

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

**AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CARBODIIMIDA NA
RECICLAGEM DE TECIDOS A BASE DE PA6**

Graziela Solferini Baccarin*

Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do título de
MESTRE(A) EM QUÍMICA, área de
concentração: QUÍMICA GERAL

Orientador(a): Dra. Sandra A. Cruz
Coorientador: Dr. Lucas H. Staffa

***bolsista Capes**

São Carlos – SP
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**

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

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Graziela Solferini Baccarin, realizada em 30/11/2023.

Comissão Julgadora:

Profa. Dra. Sandra Andrea Cruz (UFSCar)

Prof. Dr. Guilhermino José Macêdo Fachine (Mackenzie)

Prof. Dr. Rafael Barbosa (UFSCar)

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

“O que prevemos raramente ocorre; o que
menos esperamos geralmente acontece.”

(Benjamin Disraeli)

Dedicatória

A minha família, em especial minha mãe Marina, meu padrasto Jorge e meu irmão Arthur por todo apoio, por sempre segurarem minha mão e nunca me deixar desistir;

Ao meu namorado Allan por sempre me lembrar e acreditar que eu sou capaz mesmo quando eu não acredito, além de me apoiar em todos os passos dessa jornada;

A professora Dra. Sandra Cruz pelo profissionalismo, pela orientação, pelos ensinamentos e discussões, pelas broncas que apesar de ficar chateada no momento sempre foram pertinentes e me ajudaram a amadurecer e a ser melhor;

Ao professor Dr. Lucas Staffa que sempre teve paciência de explicar conteúdos quantas vezes fosse necessário, pela orientação e pela solidariedade nos meus momentos de desespero durante esses dois anos;

Ao Grupo de Reciclagem e Modificação de Materiais Poliméricos pelos bons momentos, conversas aleatórias, companheirismo e discussões variadas sobre polímeros. Obrigada Jéssica, Maciel, Isabelly, Larissa, Sophia, Robert, Diego, Jéssica Fernanda e Naiton;

Aos meus amigos Beatriz, Nayara, Leandro e Ana Carolina por todo apoio e por ouvirem todos os meus desabafos e por torcerem por mim durante toda essa jornada.

Muito obrigada a todos vocês, pois sem vocês eu não teria conseguido!

Agradecimentos

Agradeço ao programa de pós-graduação em Química da UFSCar;

A Empresa Diklatex por ter cedido o tecido de PA6 para o desenvolvimento deste projeto;

A Central Analítica do Departamento de Química da UFSCar pelas análises de DRX;

Ao Departamento de Materiais (DeMa) em especial ao Marcos Vinicius Basaglia pelas análises de FTIR-ATR e pelos testes mecânicos e ao Osvaldo Francisco de Souza Jr. pelo auxílio durante o processamento iniciais;

Ao Grupo de Pesquisa Ferreira, especialmente ao Matheus Costa pela contribuição com a proposta de mecanismo de reação.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

Muito Obrigada!

Lista de Tabelas

TABELA 4.1	FORMULAÇÕES UTILIZADAS NO PROCESSO DE RECICLAGEM DO TECIDO DE PA6.	36
TABELA 5.1	DADOS DE VISCOSIDADES COMPLEXAS (H) OBTIDAS PELOS ENSAIOS DE REOMETRIA EM REGIME OSCILATÓRIO POR VARREDURA DE FREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS SECAS E ÚMIDAS, BEM COM UMA PROPORÇÃO ENTRE AS ELAS.	50
TABELA 5.2	DADOS DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA E M_v OBTIDAS POR MEIO DE ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS.	54
TABELA 5.3	RELAÇÃO ENTRE OS COMPOSTOS COM OS GRUPOS FUNCIONAIS E SEUS RESPECTIVOS NÚMEROS DE ONDAS CARACTERÍSTICOS DO ESPECTRO DE FTIR. DADOS RETIRADOS DE (NIRMALA ET AL., 2011; VENOOR ET AL., 2021).	56
TABELA 5.4	DADOS OBTIDOS POR MEIO DO SEGUNDO AQUECIMENTO DOS ENSAIOS DE DSC. T_m – TEMPERATURA DE FUSÃO. X_c – CRISTALINIDADE OBTIDA POR MEIO DO SEGUNDO AQUECIMENTO DAS ANÁLISES DE DSC. IC – CRISTALINIDADE OBTIDA POR MEIO DAS ANÁLISES DE DRX.	60
TABELA 5.5	DADOS REFERENTES A ETAPA DE RESFRIAMENTO DOS ENSAIOS DE DSC. T_c – TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO.	66
TABELA 5.6	DADOS DAS ANÁLISES DE TGA. T_{91} - TEMPERATURA DE PERDA DE 9% DE MASSA. $T_{MÁX}$ - TEMPERATURA EM QUE A VELOCIDADE DE PERDA DE MASSA É MÁXIMA. ΔT – DIFERENÇA ENTRE A $T_{MÁX}$ E A T_{91}	69
TABELA 5.7	PROPRIEDADES MECÂNICAS. MÓDULO DE YOUNG, ALONGAMENTO NA RUPTURA, TENSÃO DE ESCOAMENTO E TENSÃO NA RUPTURA.	72

