Artigo

Utilização de Glicerina da Produção de Biodiesel na Reciclagem de Retraço Têxtil

Baumi, J.; Bertosse, C. M.; Carvalho, G. M.; Guedes, C. L. B.*

Rev. Virtual Quim., 2017, 9 (4), 1686-1698. Data de publicação na Web: 21 de agosto de 2017

<http://rvq.sbq.org.br>

Utilization of Glycerin from Biodiesel Production in Textile Waste Recycling

Abstract: The biodiesel industry currently produces 260.000 tons per year producing glycerin as byproduct which finds absorption difficulties in the market that uses 30 thousand tons per year. The textile industry produces about 3.4 million tons. of polyamides worldwide, which are used in clothes making and about 15-51% of the fabric is discarded as waste. This work aimed the reusing of textile polyamide 66 waste using glycerin from biodiesel adding value to these supply chains. The procedure consists in heating crude or pure glycerin to 190 °C and the addition of textile fabric waste and water as a non-solvent producing recycled 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 recycled polyamide 66 melting point ranged from 253°C to 257°C indicating low polymer degradation. The ¹³C-NMR spectroscopic analyzes and infrared spectra exhibited profile similar to the starting material showing the maintenance of the molecular structure. The new process was promising due to the use of two environmental liabilities generated in great amounts, producing recycled polyamide 66 with low costs and good quality.

Keywords: Polyamide; waste; glycerin; biodiesel.

Resumo

A indústria do biodiesel produz atualmente 260 mil ton. por ano de glicerina como coproduto, a qual encontra dificuldades de absorção no mercado que consome 30 mil ton. por ano. A indústria têxtil produz mundialmente aproximadamente 3.4 milhões de ton. de poliamida, que são utilizados na confecção de roupas e nesse processo de 15 a 51% do tecido é descartado na forma de retrazos. Esse trabalho objetivou-se o reaproveitamento da poliamida 66 de retrazos têxteis utilizando glicerina do biodiesel agregando valor a essas cadeias produtivas. O procedimento consiste no aquecimento da glicerina até 190°C, a adição de retrazos têxteis e água como não-solvente produzindo poliamida 66 em pó reciclada. As análises térmicas mostraram um comportamento semelhante à poliamida 66 virgem exibindo um decaimento em 461°C e alguns decaimentos de contaminantes da glicerina loira como metanol e ácidos graxos livres. Os pontos de fusão das amostras de poliamida 66 reciclada variaram entre 253°C a 257°C indicando baixa degradação do polímero. O RMN ¹³C e os espectros de infravermelho mostraram a manutenção da estrutura molecular do produto reciclado em relação ao material de partida. O novo processo se mostrou promissor devido ao uso de dois passivos ambientais gerados em grandes quantidades, produzindo poliamida 66 com baixo custo e boa qualidade.

Palavras-chave: Poliamida; resíduo; glicerina; biodiesel.

* Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brazil.

carmen@uel.br

DOI: [10.21577/1984-6835.20170097](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20170097)

Utilização de Glicerina da Produção de Biodiesel na Reciclagem de Retraço Têxtil

Jonathan Baumi, Caroline M. Bertosse, Gizilene M. Carvalho, Carmen L. B. Guedes

Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química, CEP 86057-970, Londrina-PR, Brazil.

* carmen@uel.br

Recebido em 4 de julho de 2017. Aceito para publicação em 15 de agosto de 2017

1. Introdução

1.1. Indústria do Biodiesel e Glicerina

1.2. Indústria Têxtil e Confecção

1.3. Poliamida 66

2. Parte Experimental

2.1. Retraço Têxtil ou Retalho de Tecido

2.2. Glicerina

2.3. Métodos

3. Resultados e Discussão

4. Conclusão

1. Introdução

impactos negativos ao meio ambiente.

As primeiras tecnologias apareceram há 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.¹ Para sustentar e tornar possíveis esses grandes progressos da humanidade foram necessárias quantidades cada vez maiores de energia² gerando por consequências grandes

1.1. Indústria do Biodiesel e Glicerina

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 NO_x .^{3,4}

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.

