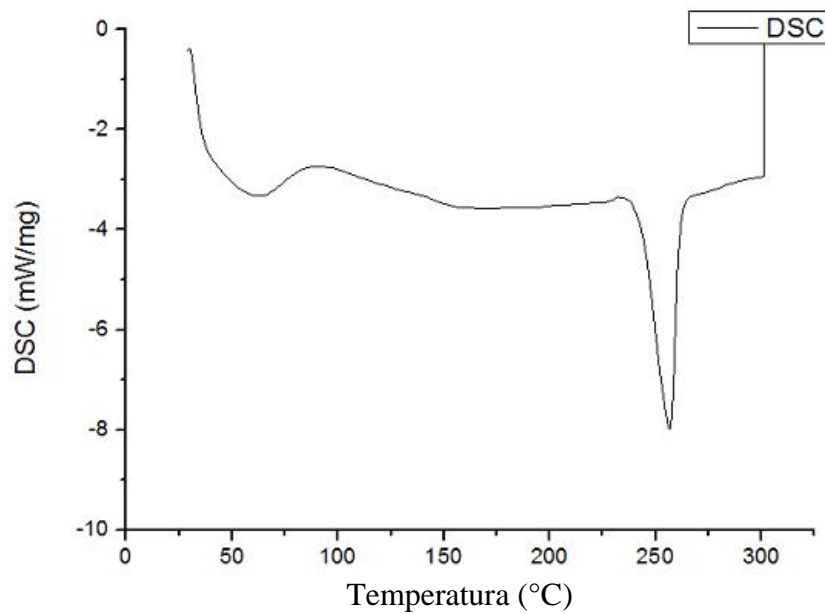
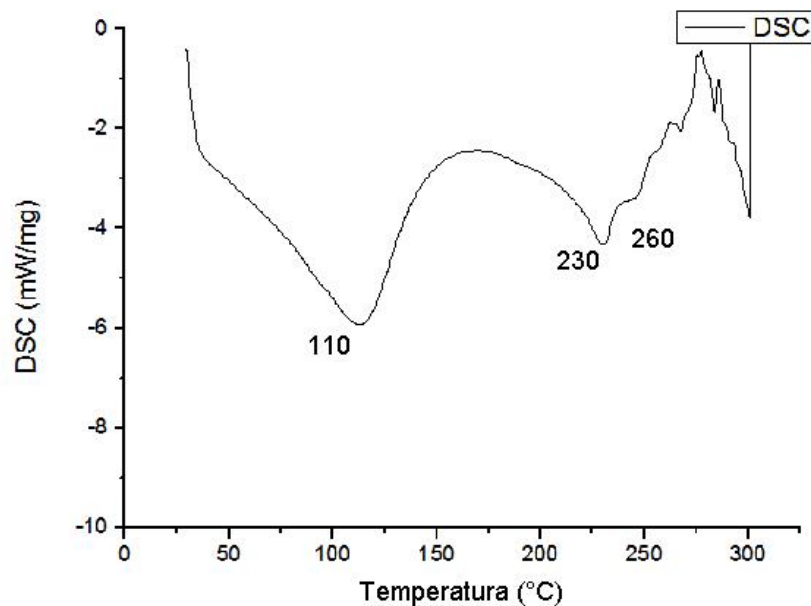


Figura 24. Curva de DSC da poliamida 66 em pó obtido com glicerina loira na relação 1:1 com tecido



A curva de DSC do material obtido com glicerina USP mostrou dois eventos endotérmicos: 60°C que corresponde a saída do solvente da estrutura física do material e a presença de contaminantes presentes no solvente, em 260°C com entalpia de 64,5 J.g⁻¹ que corresponde a fusão da poliamida 66. O material obtido com glicerina loira exibiu um perfil diferente com pico em 110°C, que pode ser atribuída a umidade do material; em 230 °C, que indica a presença de ácidos graxos livres; um ombro em 260°C correspondente a fusão da poliamida 66; e em 300°C que é a temperatura de ebulição do glicerol. Assim como nas curvas de TGA, as curvas de DSC feitas com material obtido com água a 80°C e glicerina loira, mostraram perfil semelhante ao obtido com glicerina USP.

Os pontos de fusão dos pós de poliamida 66 reciclada nas temperaturas de água de 10, 45 e 80 °C, relação glicerina:tecido de 3:1, 2:1 e 1:1 foram determinados por DSC, sendo feitos em triplicata e os dados estão inseridos na tabela 14.

Tabela 14. Pontos de fusão da poliamida 66 em pó em diferentes condições

Ponto de Fusão (°C)	Temperatura da água (°C)	Relação Glicerina/Tecido
253,66 ± 0,66	10	3:1
254 ± 1,52	10	2:1
255,66 ± 0,88	10	1:1
256,66 ± 0,33	45	3:1
255,66 ± 1,45	45	2:1
257 ± 0,57	45	1:1
256,5 ± 1,50	80	3:1
255,66 ± 0,33	80	2:1
254,66 ± 0,33	80	1:1

As médias variaram de 253,66±0,66 °C a 257±0,57 °C e indicam uma baixa decomposição do polímero no processo de reciclagem, visto que essa propriedade tende a diminuir com o aumento do grau de degradação (CERRUTI; CARFAGNA, 2010). Tendo em vista esse parâmetro as condições experimentais que obtiveram os maiores pontos de fusão foram com água a 45°C e relação 1:1 glicerina/tecido.

4.5 MEIOS DE AQUECIMENTO

Para a reciclagem da poliamida por dissolução é necessária uma fonte de calor, que pode ser fornecida por formas convencionais como chama ou resistência elétrica. Com a utilização da glicerina como solvente há a possibilidade de se utilizar o aquecimento por irradiação de micro-ondas que é uma forma consideravelmente mais eficiente que meios convencionais tornando um processo mais seguro, rápido e com menor custo.

As microondas são ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 0.3 a 300 GHz sendo mais comumente usado a frequência de 2.45 GHz para fornos domésticos (SANSEVERINO, 2002).

O glicerol possui 3 grupos hidroxila (-OH) que conferem a essa molécula uma elevada constante dielétrica (40,41 a 25°C) e calor específico de $2,41 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$ a 25°C, tendo boa resposta térmica as micro-ondas (SENGWA et. al., 2008) e se mostrou bastante vantajoso para aplicação nos processos de reciclagem descritos nesse trabalho.

Para a realização de um experimento para produção de 50g do pó de poliamida 66 reciclada utilizando-se relação 1:1 glicerina/tecido (v/m) com forno microondas convencional são necessários, em média, 8 minutos de aquecimento no total e com chapa aquecedora 40 minutos, sendo assim a utilização de microondas implica em custos reduzidos tendo em vista o tempo total nos processos de reciclagem. Considerando que o preço do kWh praticado no estado do Paraná em janeiro de 2015 é de R\$ 0,49 (ANEEL, 2015) e a chapa aquecedora e o forno microondas tem potência de 650 W e 1300 W respectivamente, temos um custo de energia elétrica de R\$ 0,21 para o aquecimento convencional e R\$ 0,10 para o aquecimento por microondas, de forma que o aquecimento por microondas se mostrou vantajoso também na questão de consumo de energia elétrica.