Lista de Figuras

FIGURA 2.1 ESQUEMA DA CADEIA DE PRODUÇÃO E CONSUMO DA MODA LINEAR E DA MODA CIRCULAR. IMAGEM MODIFICADA DE (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021).....	21
FIGURA 2.2 REPRESENTAÇÃO DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DA PA6.	25
FIGURA 2.3 ESQUEMA DAS REAÇÕES DE HIDRÓLISE NEUTRA, ÁCIDA E ALCALINA DA PA6. IMAGEM RETIRA E MODIFICADA DE (MINOR ET AL., 2023; VENOOR ET AL., 2021).	27
FIGURA 2.4 ESQUEMA DAS REAÇÕES DE TERMO OXIDAÇÃO DA PA. IMAGEM RETIRADA E MODIFICADA DE (DONG; GIJSMAN, 2010)...	28
FIGURA 2.5 ESTRUTURA QUÍMICA DO STABAXOL I.	32
FIGURA 4.1 PROCESSOS DE RECICLAGEM DO RESÍDUO TÊXTIL A BASE DE PA6.....	34
FIGURA 4.2 PERFIL DE ROSCA UTILIZADO NO PROCESSAMENTO DO TECIDO A BASE DE PA6.	37
FIGURA 4.3 GRÁFICO DE VISCOSIDADE INERENTE POR CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO POLIMÉRICA. IMAGEM MODIFICADA DE (ASTM D2857-16).....	40
FIGURA 5.1 VISCOSIDADE COMPLEXA EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS PELA ROTA (A) SECA, E (B) ÚMIDA.	46
FIGURA 5.2 VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS PELA ROTA (A) SECA E (C) ÚMIDA E, VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISALHAMENTO OBTIDA PELA ROTA (B) SECA E (D) ÚMIDA.....	48

FIGURA 5.3 PROPOSTA DE UM POSSÍVEL MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE A CDI E A PA6	51
FIGURA 5.4 MECANISMO DE REAÇÃO DA CDI COM A ÁGUA	52
FIGURA 5.5 ESPECTROS DE FTIR-ATR PARA AS AMOSTRAS COM 0% E 7% DE CDI (SECAS E ÚMIDAS), A DA BASF E A CDI.	56
FIGURA 5.6 ESPECTROS DE DRX PARA (A) AMOSTRAS SECAS E (B) AMOSTRAS ÚMIDAS.	59
FIGURA 5.7 CURVAS REFERENTES AO SEGUNDO AQUECIMENTO DOS ENSAIOS DE DSC PARA (A) AMOSTRAS SECAS E (B) – AMOSTRAS ÚMIDAS.	60
FIGURA 5.8 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR FLUXO DAS AMOSTRAS SECAS.	63
FIGURA 5.9 PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE CRISTALIZAÇÃO INDUZIDA POR FLUXO DAS AMOSTRAS ÚMIDAS.	63
FIGURA 5.10 CURVAS REFERENTES AO RESFRIAMENTO DOS ENSAIOS DE DSC PARA (A) AMOSTRAS SECAS, E (B) AMOSTRAS ÚMIDAS. ..	65
FIGURA 5.11 CURVAS OBTIDAS POR MEIO DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS SECAS	68
FIGURA 5.12 CURVAS OBTIDAS POR MEIO DAS ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS DAS AMOSTRAS ÚMIDAS.	68
FIGURA 5.13 CURVAS DE TENSÃO EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO REPRESENTATIVAS REFERENTES AOS ENSAIOS MECÂNICOS PARA AS (A) AMOSTRAS SECAS E (B) – AMOSTRAS ÚMIDAS.	71
FIGURA 8.1 MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (G') E MÓDULO DE PERDA (G'') EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DA ROTA SECA: (A) 0% DE CDI , (B)	

1% DE CDI, (C) 3% DE CDI, (D) 5% DE CDI, (E) 7% DE CDI, E (F) BASF.