O biodiesel vem se destacando entre os principais biocombustíveis sendo proveniente de triacilgliceróis de origem vegetal ou animal, submetidos a uma reação de transesterificação na presença de um álcool obtendo-se ésteres de ácidos graxos (biodiesel) e glicerina “loira” como coproduto (Figura 1):

Figura 1. Reação de transesterificação de triglicerídeos

A glicerina loira não possui mercado definido assim como aplicação direta em larga escala, havendo a necessidade de ser purificada para sua comercialização⁵ como grau USP (*United States Pharmacopeia*) contendo teor de glicerol, nome IUPAC 1,2,3-propanotriol, um álcool triidroxilado, de no mínimo 99,6% ou grau técnico com teor mínimo de 96% de glicerol. Para purificação da glicerina são necessárias etapas de filtragem, destilações, remoção de cor e de íons por troca iônica, processos bastante onerosos e inviáveis economicamente para pequenos e médios produtores de biodiesel tornando esse coproduto um resíduo.⁶ A cada 90 m³ de biodiesel produzidos são gerados 10 m³ de glicerina.^{7,8}

No Brasil somente a indústria do biodiesel produziu, em 2015, 3.937.269 m³ de biodiesel⁹ e gerou mais de 300 mil toneladas de glicerina, valor bastante superior ao consumo industrial desse coproduto de aproximadamente 30 mil ton./ano. A obtenção de etanol de 2ª geração, provindo de biomassa lignocelulósica, pode gerar de

2,5 a 15% de glicerina em volume^{11,12} sendo uma fonte que tende a se tornar cada vez mais notável.

A implementação e crescimento da produção de biodiesel impactam diretamente na disponibilidade da glicerina, saturando o mercado e causando a queda na sua cotação. Em 2003 a cotação da glicerina refinada era de aproximadamente US\$ 1200/ton, tendo uma forte queda para US\$ 600/ton em 2006 assim como o preço da glicerina loira que nos EUA era vendida de US\$ 0 a US\$ 70 por tonelada, chegando a média de US\$ 44/ton. em novembro de 2012.¹³

1.2. Indústria têxtil e confecção

Os produtos da indústria têxtil representam uma classe de bens de consumo com grande e notório desenvolvimento tecnológico, visto que inicialmente era constituído por somente fibras naturais rudimentares e produção artesanal.¹⁴ Após a

revolução industrial houve um grande salto na variedade, qualidade e produtividade, permitindo o surgimento de um importante ramo industrial que movimenta mais de US\$ 1 trilhão por ano no mundo: a indústria têxtil.¹⁵

No Brasil, desde o final da década de 60 são produzidos praticamente todos os tipos de fibras sintéticas (poliamida, poliéster, acrílica, elastomérica e oleofínica) com qualidade e preços semelhantes aos disponíveis no mercado mundial. Esse setor produz, em torno de 380.000 toneladas, movimentando US\$ 1.06 bilhão e gera 9.000 empregos diretos.¹⁶

Na primeira década dos anos 2000, o consumo de fibras sintéticas apresentou dois períodos distintos.¹⁷ Entre 2000 e 2004 a produção de fibras cresceu na média de 4% por ano, de 592.000 toneladas em 2000 para 690.000 toneladas em 2004; O segundo período foi marcado pelo crescimento de

2005 a 2008 e uma queda na demanda em 2009 devido à crise econômica mundial. Nessa indústria, dois tipos de fibras sintéticas são mais importantes: Poliésteres e Poliamidas. Este artigo se refere especificamente aos resíduos da indústria têxtil e de confecção compostos de poliamida 66.

1.3. Poliamida 66

A poliamida 66 é obtida 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 2). A nomenclatura dada a essa poliamida é devida ao fato de que os dois compostos que dão origem ao polímero possuírem 6 carbonos e por isso a denominação “66”.¹⁸

Figura 2. Reação de obtenção da Poliamida 66

As atuais estimativas indicam uma produção mundial de poliamida 6 e 66 (Nylon® 6 e 66) de 3,5 milhões de ton. por ano aplicados na indústria de confecção gerando retrazos têxteis como resíduo.¹⁹ Segundo SEBRAE²⁰ a produção de retrazos

têxteis na indústria de confecções varia de 15% a 51% dependendo do corte, tipo de peça produzida e capacitação dos funcionários.²¹ Pode-se minimizar a geração de resíduos através do conceito de “produção mais limpa”,²² mas não há como

evitar a geração de milhões de toneladas de retrazos anualmente em sua maioria descartada, sendo um grande problema visando uma produção ambientalmente sustentável.