4.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias do tecido mostraram uma estrutura regular de fios trançados, sendo estes apresentaram uma forma cilíndrica e sem imperfeições (Figura 25) que são características de fios têxteis artificiais.

Figura 25. Micrografias do tecido de Poliamida 66 com ampliação de (a) 100x (b) 1600x (c) 400x (d) 6000x

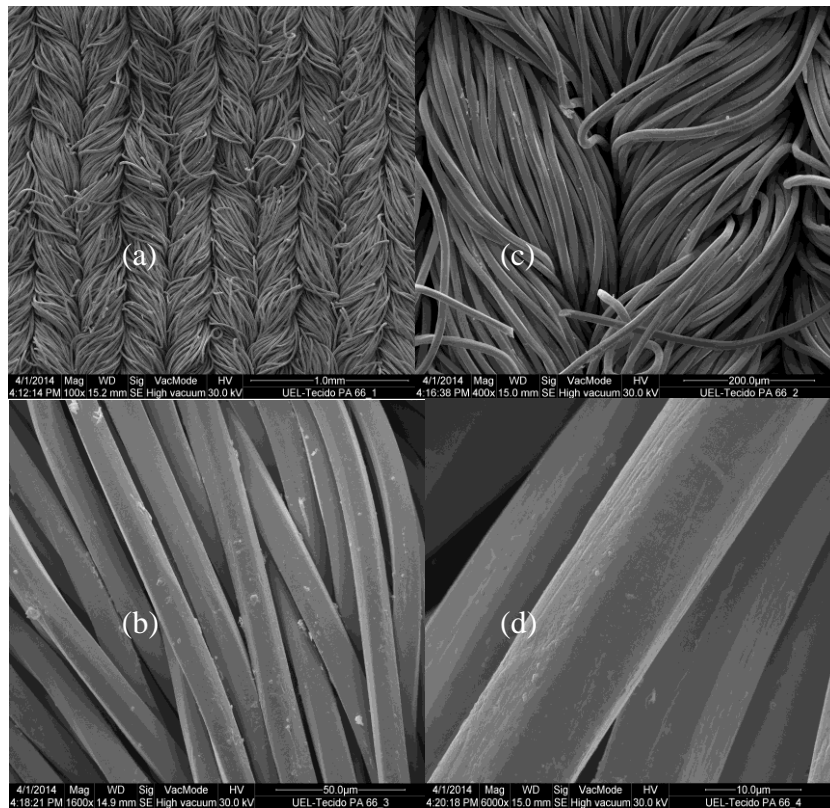
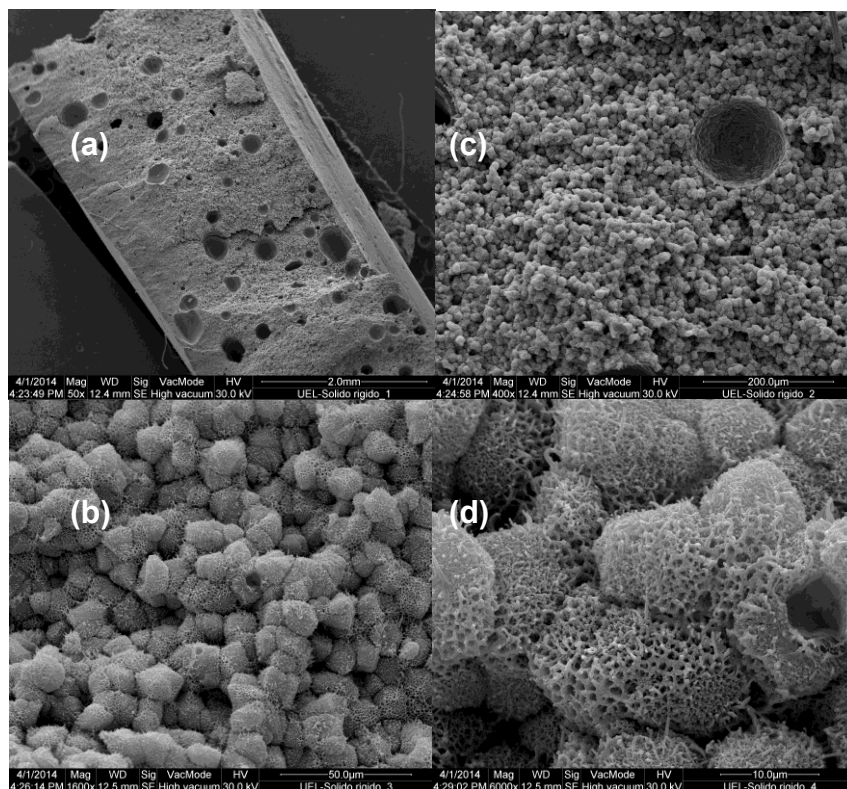


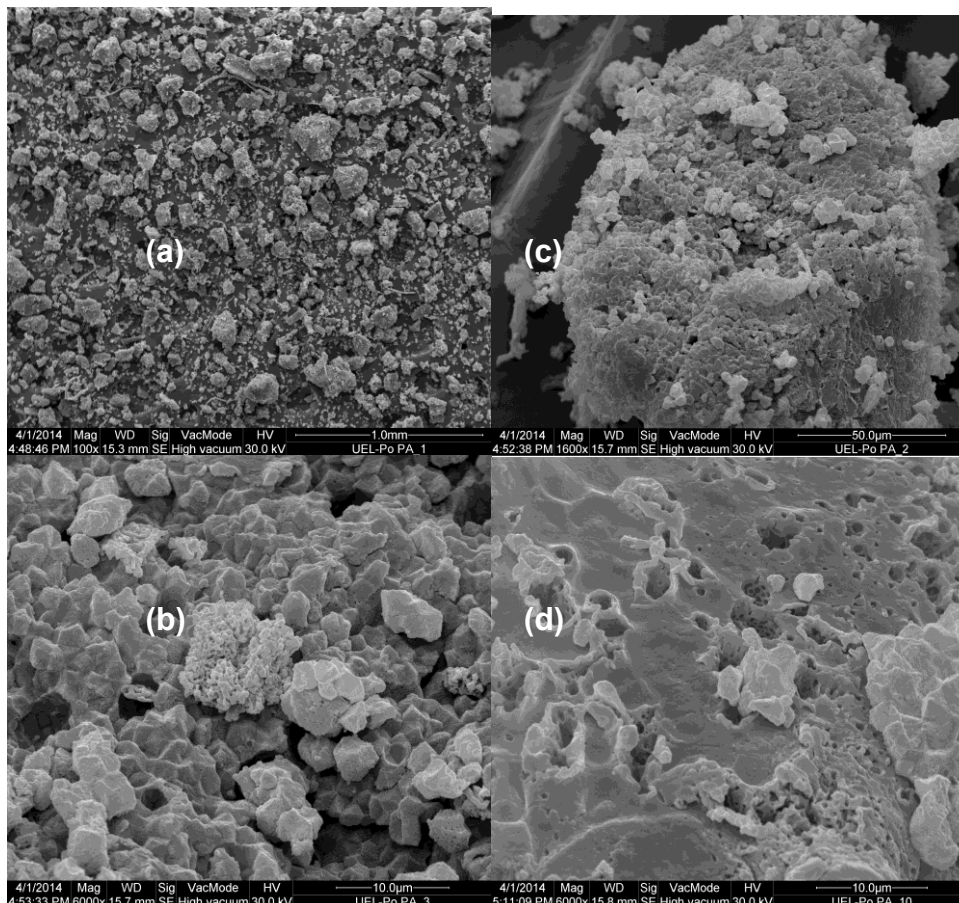
Figura 26. Micrografias de fratura do sólido rígido de Poliamida 66 reciclada utilizando glicerina USP com ampliação de (a) 50x (b) 1600x (c) 400x (d) 6000x



Através da comparação das micrografias do sólido rígido com o tecido observa-se que as estruturas físicas se diferem bastante, sendo que o material reciclado possui um perfil poroso que com algumas falhas como bolhas e a ausência de estruturas filamentosas encontradas nos tecidos.