..... 81

FIGURA 8.2 MÓDULO DE ARMAZENAMENTO (G') E MÓDULO DE PERDA (G'') EM FUNÇÃO DA DEFORMAÇÃO DE CISALHAMENTO PARA AS AMOSTRAS OBTIDAS POR MEIO DA ROTA ÚMIDA: (A) 0% DE CDI , (B) 1% DE CDI, (C) 3% DE CDI, (D) 5% DE CDI, (E) 7% DE CDI, E (F) BASF. 82

Resumo

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA CARBODIIMIDA NA RECICLAGEM DE TECIDOS A BASE DE PA6. O tecido remanescente da indústria têxtil, principalmente o relacionado ao vestuário, é um problema ambiental e econômico crescente. Em escala global, no ano de 2015, 92 milhões de toneladas de tecido foram descartados e espera-se que em 2030 esse número aumente para 148 milhões de toneladas. Concomitantemente ao consumo, encontra-se o descarte que ocorre em aterros sanitários, pela incineração para conversão em energia, e ainda de maneira inapropriada em lixões. Uma alternativa ao descarte do resíduo da indústria têxtil é a sua reciclagem. Assim, neste projeto realizou-se a reciclagem mecânica de resíduos pós-industriais de poliamida 6 (PA6) com o intuito de desenvolver um material que possa retornar a sua aplicação original, promovendo adequada circularidade. Além disso, estudou-se a influência da presença da carbodiimida, como uma molécula funcional, na reciclagem da PA6 seca e úmida. Os resultados de difração de raios-X e de calorimetria diferencial exploratória indicaram que houve uma mudança de fase cristalina da PA6 de α para γ com a incorporação de CDI. Os resultados de reologia indicaram um aumento de massa molar de 10% para as amostras secas e de 18% para as amostras úmidas, indicando que a carbodiimida possui maior eficácia em meios úmidos. Os ensaios mecânicos indicaram que para as mostras secas houve um aumento da resistência a tração, enquanto para as amostras úmidas não houve alteração. Esses ensaios também indicaram que a carbodiimida aumenta a ductibilidade da PA6, sendo que as amostras secas apresentam um aumento de cerca de 70% no alongamento da ruptura, enquanto as amostras úmidas apresentaram um aumento de cerca de 55%. Or fim, os resultado indicam que foi possível realizar a reciclagem mecânica do tecido com propriedades físico-químicas e mecânicas comparáveis a da PA6 virgem.

Palavras chaves: Poliamida 6, carbodiimida, reciclagem de polímeros, reciclagem de tecido.

Abstract

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF CARBODIIMIDE ON THE RECYCLING OF PA6-BASED FABRICS. The remaining fabric from the textile industry, especially that related to clothing, is a growing environmental and economic problem. On a global scale, in 2015, 92 million tons of fabric were discarded and it is expected that by 2030 this number will increase to 148 million tons. Concomitantly with consumption, there is disposal that occurs in landfills, through incineration for conversion into energy, and also inappropriately in landfills. An alternative to disposing of waste from the textile industry is its recycling. Therefore, in this project, post-industrial waste polyamide 6 (PA6) was recycled with the aim of developing a material that can return to its original application, promoting adequate circularity. Furthermore, the influence of the presence of carbodiimide, as a functional molecule, on the recycling of dry and wet PA6 was studied. The results of X-ray diffraction and differential scanning calorimetry indicated that there was a change in the crystalline phase of PA6 from α to γ with the incorporation of CDI. The rheology results indicated an increase in molar mass of 73% for dry samples and 147% for wet samples, indicating that carbodiimide is more effective in humid media. Intrinsic viscosity analyzes together with rheology analyzes indicated that the increase in CDI probably induces the formation of long branches. Finally, the mechanical tests indicated that for the dry samples there was an increase in tensile strength, while for the wet samples there was no change. These tests also indicated that carbodiimide increases the ductility of PA6, with dry samples showing an increase of around 70% in elongation at break, while wet samples showed an increase of around 55%.

Key words: Polyamide 6, carbodiimide, polymer recycling, textile recycling.