Por ser um composto sintético e muito estável, esses polímeros tem alta resistência à degradação por microrganismos como fungos e bactérias e oxidação em temperaturas ordinárias,²³ com alto tempo de vida e podendo perdurar na natureza por décadas ou centenas de anos e pode se tornar um grande passivo ambiental.

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver um novo processo de reciclagem dos retrazos têxteis de poliamida 66 da indústria têxtil através da utilização da glicerina oriunda da produção do biodiesel, visando a obtenção de matéria-prima polimérica de baixo custo, cadeias produtivas mais limpas e sustentáveis.

2. Parte Experimental

2.1. Retraço têxtil ou Retalho de tecido

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

2.2. Glicerina

A glicerina U.S.P. (United States Pharmacopia - USP) utilizada foi da marca Synth, bidestilada, e 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.

2.3. Métodos

A glicerina foi adicionada previamente em um béquer e aquecida acima de 190°C, preferencialmente através de chapa aquecedora ou micro-ondas. Adicionaram-se lentamente os pedaços de tecido de Poliamida/Elastano com agitação mecânica ou magnética até a dissolução completa do tecido sempre mantendo a temperatura maior que 180°C.

A mistura resultante de Poliamida 66/Glicerina foi vertida em um *blender* contendo água (oriunda da rede de abastecimento de Londrina/PR – SANEPAR) por 5 minutos. Utilizaram-se três temperaturas da água: 10°C, 45°C e 80°C. O produto heterogêneo foi filtrado a vácuo e o pó resultante seco em estufa por 4h a 105°C. As amostras obtidas com glicerina loira foram denominadas PACGX e as amostras obtidas com glicerina USP foram denominadas PAUGX, onde “X” indica a temperatura da água, sendo que o retraço têxtil de poliamida 66 foi nomeado como “PA66F”²⁴. O número total de amostras produzidas e analisada foi 30, sendo 9 amostras recicladas e uma amostra virgem, todas em triplicata.

A água residual e a glicerina residual foram destiladas e reutilizadas no processo. Os produtos foram analisados através das técnicas descritas a seguir:

Espectroscopia de Infravermelho (FT-IR):

Os espectros foram adquiridos pelo espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca Shimadzu modelo IRPretige-21; Resolução: 4 cm⁻¹; Modulo de análise ATR (Attenuated Total Reflectance); Sela de ZnSe (Seleneto de Zinco); Janela espectral: 4000 cm⁻¹ a 700 cm⁻¹; Número de varreduras: 100.

Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC): Aparelho Shimadzu DSC-60. As amostras com massa entre 3 e 4 mg 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⁻¹.²⁵ A cristalinidade foi calculada pela Equação 1:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f_{100\%}}} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

Ressonância Magnética Nuclear (RMN): Espectrômetro de RMN Bruker Mod. Avance III operando a 400 MHz equipado com uma sonda multinuclear direta (CP/MAS) de 4 mm; Número de varreduras: 1024.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV): As análises foram realizadas em um microscópio PHILIPS-FEI modelo QUANTA 200. As amostras receberam um filme de ouro (± 20 nm) em equipamento sputter Coater modelo SCD 050 (BAL-TEC).

Análise Termogravimétrica (TGA): As análises foram feitas em um aparelho Shimadzu modelo TGA-50; Taxa de aquecimento: 20 °C min⁻¹; Massa da amostra: 3 mg a 4 mg; Cadinho de platina aberto; Faixa de temperatura: 30 °C a 600 °C; Gás de purga: N₂.

3. Resultados e Discussão

A reciclagem da poliamida 66 a partir dos rejeitos de tecido dissolvidos em glicerina deu origem a um pó, que se apresentou com granulometria irregular, higroscópico,

mantendo a cor original do tecido. O rendimento em massa variou de 103g a 106g de produto por 100 g de tecido variando de acordo com a temperatura da água, sendo considerado o acréscimo de massa devido à glicerina residual no material.

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.