O material se mostrou duro e quebradiço, propriedades que podem ser explicadas pela grande irregularidade estrutural. Devido ao fato dos objetos plásticos serem confeccionados entornando a mistura glicerina/ poliamida 66 em moldes de silicone há maior possibilidade do surgimento de falhas estruturais em relação a um processo de injeção ou extrusão.

Figura 27. Micrografias do pó de Poliamida 66 reciclado utilizando glicerina USP com ampliação de (a) 100x (b)1600x (c) 6000x (d) 6000x



Na Figura 27 pode-se observar que se obteve pó com vários tamanhos de partícula e com estrutura amorfa e porosa. Este tipo estrutura física abre a possibilidade de utilizar o pó de poliamida 66 reciclado na adsorção de compostos orgânicos e metálicos devido a sua porosidade e terminais amida disponíveis.

4.7 PELLETS DE POLIAMIDA 6.6

A partir do pó de poliamida 66 obtido a partir do processo de reciclagem com glicerina foi possível a produção de “pellets” de poliamida 6.6 reciclada, insumo adequados para a utilização em indústrias de plásticos.

Houve a necessidade de um pré-tratamento do pó de poliamida em estufa a 105°C por 4 hora devido a problemas que foram encontrados com a umidade absorvida devida a relativa alta higroscopicidade do material.

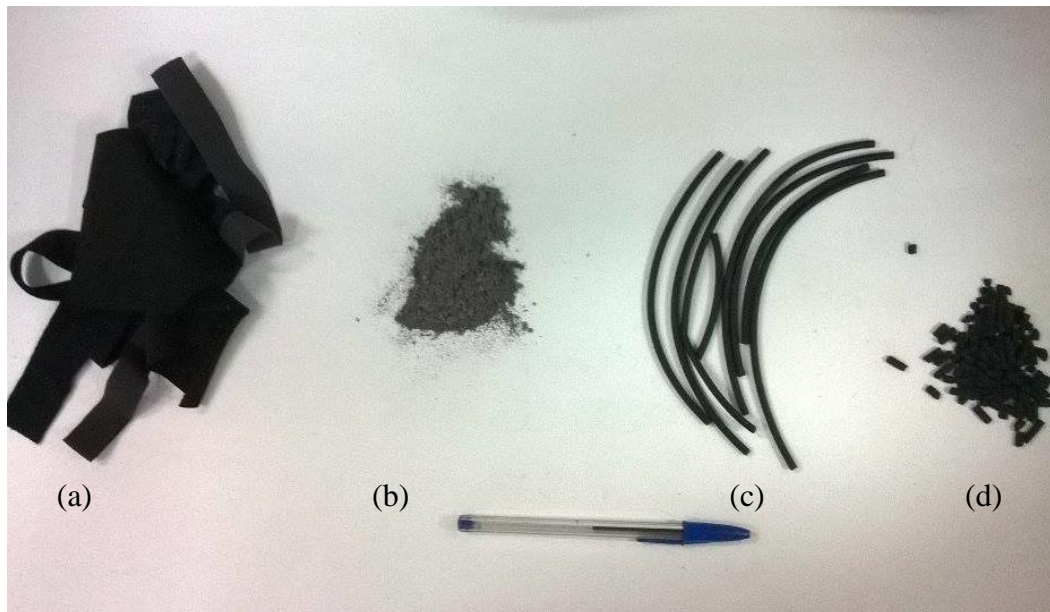
O pó de poliamida 66 foi inserido em uma máquina extrusora monorosca com temperatura de 180°C e 50 rpm, e se obteve filamentos duros e quebradiços (Figura 28).

Figura 28. Produção de filamentos a partir de extrusão do pó de poliamida 66



Devido às propriedades físicas dos filamentos, como dureza e baixa flexibilidade, não foi possível a produção de pellets em uma máquina pelletizadora comum, sendo produzidos por inserção dos filamentos em um liquidificador no modo pulsar para quebra e confecção de cilindros pequenos, que foram chamados de pellets (Figura 29).

Figura 29. (a) Retraços têxteis de poliamida 6.6 (b) Pó de poliamida 66 reciclada (c) Filamentos de poliamida 66 (d) Pellets de poliamida 66

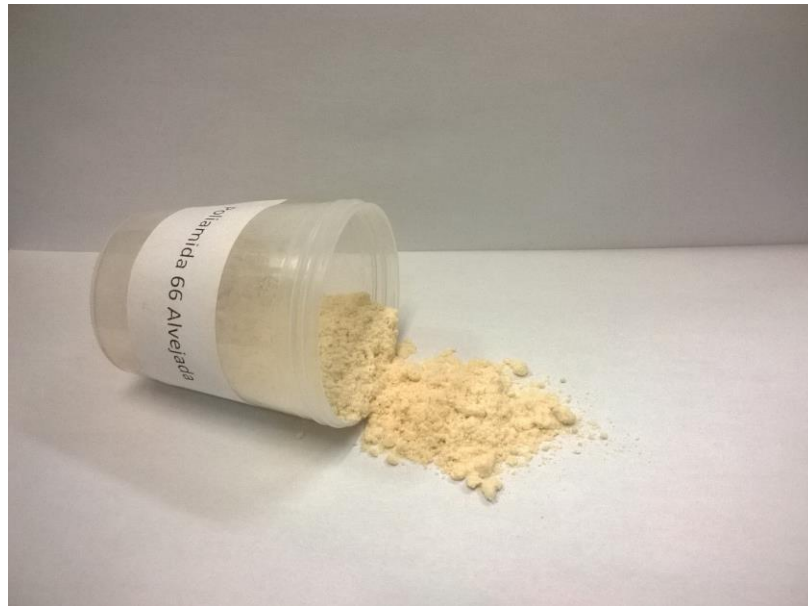


A poliamida 66 reciclada apresentada na forma de pó ou em pellet pode ter ampla aplicação em diversas áreas como substituinte parcial da areia na argamassa (HORGNIES et. al., 2014), como carga em bioplásticos de amido (UEL, 2013c) e na confecção de membranas filtrantes (POLETTTO et. al., 2012).