Sumário

1	Introdução	15
2	Revisão Bibliográfica.....	18
2.1	Reciclagem	18
2.2	Reciclagem de tecido.....	20
2.3	Poliamida 6.....	24
2.4	Extensores de cadeia.....	29
3	Objetivos	32
4	Materiais e métodos	33
4.1	Materiais	33
4.2	Métodos	33
4.2.1	Processos de reciclagem.....	33
4.2.2	Teor de umidade.....	37
4.2.3	Análise Termogravimétrica (TGA).....	37
4.2.4	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	38
4.2.5	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.....	38
4.2.1	Determinação da Massa Molar Viscosimétrica Média	39
4.2.2	Reometria de Placas Paralelas.....	41
4.2.3	Difração de Raios X	43
4.2.4	Ensaio Mecânico	44
5	Resultados e Discussões	45
5.1	Avaliação do efeito da carbodiimida e da umidade na massa molar da Poliamida 6.....	45
5.2	Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na estrutura química da PA 6.....	55
5.3	Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na cristalinidade e na estrutura cristalina da PA 6	58
5.4	Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na cinética de nucleação e cristalização da Poliamida 6.....	62

5.5	Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade no comportamento térmico da PA6.....	67
5.6	Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade nas propriedades mecânicas da Poliamida 6.....	71
6	Conclusão.....	74
7	Referências Bibliográficas.....	76
8	ANEXO I.....	81

1 Introdução

A produção de polímeros vem acompanhada do problema relacionado à sua destinação após o consumo. Anualmente, milhões de toneladas de material polimérico são descartados e, com isso, a disposição dos resíduos em aterros sanitários é cada vez menos atrativa, pois há um elevado custo, uma baixa sustentabilidade, uma alta demanda por espaço e uma menor disponibilidade (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014).

Tratando-se especificamente de tecidos poliméricos, além da indústria têxtil utilizar diversas substâncias poluentes, as tendências de moda e produção de vestuário denominadas *fast-fashion* leva a produção de roupas que se espera que sejam descartadas rapidamente (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021). Em consequência disso, em escala global, no ano de 2015, 92 milhões de toneladas de tecido foram descartados, e a estimativa é que esse número aumente para 148 milhões de toneladas em 2030 (KUNCHIMON et al., 2019). Os resíduos têxteis podem ser de pós-consumo (proveniente de resíduo doméstico ou comercial), ou pós-industrial (decorrente de rejeito do próprio processo produtivo). O destino e descarte final destes materiais pode ocorrer por meio da deposição em aterros sanitários, pela incineração para conversão em energia, ou pela deposição em rios e mares em forma de fibras, ou microfibras, dependendo do grau de degradação (JABBARI et al., 2016; KUNCHIMON et al., 2019; LV et al., 2015; SANDIN; PETERS, 2018). Além de ocupar muito espaço nos aterros sanitários, mais de dois terços dos tecidos são derivados de petroquímicos (KUNCHIMON et al., 2019) e, caso sejam incinerados haverá uma grande emissão de CO₂, contribuindo para as mudanças climáticas (JABBARI et al., 2016).

Diante deste cenário, uma alternativa ao descarte do resíduo da indústria têxtil é a reciclagem de tecidos. Adicionalmente, o retorno deste material a sua aplicação original é fundamental para o fechamento do ciclo e aumento da

circularidade, redução de entrada de produtos virgens no processo, redução na quantidade utilizada de recursos renováveis e não renováveis e redução no emprego de substâncias poluentes, como pigmentos e corantes. Ainda, vale salientar que a indústria têxtil consome quantidades muito elevadas de água em seu processo produtivo. Outro aspecto interessante a ser destacado é que a procura por produtos sustentáveis e economicamente viáveis vem crescendo rapidamente, o que desperta a atenção de investidores para a gestão sustentável de resíduos. Dessa maneira, a reciclagem de tecido se torna algo necessário, tanto do ponto de vista ambiental, quanto econômico e social (DO AMARAL et al., 2018).