Foi observado que a utilização da glicerina como solvente permite a utilização de aquecimento por irradiação de micro-ondas sendo uma forma consideravelmente mais eficiente que meios convencionais como chama e resistências elétricas diminuindo consideravelmente os custos e o tempo do processo. Os 3 grupos hidroxila conferem ao glicerol uma considerável constante dielétrica (40,41 a 25 °C) com boa resposta térmica às micro-ondas.²⁶ Há também a vantagem de ser atóxica em detrimento às opções mais usuais como cresóis e ácido fórmico para dissolução de poliamidas.

O produto obtido mantém os corantes do tecido de origem possuindo propriedades plásticas. O produto da reciclagem e as matérias-primas estão ilustradas na Figura 3.

As curvas de DSC foram obtidas e comparadas de acordo com os diferentes graus de pureza dos solventes. Na Figura 4 tem a curva do material obtido pela glicerina loira e glicerina USP.

Figura 3. (a) Retraços Têxteis (b) Glicerina Loira (c) Poliamida 66 Reciclada (PACG45)

Figura 4. Curvas de DSC da Poliamida 66 produzida com (a) Glicerina USP (b) Glicerina Loira

As curvas de DSC do material produzido com glicerina USP evidenciaram duas bandas endotérmicas: 60 °C que corresponde à saída do resíduo de solvente da estrutura física do material, e em 254 °C a 257 °C que corresponde à fusão da poliamida 66. O material produzido com glicerina loira com temperaturas de água de 10°C e 45°C exibiu uma banda com um perfil diferente, em 110°C que pode ser atribuída a umidade contida no material; 230 °C que indica a presença de ácidos graxos livres; um ombro em 250-260 °C que corresponde a fusão da poliamida 66; e 300 °C que corresponde ao ponto de ebulição da glicerina. As curvas de DSC obtidas com as amostras PACG80 mostraram um perfil similar às amostras feitas com glicerina USP, exibindo somente

uma banda próxima a 260 °C, indicando que os contaminantes presentes na glicerina loira foram removidos devido a maior solubilidade em água quente.

A cristalinidade calculada do polímero e os pontos de fusão das diferentes relações poliamidas/ glicerina estão na Tabela 1.

Observando a Tabela 1 pode-se concluir que a maior cristalinidade foi obtida com a água a 45°C e relação 1:1 glicerina/poliamida, escolhida para ser comparada com as outras temperaturas nesse trabalho. Os pontos de fusão obtidos variaram de $253,66 \pm 0,66$ °C a $257 \pm 0,57$ °C implicando em uma baixa degradação da estrutura polimérica, considerando que o ponto de fusão tende a diminuir devido ao estresse térmico²⁷.

Tabela 1. Pontos de fusão e cristalinidade das amostras de poliamida 66

Tecido/Glicerina	Cristalinidade (%)	Ponto de Fusão (°C)	Temperatura da Água (°C)
3:1	28,19± 2,97	253,66 ± 0,66	10
2:1	22,67± 2,70	254 ± 1,52	10
1:1	26,76± 2,62	255,66 ± 0,88	10
3:1	24,96± 2,81	256,66 ± 0,33	45
2:1	24,69± 2,86	255,66 ± 1,45	45
1:1	35,07±2,33	257 ± 0,57	45
3:1	11,88±0,36	256,5 ± 1,50	80
2:1	22,16±2,06	255,66 ± 0,33	80
1:1	25,43±1,72	254,66 ± 0,33	80

Com curvas termogravimétricas dos produtos obtidos com a utilização da glicerina loira com água nas temperaturas de 10 °C e 45 °C, pode-se verificar o surgimento de dois decaimentos correspondentes a perda de massa: em 64 °C e 210 °C (Figura 5). A glicerina loira pode conter vários tipos e teores de contaminantes dependendo do

perfil lipídico do biodiesel e do 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 5. TGA do pó de Poliamida 66 produzido com (a) Glicerina USP (b) Glicerina Loira

O espectro de absorção no infravermelho do material reciclado (Figura 6) apresentou bandas características de poliamida 66, principal constituinte do tecido e principal componente do produto, compatíveis com o descrito na literatura: 3300 cm^{-1} $\nu_{\text{N-H}}$; 2939 cm^{-1} ν_{CH_2} ; 2876 cm^{-1} ν_{CH} ; 1631 cm^{-1} $\nu_{\text{C=O}}$; 1538

cm^{-1} $\nu_{\text{C-N}}$; 1111 cm^{-1} $\nu_{\text{C-N}}$ ²⁷⁻²⁹. Observa-se também a presença de bandas características de carbônios de glicerina: 3600-3200 cm^{-1} $\nu_{\text{O-H}}$ e 1044 cm^{-1} $\nu_{\text{C-O}}$ indicando a presença de glicerina e umidade, considerando que o produto é higroscópico.