4.8 REMOÇÃO DOS CORANTES

Os produtos resultantes do processo de reciclagem da poliamida 66, retém os corantes originais do tecido de origem, fato que pode ser indesejado em algumas aplicações. Para remover a cor pode-se utilizar um processo de alvejamento com Hipoclorito de Cálcio ($\text{Ca}(\text{OCl})_2$) ou Hipoclorito de Sódio (NaOCl) utilizando-se em solução aquosa alcalina com Hidróxido de Sódio (NaOH). A eficiência de remoção do corante depende da intensidade e da cor, observou-se que tons mais claros (Figura 30) produzem melhores resultados enquanto tecidos escuro não perdem totalmente a cor resultando em um pó com tom amarronzado.

Figura 30. Pó de Poliamida 66 reciclada após alveamento



Tendo em vista que o alveamento é um processo oxidativo é de se esperar uma clivagem das cadeias poliméricas resultando em redução na qualidade do produto podendo haver a formação de subprodutos como compostos organoclorados.

4.9 ESTUDOS FUTUROS

- Ensaios para avaliar propriedades mecânicas dos objetos produzidos pelo processo do plástico rígido como tração e impacto.
- A adição de poliéster têxtil nos processos, fazendo misturas com poliamida e estudando a qualidade do material final, visto que a maior parte dos restraços têxteis são compostos de poliéster;
- Utilização como suporte em catalise heterogênea, na produção de biodiesel assim como, a incorporação de nanopartículas magnéticas para recuperação do catalisador
- Estudos aprofundados sobre a aplicação do pó de poliamida como carga na plásticos biodegradáveis de amido de mandioca (UEL, 2013c);

5 CONCLUSÃO

Foi realizada a reciclagem da poliamida 66 obtida a partir de retraço têxtil utilizando a glicerina loira da produção do biodiesel como solvente e foram obtidos sólido em pó e sólido rígido para reuso desse polímero na indústria de plásticos.

Um aspecto importante observado nesse trabalho foi a utilização de radiação de micro-ondas para o aquecimento da glicerina, tornando o processo eficiente energeticamente, rápido e com baixo custo.

As caracterizações espectroscópicas e as análises de TGA e DSC indicaram que o produto reciclado manteve as mesmas características da poliamida 66.

As análises térmicas indicaram que em temperatura de água abaixo de 80°C há a presença de contaminantes na glicerina loira, que podem ser removidos posteriormente em uma autoclave, no caso de peças plásticas, ou em água fervente no caso do pó. As condições ótimas do índice de cristalinidade do pó foram determinadas e indicaram a relação 1:1 glicerina/tecido (v/m) e a água a 45°C com cristalinidade de 33,82%, condições que também obtiveram o produto com maior ponto de fusão do polímero (257°C).

As micrografias do sólido rígido exibiram uma estrutura porosa e irregular assim como o sólido em pó que se apresentou bastante diferente das estruturas filamentosas presentes no tecido.

As aplicações da poliamida 66 reciclada podem ser inúmeras, através da confecção de novos objetos como ornamentos, utensílios domésticos, brinquedos entre outros, ou através de pellets, insumo importante na indústria de plásticos, que foram produzidos em uma máquina extrusora tendo como matéria-prima o pó de poliamida 66.

Os processos se mostraram promissores devido à utilização de dois passivos ambientais gerados em enormes quantidades, glicerina loira e poliamida 66, que podem minimizar os impactos negativos econômicos e ambientais tornando a cadeia de produção do biodiesel e da indústria têxtil e confecção mais sustentável e rentável.

6 REFERÊNCIAS

ABG. **Glycerin Market Analysis**. Indianapolis: ABG, 2007. Preparado para: U.S. Soybean Export Council Inc.. Disponível em: <<http://baan.ucsd.edu/mediagallery/download.php?mid=20120720141005198>>. Acesso em: 20 jan. 2015.

ABIT. **Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira**. Brasília: Abit, 2013. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2015.

AGUIAR NETO, Pedro Pita. **Fibras Têxteis: Volume 1**. Rio de Janeiro: Senai/dn, 1996. 341 p

AGUIAR NETO, Pedro Pita. **Fibras Têxteis: Volume 2**. Rio de Janeiro: Senai/dn, 1996. 293 p

AIZENSHTEIN, E. M.. **WORLD PRODUCTION OF CHEMICAL FIBRES IN 2009**. *Fibers Chemistry, Russia*, v. 42, n. 4, p.193-201, jan. 2011.

ALBANO, C. et al. Analysis of nylon 66 solidification process. **European Polymer Journal**, Caracas, v. 42, p.851-860, ago. 2000.

AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA (ANEEL). Brasília . **Tarifas Residenciais Vigentes**. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/area.cfm?idArea=493>>. Acesso em: 05 jan. 2015.

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 386 de 5 de Agosto de 1999. Disponível em: www.anvisa.gov.br/alimentos/aditivos_alimentares.htm. Acesso em 15 de janeiro de 2015.

APOLINÁRIO, Fagner Dimas Barreto; PEREIRA, Gilliaster de Freitas; FERREIRA, Jonathan Pedro. Biodiesel e Alternativas para utilização da glicerina resultante do processo de produção de biodiesel. **Bolsista de Valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, Rio de Janeiro, v. 2, n. 1, p.141-146, 2012.

ARRUDA, Priscila Vaz de; RODRIGUES, Rita de Cassia L B; FELIPE, Maria das Graças Almeida. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, Lorena, v. 1, n. 26, p.56-62, jan. 2007.

AYOUB, Muhammad; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi. Critical review on the current scenario and significance of crude glycerol resulting from biodiesel industry towards more sustainable renewable energy industry. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Penang/ Malasia, v. 16, n. 5, p.2671-2686, jan. 2012

BARBER, E. J. W. **Prehistoric Textiles**. Princeton: Princeton University Press, 1991. 471 p.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de Compostos Orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. Cap. 4, p. 55 – 117.

DE BONI, L. A. B. **Tratamento da Glicerina Bruta e Subprodutos Obtidos da Reação de Transesterificação de Sebo Bovino Utilizada para a Produção de Biodiesel**. 2008. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Luterana do Brasil, Canoas

BEHR, A.; EILTING, J.; IRAWADI, K.; LESCHINSKI, J.; LINDNER, F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. **Green Chemistry** v.10 n.1 p 13-30, 2008

BERGMANN, J.c et al. Biodiesel production in Brazil and alternative biomass feedstocks. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Brasília, v. 21, p.411-420, fev. 2013.

BORZANI, Walter. Batch Ethanol Fermentation: The Correlation Between The Fermentation Efficiency and The Biomass Initial Concentration Depends On What Is Considered As Produced Ethanol. **Brazilian Journal Of Microbiology**, São Caetano do Sul/sp, v. 37, n. 0, p.87-89, fev. 2006.

BRASIL. Balanço Energético Nacional. **EPE – Empresa de Pesquisa Energética**. 2014. Disponível em:
<https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2014.pdf>

BRYDSON, John A. **Plastics Materials**. 7. ed. Londres: Butterworth Heinemann, 1999. 920 p.

CASTRO, Antônio Maria Gomes de; LIMA, Suzana Maria Valle; SILVA, João Flavio Veloso. **Complexo Agroindustrial de Biodiesel no Brasil: Competitividade das Cadeias Produtivas de Matérias-Primas**. Brasília/DF: Embrapa Agroenergia, 2010. 712 p.

CERRUTI, Pierfrancesco; CARFAGNA, Cosimo. Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. **Polymer Degradation And Stability**, Napoles, v. 1, n. 95, p.2406-2412, abr. 2010.