Contudo, um dos problemas relacionados à reciclagem que dificulta e muitas vezes inviabiliza a volta do material para o processo produtivo da sua aplicação original é a degradação causada pelo próprio processo de reciclagem, uma vez que ela causa deterioração das propriedades físico-químicas e mecânicas (SU; LIN; LIN, 2007a). No caso da poliamida, por se um polímero de condensação, em ambientes em que há a presença de altas temperaturas, cisalhamento e umidade, ela sofre degradação por hidrólise o que acarreta em diminuição da massa molar e alteração da distribuição de massa molar, resultando na deterioração de propriedades (MINOR et al., 2023; SU; LIN; LIN, 2007b; TUNA; BENKREIRA, 2019; VENOOR et al., 2021). Uma maneira de contornar os processos de degradação, principalmente os causados por hidrólise é o uso de agentes anti-hidrólises e extensores de cadeia. Neste cenário, um tipo de molécula denominada carbodiimida tem se apresentado como uma alternativa interessante, uma vez que ela é capaz de reagir com grupos aminas e ácidos carboxílicos, pode ser utilizada para produzir poliamida e é considerada um agente anti-hidrólise. Além disso, há relatos na literatura da carbodiimida sendo utilizada como extensor de cadeia e/ou agente de acoplagem em PET e poliamidas (CHEN et al., 2011; FREITAS; CHINELLATO; CRUZ, 2021; HUFENUS et al., 2020; KUNISHIMA et al., 2020).

Diante disso, visando explorar uma nova estratégia de reciclagem mecânica de tecidos a base de poliamida 6, este trabalho propõe a utilização da carbodiimida como extensor de cadeia e agente anti-hidrólise com o intuito de regenerar as suas propriedades por meio do aumento da massa molar contornando as dificuldades inerentes da reciclagem convencional de tecidos.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Reciclagem

Existem três termos envolvendo o reaproveitamento de materiais descartados sendo eles a reutilização, a reciclagem e a recuperação. De acordo com a Diretiva 2008/98/CE da União Europeia, reutilização é o uso de produtos ou componentes novamente com a função para qual eles foram produzidos originalmente. Ou seja, a redistribuição do produto a um setor de consumo que está disposto a aceitá-lo em seu estado usado. Já reciclagem, também segundo a Diretiva 2008/98/CE, é qualquer operação que transforme os materiais presentes no resíduo em um novo produto que pode ou não ter a mesma aplicação que o produto inicial. Além disso, essa definição diz que não é considerado reciclagem a transformação do resíduo em energia, combustível ou enchimento. Recuperação, segundo Harmsen e colaboradores (2021), é a conversão do resíduo em energia.

A fabricação de produtos à base de materiais poliméricos vem associada a problemática do que fazer após o uso. Isto agregado ao desenvolvimento mais lento do campo da reciclagem em relação ao desenvolvimento e fabricação de produtos de consumo gera dezenas de milhões de toneladas de materiais poliméricos utilizados e descartados anualmente, o que leva a problemas ambientais e sociais. Além disso, a deposição desses materiais em aterros sanitários tem-se tornado cada vez menos atrativa, uma vez que tem ocorrido uma diminuição do espaço disponível, além de ser ecologicamente e economicamente pouco sustentável devido ao aumento do custo. Tendo isso em vista, a reciclagem vem como uma forma de resolver os dois primeiros problemas relacionados à disposição em aterros sanitários, além de ser economicamente benéfica devido ao baixo preço de mercado dos resíduos plásticos. Contudo, o valor agregado de produtos reciclados normalmente é baixo, pois apenas uma parcela da maioria dos resíduos provenientes de produtos à base de polímeros pode ser devolvida à cadeia de consumo, além de o processo de reciclagem de

polímeros gerar degradação das propriedades do material (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014).

Para a reciclagem de um material descartado ser considerada eficiente é necessário que ele possa ser reintegrado na cadeia de consumo com alto valor agregado, trazendo uma solução para o problema de descarte mencionado anteriormente e diminuindo a utilização do petróleo para a obtenção das matérias primas (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014).

Quanto as rotas de reciclagem, elas podem ser classificadas em reciclagem mecânica primária, reciclagem mecânica secundária, reciclagem terciária e reciclagem quaternária. A reciclagem mecânica primária geralmente é realizada pelo fabricante do resíduo pós-industrial sendo também conhecida como reciclagem em circuito fechado. Este tipo de reciclagem consiste na utilização direta do polímero não contaminado em um novo produto com pouca deterioração das propriedades. Para isso, antes do processamento para a confecção de um novo produto, o polímero passa por processos de trituração, moagem ou esmagamento para tornar o material mais homogêneo e facilitar a incorporação de aditivos e/ou outros polímeros, seguindo para o reprocessamento. Já a reciclagem mecânica secundária envolve a separação e/ou purificação do material antes do processamento e, assim como na primária, não há a modificação do polímero, mas ocorre alteração da massa molar devido ao contato do polímero com agentes que levam a degradação como altas temperaturas e cisalhamento, típicos do processo de reciclagem mecânica. Contudo, é possível diminuir os danos causados pelos processos de separação e purificação utilizando aditivos estabilizantes, secagem intensiva e/ou degaseificação à vácuo (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014).