Figura 6. Espectro de Infravermelho das amostras PA66F, PACG45 e PAUG45

O espectro de RMN obtido a partir do material (Figura 7) apresentou deslocamentos químicos característicos de poliamida 66 (176; 44; 38; 33; 28 ppm)³⁰. Observou-se picos de baixa intensidade na região entre 60-80 ppm que correspondem a

carbinóis (C-OH) da glicerina. Os dados espectroscópicos indicam que a interação de pontes de hidrogênio é pouco significativa em temperatura ambiente visto que não houve deslocamento do pico de carbonila no RMN e no espectro de infravermelho.

Figura 7. Espectro de RMN ¹³C (1) PA66F (2) PAUG45

As micrografias (Figura 8) demonstraram que o polímero reciclado possui estrutura irregular e bastante porosa diferente da

estrutura de fibra do material de partida. Foram observadas algumas estruturas morfológicamente diferentes que podem

corresponder ao elastano, que possivelmente por estar em baixa quantidade no tecido (até

5%), não foi detectado nas técnicas espectroscópicas usadas nesse trabalho.

Figura 8. Micrografia MEV: Tecido ampliado (a) 1600x (b) 6000x; Poliamida 66 reciclada em pó ampliado (c) 1600x (d) 6000x

O novo processo abre várias possibilidades de aplicações para estes dois abundantes resíduos, visto que não há descrito na literatura a utilização de glicerina como solvente em um processo de reciclagem da poliamida 66, sendo que o produto do processo pode ser um importante insumo com ampla aplicação comercial na indústria de plásticos, através de um processo de extrusão produzindo *pellets*

(Figura 9), sem a geração de novos resíduos e sem utilização de materiais tóxicos.

Outras potenciais aplicações que vem sendo estudadas como a sua utilização como suporte enzimático para reações de biocatálise, adição em bioplásticos de amido como carga e obtenção de objetos plásticos utilizando somente o polímero reciclado.

Figura 9. Cilindros e *pellets* produzidos a partir da poliamida 66 reciclada em pó

4. Conclusão

Através do desenvolvimento de um processo simples e limpo que se utiliza de resíduos largamente gerados nas indústrias do biodiesel e têxtil, permitiu-se o reaproveitamento da poliamida 66, considerando dois resíduos sem valor comercial, e sem produção de novos resíduos. Os dados espectroscópicos não mostraram nenhuma alteração na estrutura química em relação ao polímero virgem e as análises de DSC e TGA indicaram que os comportamentos térmicos dos materiais foram semelhantes nas amostras tratadas com glicerina loira e glicerina USP utilizando-se a água a 80 °C. O maior ponto de fusão e condições que se obteve a maior cristalinidade (35 %) foi com água a 45°C e relação tecido/glicerina de 1:1. O novo processo possui grande potencial para aplicação em larga escala tornando as cadeias produtivas envolvidas ambientalmente mais sustentáveis.

Agradecimentos

Agradecemos a CAPES, Fundação Araucária e ao CNPq pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Espectroscopia (ESPEC).

Referências Bibliográficas

- ¹ Verastzo, E. V.; Silva, D.; Miranda, N. A.; Simon, F. O. Tecnologia: Buscando uma definição para o conceito. *Prisma.com* **2008**, 7, 60. [Link]
- ² Farias, L. M.; Sellitto, M. A. Uso da energia ao longo da história: evolução e perspectivas futuras. *Revista Liberato* **2011**, 17, 1. [Link]
- ³ Coronado, C. R.; Carvalho, J. A.; Quispe, C. A.; Sotomonte, C. R. Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering* **2014**, 63, 97. [CrossRef]
- ⁴ Demirbas, A. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management* **2008**, 1, 14. [CrossRef]
- ⁵ Ooi, T. L.; Young, K. C.; Hazimah, A. H.; Dzulkefly, K.; Yunus, W. M. Z. Glycerol Residue - A Rich Source of Glycerol and Medium Chain Fatty Acids. *Journal of Oleo Science* **2004**, 53, 29. [CrossRef]
- ⁶ Apolinário, F. D. B.; Perreira, G. F.; Ferreira, J. P. 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 **2012**, 2, 141. [Link]

⁷ 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. *Livro De Resumos Do I Congresso Da Rede Brasileira De Tecnologia Do Biodiesel*, Belo Horizonte, Brasil, 2006.