CHEVAL, Nicolas et al. Polyamide 66 microspheres metallised with in situ synthesised gold nanoparticles for a catalytic application. **Nanoscale Research Letters**, Nottingham, v. 7, n. 1, p.1-9, 2012.

CORONADO, Christian R. et al. Ecological efficiency in glycerol combustion. **Applied Thermal Engineering**, Itajubá/mg, v. 63, n. 0, p.97-104, jan. 2014.

COROVIC, Enes; JOVANOVIĆ, Predrag; RISTIĆ, Lela. Current Trends on the World Textile Market and the Competitiveness of the Serbian Textile Industry. **Fibers And Textiles In Eastern Europe**, Sérvia, v. 21, n. 5, p.8-12, 2013.

COSTENARO, H. S. Hidrólise Ácida e Retirada de Sais da Glicerina Bruta Proveniente da Produção de Biodiesel. 2009. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

DAVIS, R D; JARRETT, W L; MATHIAS, L J. Solution ¹³C NMR spectroscopy of polyamide homopolymers (nylons 6, 11, 12, 66, 69, 610 and 612) and several commercial copolymers. **Polymer**, Hattiesburg, v. 421, p.2621-2626, jan. 2000.

DEMIRBAS, Ayhan. Progress and recent trends in biodiesel fuels. **Energy Conversion And Management**, Trabzon, Turquia, v. 50, n. 1, p.14-34, set. 2008.

EL-MAZRY, C; CORREC, O; COLIN, X. A new kinetic model for predicting polyamide 6-6 hydrolysis and its mechanical embrittlement. **Polymer Degradation And Stability**, Paris, v. 97, n. 1, p.1049-1059, mar. 2012.

FANTONI, Roberto Filippini. Como a Poliamida Substituiu a Seda: Uma História da Descoberta da Poliamida 66. **Polímeros**, Itália, v. 22, n. 1, p.1-6, 2012.

FARIAS, Leonel Marques; SELLITTO, Miguel Afonso. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 12, n. 17, p.1-106, jan. 2011.

FITZPATRICK, Jim. Why textile and clothing industries are shifting to the third world. **Long Range Planning**, Dublin, v. 16, n. 6, p.42-45, dez. 1983.

GONÇALVES, V. L. C.; PINTO, B. P.; MUSGUEIRA, L. C.; SILVA, J. C.; MOTA, C. J. A.. Biogasolina: Produção de Éteres e Ésteres da Glicerina. In: I CONGRESSO DA REDE BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DO BIODIESEL, 1., 2006, Belo Horizonte. **LIVRO DE RESUMO**. Belo Horizonte, p. 1 - 6. 2006.

GONÇALVES, Elsa Silva; POULSEN, Lars; OGILBY, Peter R.. Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water. **Polymer Degradation And Stability**, Arhus, v. 92, p.1977-1985, ago. 2007.

GUIMARÃES, Bárbara Andressa; MARTINS, Suzana Barreto. Proposta de metodologia de prevenção de resíduos e otimização de produção aplicada à indústria de confecção de pequeno e médio porte. **Projética**, Londrina, v. 1, n. 1, p.184-200, dez. 2010.

HANDBOOK OF CHEMISTRY AND PHYSICS. David R. Lide (Editor-in-Chief 83rd edition). Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 2002-2003.

HANDBOOK OF FIBER CHEMISTRY. Manachem Lewis (3rd edition). Boca Raton, Florida: CRC Press LLC. 2006

HORGNIES, M et al. Effects of the use of polyamide powder wastes on the microstructure and macroscopic properties of masonry mortars. **Cement & Concrete Composites**, Saint Quentin, n. 52, p.64-72, maio 2014.

KISNER, Alexandre et al. Chemical functionalization of polyamide 6.6 fabrics. **Reactive & Functional Polymers**, Joinville, v. 73, n. 1, p.1349-1356, mar. 2013.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V. Produção de Biodiesel: Princípios da Reação de Transesterificação. In: KNOTHE, G.; GERPEN, J. V; KRAHL, J. ; Ramos, L. P. **Manual do Biodiesel**. Ed. Edgard Blücher. 2006, p. 31

KNOTHE, Gerhard. Biodiesel and renewable diesel: A comparison. **Progress In Energy And Combustion Science**, St. Peoria/ Eua, v. 36, n. 0, p.364-373, jan. 2010

LAVADO, Fidel Eduardo Lockuán. LA INDUSTRIA TEXTIL Y SU CONTROL DE CALIDAD: Fibras textiles. Espanha: Online, 2013. 138 p. Disponível em: <https://archive.org/download/I.LITYSCDC/I.La_industria_textil_y_su_control_de_calidad.pdf>. Acesso em: 06 jan. 2015.

LEONETI, Alexandre Bevilacqua; ARAGÃO-LEONETI, Valquiria; OLIVEIRA, Sonia Valle Walter Borges de. Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol. **Renewable Energy**, Ribeirão Preto/sp, v. 45, p.138-145, fev. 2012.

LEUNG, Dennis Y.C.; WU, Xuan; LEUNG, M. K. H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, Hong Kong, v. 87, p.1083-1095, nov. 2009.

LIN, Lin et al. Opportunities and challenges for biodiesel fuel. **Applied Energy**, Zhenjiang, v. 1, n. 88, p.1020-1031, out. 2010.

LÔBO, Ivon Pinheiro; FERREIRA, Sérgio Luis Costa; CRUZ, Rosenira Serpa da. BODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS. **Química Nova**, Salvador, v. 32, n. 6, p.1596-1608, jan. 2009.

MAGALHÃES, João Paulo de Almeida; KUPERMAN, Nelson; MACHADO, Roberto Crivano. **Próalcohol: Uma avaliação global**. Rio de Janeiro: Astel, 1991. 194 p.

MOORE, Samuel B; AUSLEY, Larry W. Systems thinking and green chemistry in the textile industry: concepts, technologies and benefits. **Journal Of Cleaner Production**, Burlington, v. 12, n. 1, p.585-601, abr. 2004.

MARTINS, Suzana Barreto; PEREZ, Iana Uliana. Estratégias para a redução de resíduos no setor de confecção de produtos de moda. In: 8º colóquio de moda – 5º congresso internacional, 2012, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro. p. 1 - 14. Disponível em: <http://coloquiomoda.com.br/anais/anais/8-Coloquio-de-Moda_2012/GT11/POSTER/103479_Estrategias_para_a_reducao_de_residuos_no_setor_de_confeccao_de_produtos_de_moda.pdf>. Acesso em: 05 jan. 2015

MCCARTHY, P.; RASUL, M.G.; MOAZZEM, S. Analysis and comparison of performance and emissions of an internal combustion engine fuelled with petroleum diesel and different bio-diesels. **Fuel**, n. 90, p. 2147–2157, 2011.

MONCRIEFF, R. W.. Man-made Fibres. In: MONCRIEFF, R. W.. **Man-made Fibres**. Londres: Newnes-butterworths, 1970. p. 333-375.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V.L. C. Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 639-648, 2009.

NOGUEIRA, Luiz Augusto Horta; CAPAZ, Rafael Silva. Biofuels in Brazil: Evolution, achievements and perspectives on food security. **Global Food Security**, Itajubá, v. 2, n. 2, p.117-125, jul. 2013.