A reciclagem terciária consiste na utilização de processos químicos para transformar as cadeias poliméricas em cadeias menores, sendo muito utilizado os

processos de hidrólise, pirólise, hidrocrackeamento entre outros. Por fim, a reciclagem quaternária consiste na incineração do material descartado para a conversão em energia e redução do volume dos resíduos. (IGNATYEV; THIELEMANS; VANDER BEKE, 2014; JABBARI et al., 2016).

Um exemplo de reciclagem terciária é o trabalho de Horvat e Ng (1999), no qual foi feita a termólise do polietileno de alta densidade e a hidrogenação do óleo derivado de polietileno em duas etapas para converter os resíduos de polietileno em um hidrocarboneto líquido adequado para o uso como diesel. Foram obtidos como produtos da termólise materiais líquidos (óleo de PE), resíduos poliméricos e gás, sendo o líquido o produto majoritário e composto de 80% a 90% de alcanos e 1-alcenos lineares. A posterior hidrogenação do óleo de PE resultou em um óleo diesel com alto índice de cetano e baixo teor de enxofre e aromáticos.

2.2 Reciclagem de tecido

A economia circular aplicadas à indústria têxtil se baseia em quatro pilares: repensar, reutilizar, reciclar e recuperar. O repensar baseia-se na ideia de alterar os modelos de negócios da indústria da moda de forma que os produtos têxteis sejam projetados para serem utilizados por maiores períodos de tempo. O reutilizar parte do princípio de quando uma peça descartada, ela é reutilizada por outra pessoa por meio do mercado de segunda mão e quando não é mais possível utilizá-la, ela é transformada em outro produto de menor valor, como panos para limpeza, continuando tendo uma serventia. O reciclar somente seria utilizado após a inviabilização de utilizar a peça em qualquer aplicação pelo consumidor, ou ainda durante o processo de fabricação em refugos e aparas da indústria têxtil. Nesta etapa é feito o reprocessamento do material para transformá-lo em outro produto. Por fim, como opção final tem-se a recuperação energética, a qual ocorre quando a reciclagem

deixa de ser viável (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021). Na Figura 2.1 está apresentado um esquema ilustrativo da cadeia de produção e consumo dentro da moda linear e circular.

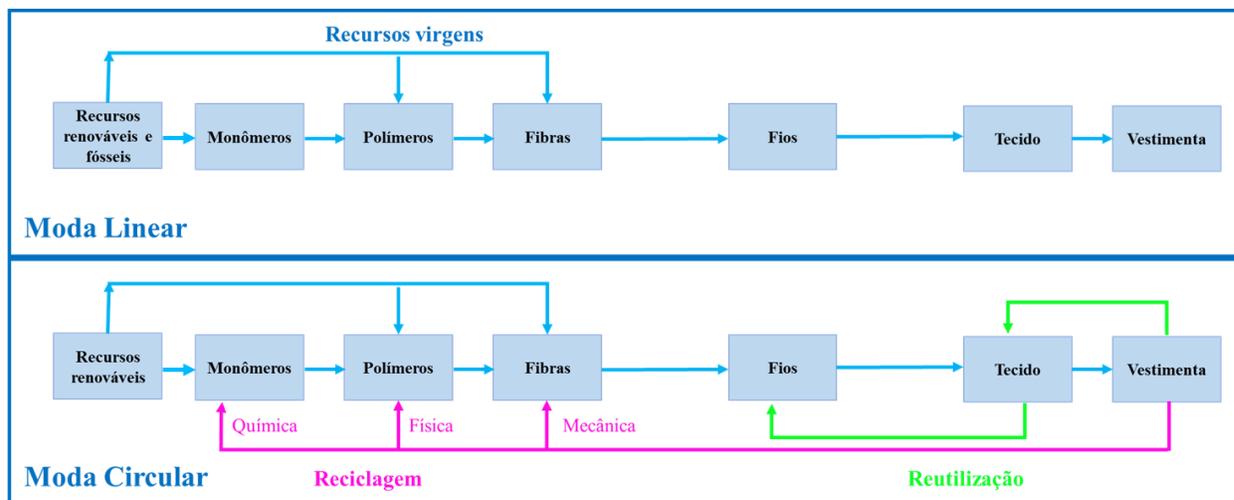


Figura 2.1 Esquema da cadeia de produção e consumo da moda linear e da moda circular. Imagem modificada de (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021).