⁸ Ayoub, M.; Abdullah, A. Z. 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* **2012**, 16, 2671. [CrossRef]

⁹ Balanço Energético Nacional. EPE – Empresa de Pesquisa Energética. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/Relatorio_Final_BEN_2016.pdf>. Acesso em: 22 janeiro 2017.

¹⁰ Arruda, P. V. ; Rodrigues, R. C. L. B.; Felipe, M. G. A. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Revista Analytica* **2007**, 26, 56.

¹¹ Borzani, W. 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* **2006**, 37, 87. [CrossRef]

¹² Quispe, C. A. G.; Coronado, C. Jr.; Carvalho Junior, J. A. Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable And Sustainable Energy Reviews* **2013**, 27, 475. [CrossRef]

¹³ Barber, E. J. W. *Prehistoric Textiles*, 1a. ed., Princeton University Press: Princeton, 1991.

¹⁴ Şen, A. The US fashion industry: A supply chain review. *International Journal Of Production Economics* **2008**, 114, 571. [CrossRef]

¹⁵ ABRAFAS, 2013. Indústria de Fibras. Disponível em: <<http://www.abrafas.org.br/abrafas/industrias.html>>. Acesso em: 7 janeiro 2017.

¹⁶ Austin Asis, Análise Setorial de Plásticos. 2011. Disponível em: <<http://simpep.com.br/wp/wp-content/uploads/2011/04/pesquisa-Austin-II.pdf>> . Acesso em: 7 janeiro 2017.

¹⁷ Aizenshtein, E. M. World production of chemical fibres in 2009. *Fibers Chemistry* **2011**, 42, 193.

¹⁸ Brydson, J. A. *Plastics Materials*. 7ª ed. Butterworth Heinemann: Londres, 1999.

¹⁹ SEBRAE. Relatório de Gestão Ambiental: Confecções. Disponível em: <http://www.sebrae.com.br/customizado/gestao-ambiental-biblioteca/relat_confeccoes.pdf>. Acesso em: 8 janeiro 2017.

²⁰ ABIT. Indústria Têxtil e de Confecção Brasileira. Disponível em: <http://www.abit.org.br/conteudo/links/cartilha_rtcc/cartilha.pdf>. Acesso em: 07 janeiro 2017.

²¹ Martins, S. B.; Perez, I. U.; 8º Colóquio de Moda – 5º Congresso Internacional, Rio de Janeiro, Brasil, 2012. [Link]

²² Lavado, F. E. L. La Industria Textil Y Su Control De Calidad: Fibras Textiles. Espanha, 2013. [Link]

²³ UEL. Martins S. B. ; Baumi J. ; Guedes C. L. B. ; Sampaio C. P.; INPI **2013**. (BR nº 10 2013032153-2).

²⁴ 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* **2010**, 38, 516. [CrossRef]

²⁵ Sengwa, R .J.; Khatri, V.; Sankhalas, S. Dielectric properties and hydrogen bonding interaction behavior in binary mixtures of glycerol with amides and amines. *Fluid Phase Equilibria* **2008**, 266, 54.

²⁶ Cerruti, P.; Carfgna, C. Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. *Polymer Degradation And Stability* **2010**, 95, 2406. [CrossRef]

²⁷ Cheval, N.; Gindy, N.; Flowkes, C.; Fahmi, A. Polyamide 66 microspheres metallised with

in situ synthesised gold nanoparticles for a catalytic application. *Nanoscale Research Letters* **2012**, 7, 1. [CrossRef]

²⁸ 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* **2012**, 97,1049. [CrossRef]

²⁹ Pavia, D. L.; Lampman, G. M.; Kriz, G. S.; *Introdução á Espectroscopia*. 5^a ed., Cengage Learning: São Paulo, 2015.

³⁰ 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* **2000**, 421, 2621. [CrossRef]