OOI, T.L.; YONG, K.C.; HAZIMAH, A.H.; DZULKEFLY, K.; Wan YUNUS, W.M.Z.. Glycerol Residue - A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. **Journal of Oleo Science**, v. 53, n. 1, p. 29-33, 2004.

PADULA, Antonio Domingos et al. The emergence of the biodiesel industry in Brazil: Current figures and future prospects. **Energy Policy**, Porto Alegre/rs, v. 44, p.395-405, maio 2012.

PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.. **Introdução a Espectroscopia**. Cengage, 2010. 716 p.

POLETTI, Patricia et al. Avaliação das Características de Transporte em Membranas de Poliamida 66 Preparadas com Diferentes Solventes. **Polímeros**, Caxias do Sul, v. 22, n. 3, p.273-277, 2012.

POUSA, Gabriella P. A. G.; SANTOS, André L. F.; SUAREZ, Paulo A.z.. History and policy of biodiesel in Brazil. **Energy Policy**, Brasília, v. 35, n. 1, p.5393-5398, jul. 2007.

PRESIDENTE DA REPÚBLICA. Lei N° 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm>. Acesso em: 14 de dez. de 2014

QUISPE, César A. G.; CORONADO, Christian Jr.; CARVALHO JUNIOR, João A.. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Guaratinguetá/sp, v. 27, p.475-493, mar. 2013.

RAHMAT, Norhasyimi; ABDULLAH, Ahmad Zuhairi; MOHAMED, Abdul Rahman. Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, Penang/ Malasia, v. 14, n. 1, p.987-1000, jan. 2010.

REBENFELD, Ludwig. FIBERS AND FIBROUS MATERIALS. **Textile Science And Technology**, Nova Jersey, v. 13, p.199-232, 2002.

RUBIANTO, Luchis; YUWONO, Sudarminto Setyo; ATIKAH. Comparison of Biodiesel and Petrodiesel Particulate Emission. **The International Journal Of Engineering And Science**, Brawijaya, Indonesia, v. 2, n. 5, p.66-69, maio 2013.

SANSEVERINO, Antonio Manzolino. Microondas em Síntese Orgânica. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 4, p.660-667, 2002.

SANT'ANNA, M. C. S.; VAZ, V. H. S.; CARVALHO, J. B. R.. Viabilidade de usina de briquete de casca de coco e glicerina em Sergipe. **Scientia Plena**, São Cristóvão-se, v. 8, n. 5, p.1-6, maio 2012.

SENTHIKUMAR, M; ANBUMANI, N; HAYAVADANA, J. Elastane fabrics: A tool for stretch application in sports. **Indian Journal Of Fibre And Textile Research**, Coimbatore, v. 36, n. 1, p.300-307, 2011.

SDA - The Soap and Detergent Association. Glycerine: an overview. Nova Iorque, 1990. Disponível em: <http://www.aciscience.org/docs/Glycerine_-_an_overview.pdf> Acesso em: 10 janeiro de 2015.

SEBRAE. Relatório de Gestão Ambiental: Confecções. 2006. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/customizado/gestao-ambiental-biblioteca/relat_confeccoes.pdf>. Acesso em: 04 jan. 2015

SEN, Alper. The US fashion industry: A supply chain review. **International Journal Of Production Economics**, Ankara, v. 114, n. 2, p.571-593, ago. 2008.

SENGWA, R .J. , KHATRI, V.;SANKHALA S. Dielectric properties and hydrogen bonding interaction behavior in binary mixtures of glycerol with amides and amines. **Fluid Phase Equilibria**, v. 266, p.54-58, 2008.

SILVA JUNIOR, Daniel. Impacts of biodiesel on the Brazilian fuel market. **Energy Economics**, Londres, v. 36, p.666-675, mar. 2013.

SPEIDEL, Harold K.; LIGHTNER, Roger L.; AHMED, Irshad. Biodegradability of new engineered fuels compared to conventional petroleum fuels and alternative fuels in current use. **Applied Biochemistry And Biotechnology**, Nova Iorque/EUA, v. 84-86, p.879-897. 2000.

STATTMAN, Sarah L.; HOSPES, Otto; MOL, Arthur P. J.. Governing biofuels in Brazil: A comparison of ethanol and biodiesel policies. **Energy Policy**, Wageningen, v. 61, p.22-30, jun. 2013.

SUN, Benhui. Study on mechanism of Nylon 6,6 dissolving process using CaCl₂/ MeOH as the solvent. **Chinese Journal Of Polymer Science**, Beijing, v. 12, n. 1, p.57-65. 1994.

- UEL (Brasil). Suzana Barreto Martins; Jonathan Baum; Claudio Perreira de Sampaio; Carmen Luisa Barbosa Guedes. **Processo de produção de material sólido em pó a partir de Poliamida; Elastano e Glicerina**. BR nº 10 2013032153-2, 13 dez. 2013a
- UEL (Brasil). Suzana Barreto Martins; Jonathan Baum; Claudio Perreira de Sampaio; Carmen Luisa Barbosa Guedes. **Processo de produção de material sólido rígido a partir de Poliamida; Elastano e Glicerina**. BR nº 10 2013032157-5, 13 dez. 2013b.
- UEL (Brasil). Suzana Barreto Martins; Jonathan Baum; Claudio Perreira de Sampaio; Carmen Luisa Barbosa Guedes. **Processo de produção de material sólido flexível a partir de Poliamida; Elastano e Glicerina com adição de amido**. BR nº 10 2013032159-1, 13 dez. 2013c.
- VASANTHAN, Nadarajah et al. Lewis acid–base complexation of polyamide 66 to control hydrogen bonding, extensibility and crystallinity. **Polymer**, Princeton, v. 45, p.4077-4085, mar. 2004.
- VASANTHAN, N; SALEM, D R. Infrared spectroscopic characterization of oriented polyamide 66: Band assignment and crystallinity measurement. **Journal Of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, Princeton, v. 38, n. 4, p.516-524, fev. 2010.
- VERASZTO, Estéfano Vizconde et al. Tecnologia: Buscando uma definição para o conceito. **Prisma.com**, Campinas, v. 7, n. 1, p.60-85, jan. 2008.
- VIERS, Brent D. Nylon 6,6. In: MARK, James e. **Polymer Data Handbook**. Cincinnati: Oxford University Press, 1999. p. 279-296. Disponível em: <<http://pt.scribd.com/doc/132856993/Polymer-Data-Handbook>>. Acesso em: 05 jan. 2014.
- WON, J. C. Glycerol-Based Biorefinery for Fuels and Chemicals. **Recent Patents on Biotechnology** v. 2, n.3 p 173-180. 2008.
- WU, Yanjie et al. FT-IR spectroscopic investigation on the interaction between nylon 66 and lithium salts. **Journal Of Applied Polymer Science**, v. 91, n. 5, p.2869-2875, jan. 2004.

ANEXO

Curvas de DSC dos pós de poliamida 66 nas condições descritas na Tabela X utilizando-se somente glicerina USP.