Tratando-se da reciclagem de tecidos propriamente, pode-se defini-la como o reprocessamento do tecido descartado em um novo produto que pode ou não ser têxtil e pode ou não ser de pós-consumo (SANDIN; PETERS, 2018). Harmsen e colaboradores (2021) descrevem, em um trabalho de revisão publicado sobre a reciclagem de tecidos, que se trata de uma temática mundial ainda incipiente. Consoante os autores: *“Textile recycling (especially post-consumer waste) is still in its infancy and will be a major challenge in the coming years”*. Os autores ainda destacam que um dos grandes desafios da reciclagem de resíduos pós-consumo têxteis está relacionado a misturas entre fibras e na composição desconhecida. Ainda, de acordo com os autores, os principais polímeros empregados na indústria têxtil são as celuloses, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, poliolefinas e poliácridatos. Apesar da reciclagem de tecidos ter diversas semelhanças com a

reciclagem de produtos plásticos em geral, ela acaba sendo substancialmente diferente devido à grande variedade de materiais utilizados combinado com o elevado nível de complexidade estrutural. Além disso, ela apresenta problemas relacionados à mistura de fibras, composição desconhecida dos materiais e degradação dos materiais durante o processo. Contudo também há problemas relacionados a comunicação entre empresas/marcas e o consumidor, uma vez que não ocorre de maneira clara sobre o progresso tecnológico e os benefícios relacionados a reciclagem para o consumidor, fazendo com que este ainda acredite que produto a base de material reciclado seja sinônimo de qualidade inferior, sendo que esta depende da tecnologia utilizada e do tipo de fibra que compõe o produto (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021).

Em relação as rotas de reciclagem de tecido, elas podem ser classificadas de diversas maneiras, sendo normalmente pelo método de reciclagem ou pelo nível de degradação da fibra. Em relação à classificação pelo método de reciclagem têm-se a mecânica, a química, e a térmica. No primeiro tipo é utilizado corte, trituração, processamento de fibra e cardagem (HAWLEY, 2014). No segundo emprega-se a despolimerização ou dissolução e repolimerização (SANDIN; PETERS, 2018). Já o terceiro tipo envolve a fusão do polímero e posterior extrusão. Geralmente o tratamento térmico é utilizado para converter resíduos de embalagens de poli (tereftalato de etileno) (PET) em fibras de tecido (SANDIN; PETERS, 2018). Apesar dessa classificação, geralmente são utilizadas combinações de técnicas para viabilizar a reciclagem de tecidos (SANDIN; PETERS, 2018).

Em relação à classificação pelo nível de degradação da fibra têm-se quatro categorias: reciclagem, reciclagem da fibra, reciclagem do polímero/oligômero e reciclagem do monômero. A reciclagem se refere a reutilização do tecido para a produção de outro produto. A reciclagem da fibra ocorre

quando não é possível reutilizar o tecido, porém as fibras ainda permanecem preservadas e estas são transformadas em outro produto. A reciclagem do polímero/oligômero ocorre quando as fibras estão degradadas, porém estes ainda estão preservados podendo ser utilizados na produção de um novo produto. Por fim, a reciclagem do monômero ocorre quando polímero/oligômero está degradado, então aproveita-se o monômero para fabricar um novo material e/ou produto (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021; SANDIN; PETERS, 2018).

É possível encontrar trabalhos na literatura que trazem esses métodos de reciclagem. Um exemplo de reciclagem química e do monômero está descrito no trabalho de Kirstein e colaboradores (2023), no qual foi feita reciclagem de tecidos de pós-consumo a base de PET por meio da hidrólise alcalina do polímero, obtendo-se um grau de despolimerização de 94%. Após isso, foi feita a repolimerização do PET com os monômeros obtidos anteriormente (ácido teraftálico e etileno glicol) para a produção de um *grade* de PET para indústria alimentícia.