Figura 31. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C

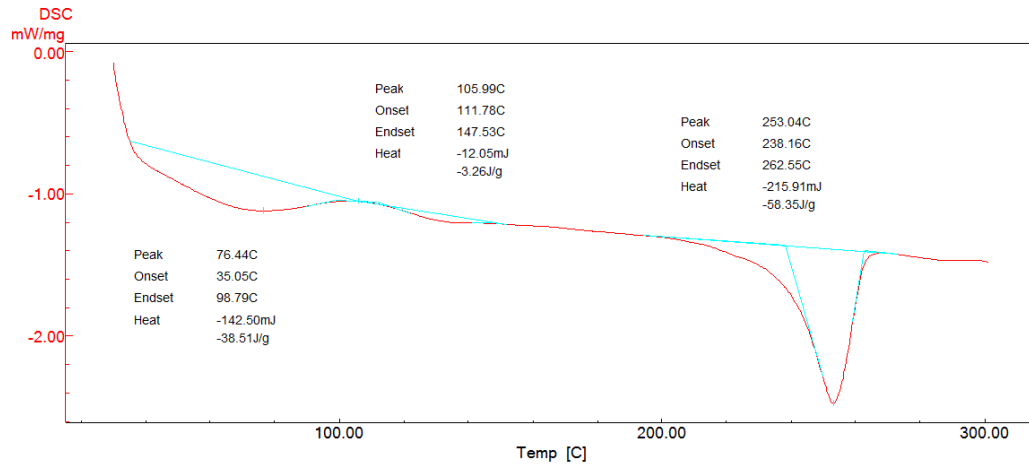


Figura 31.

Figura 32. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C

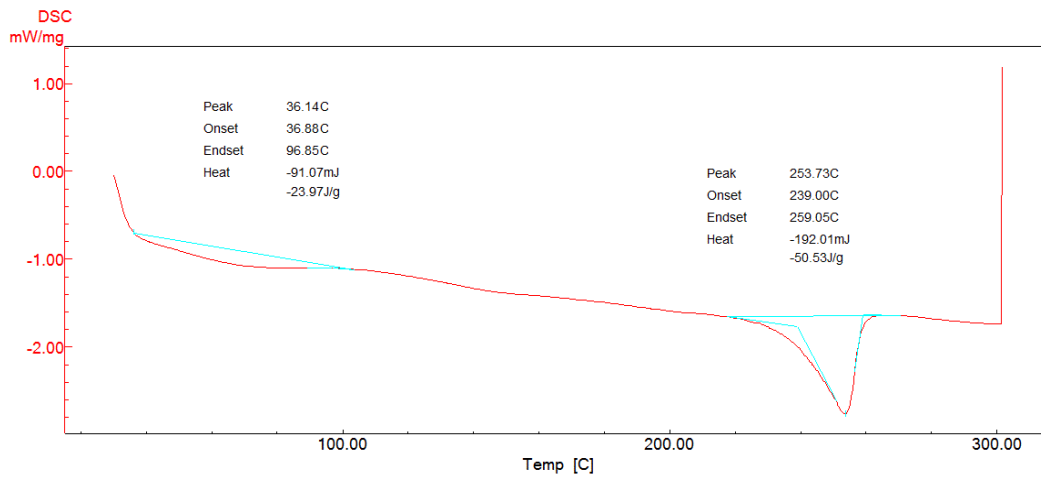


Figura 33. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 1:1 Glicerina/Tecido e água a 10°C

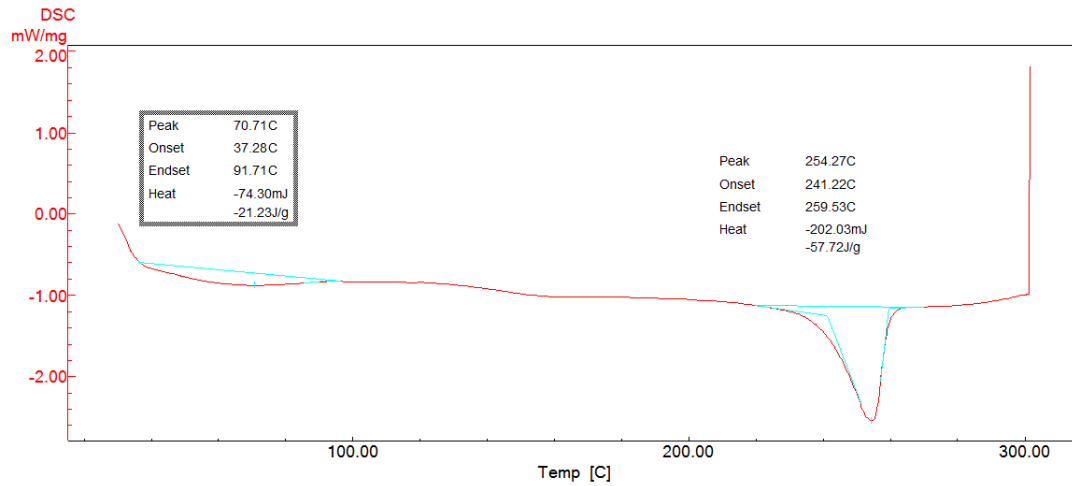


Figura 34. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C

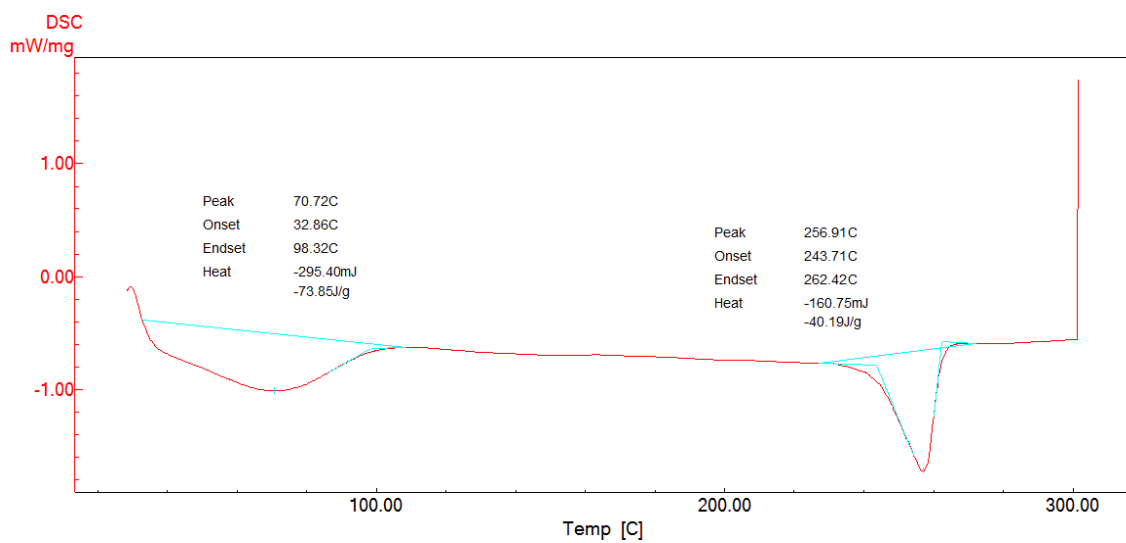


Figura 35. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C

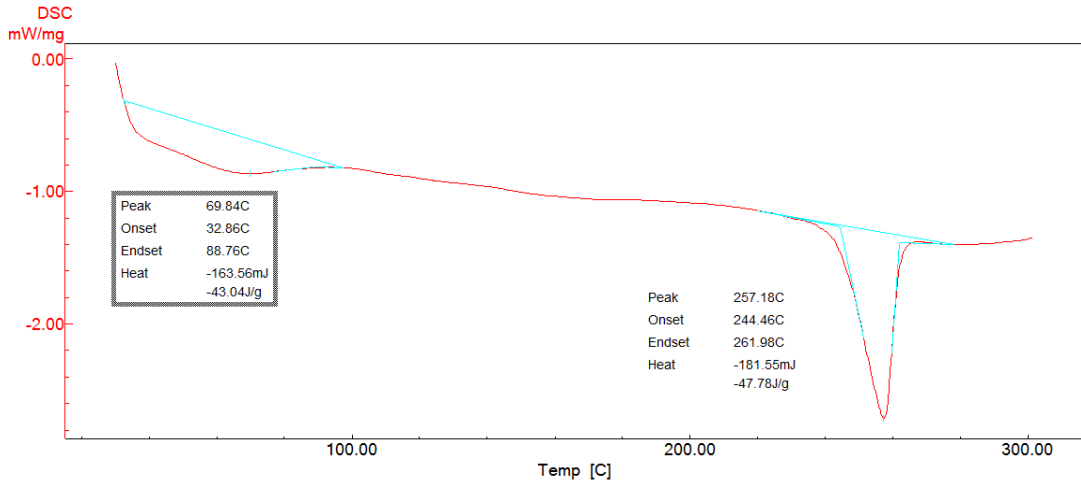


Figura 36. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 45°C.

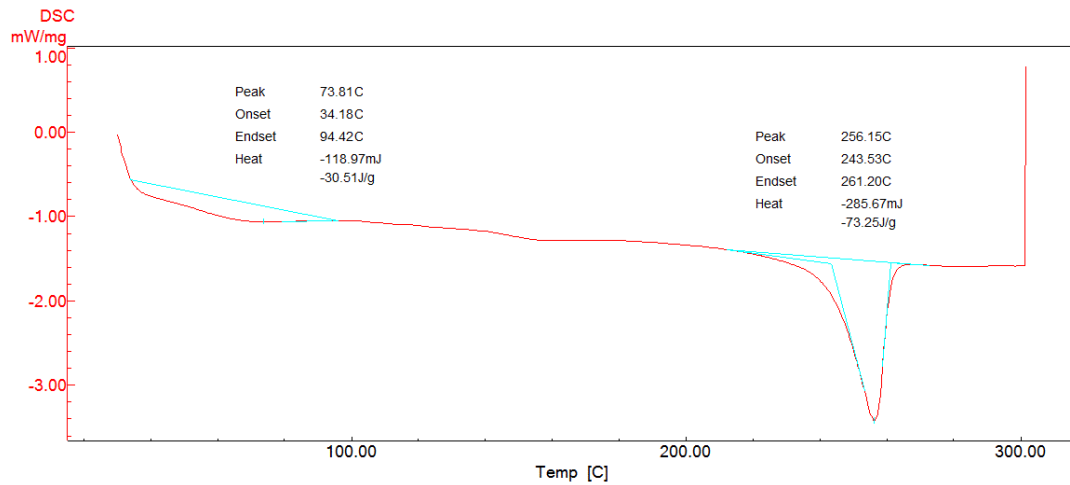


Figura 37. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 3:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C

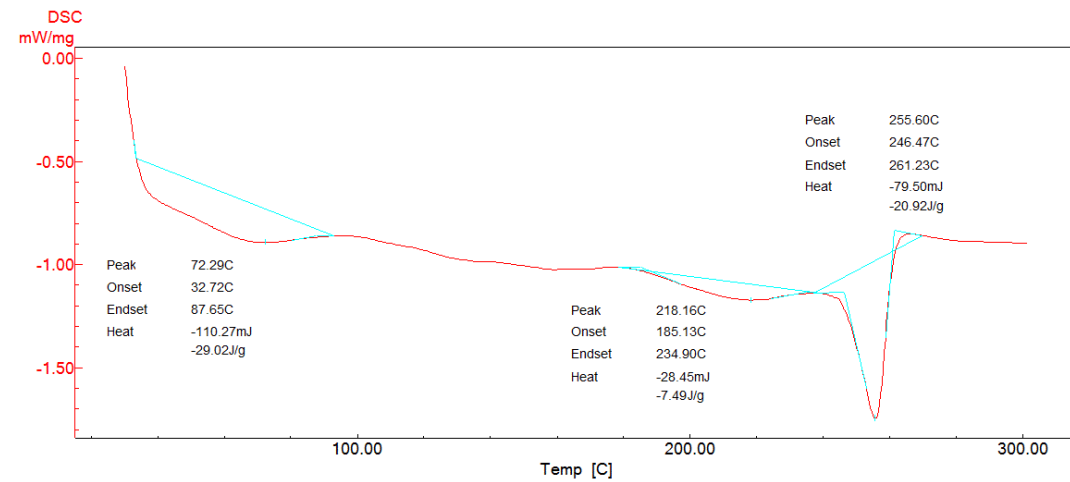


Figura 38. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 2:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C

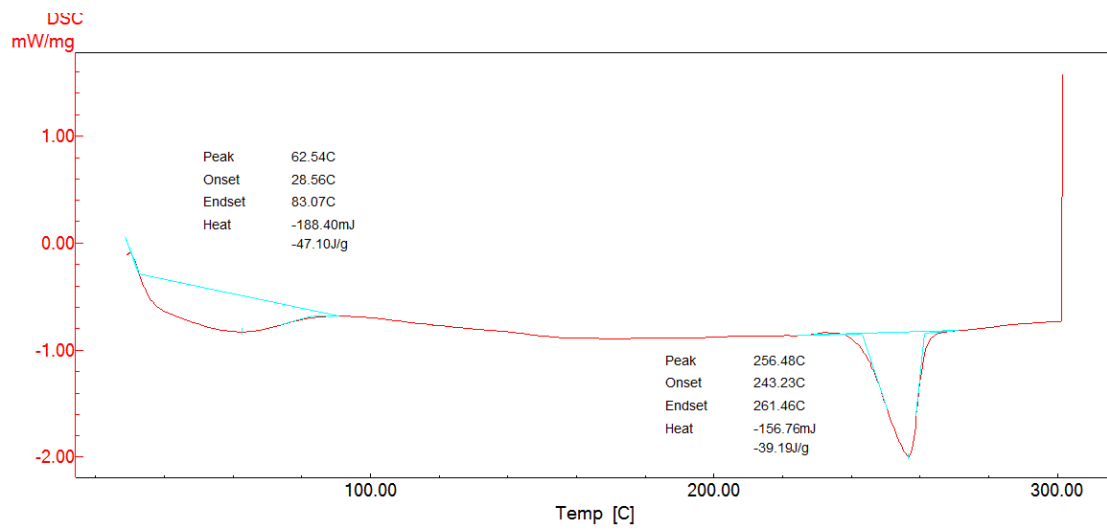


Figura 39. Curva de DSC do pó de poliamida 66 reciclado 1:1 Glicerina/Tecido e água a 80°C