Um outro exemplo de reciclagem da fibra é o trabalho de Sišková e colaboradores (2022) em que foi feita a reciclagem de meias de poliamida (PA) por meio da dissolução do polímero e posterior eletrofiação, obtendo como produto uma membrana fibrosa para a utilização em filtros de ar. Já o trabalho de Kunchimon e colaboradores (2019) é um exemplo de reciclagem mecânica e do polímero/oligômero. Kunchimon e colaboradores (2019) reciclaram tecidos mistos de PA6:TPU em duas proporções diferentes (80:20 e 60:40), produzindo blendas poliméricas por meio do processo de extrusão. A reciclagem produziu fibras multiporosas com fortes interações entre os dois polímeros, o que afetou a estrutura molecular e cristalina das fibras. Além disso, as fibras de PA6:TPU apresentaram menor resistência mecânica que as fibras de PA6 e maior que as de TPU, indicando

que é possível obter fibras multiporosas de alta funcionalidade por meio da fiação por fusão.

A escolha de quais métodos são mais adequados para a reciclagem do material têxtil depende do polímero e do tipo de fibra (natural ou sintética) que ele é feito. No caso de tecidos cujo o polímero é a base de celulose é possível realizar reciclagem da fibra e do polímero/oligômero utilizando métodos mecânicos se a intenção for a produção de tecidos novamente. Além disso pode-se para realizar a reciclagem do monômero por meio de métodos químicos ou enzimáticos para obtenção de glicose. Já no caso de tecidos a base de poliésteres, sendo o PET o mais comum, é possível realizar reciclagem da fibra e do monômero, sendo o primeiro processo feito a partir da fusão do polímero e posterior fiação e o segundo baseado na solvólise. Se tratando de tecidos a base de poliamidas há duas categorias, naturais (encontradas na natureza) e sintéticas, com maneiras de reciclagem muito distintas. Com os tecidos a base de poliamida natural é possível fazer a reciclagem da fibra por meio de técnicas mecânicas, enquanto com os tecidos a base de poliamida sintética é possível realizar a reciclagem da fibra por meio da fusão do polímero e posterior fiação; e do monômero por meio de solvólise (HARMSSEN; SCHEFFER; BOS, 2021). Considerando que mercado mundial de poliamidas atinja 10,4 milhões de toneladas por ano até 2027, o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem eficientes e sustentáveis é urgente e indispensável (MINOR et al., 2023).

2.3 Poliamida 6

A PA6, também conhecida como nylon-6, foi polimerizada pela primeira vez por Paul Schlack, um funcionário da *Agfa Film Factory* (Alemanha). Esse material foi introduzido no mercado em 1940 com o nome de Perlon e foi patentado em 1941, sendo atribuída a *I. G. Farbenindustrie* (PALMER, 2005).

Dentre os materiais utilizados para a produção de tecidos sintéticos está a poliamida, sendo a PA6 o tipo de poliamida mais utilizada (HU et al., 2022). A sua síntese ocorre por meio da reação de abertura de anel de uma amida cíclica (anel de ϵ -caprolactama), a qual ocorre na presença de água, ácido, álcali ou álcool e nesta ocorre a quebra da ligação entre a carbonila e o nitrogênio, seguido por uma reação policondensação em massa formando a PA6 (Lu et al., 2007; Margolis & James, 2006), representada na Figura 2.2.

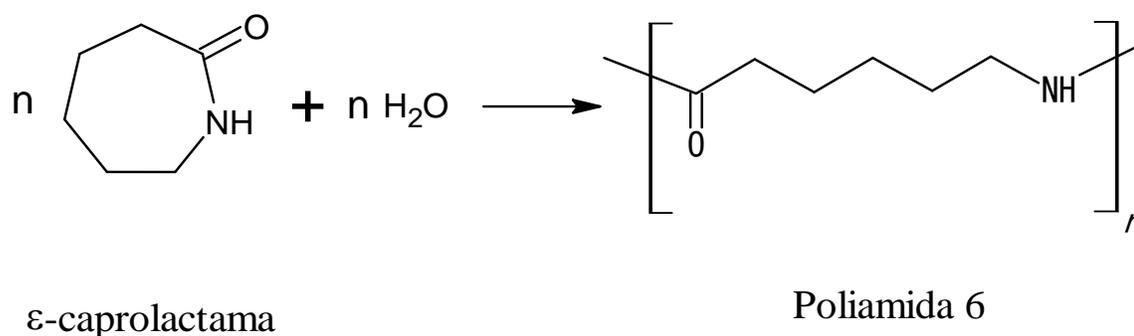


Figura 2.2 Representação da reação de polimerização da PA6.

No Brasil, em 2022 foram produzidas aproximadamente 36 miltoneladas de fibras, sendo 23 miltoneladas destinadas à indústria têxtil (ABRAFAS, 2022). Além disso, a poliamida ocupa o terceiro lugar entre os polímeros utilizados para a produção de tecidos sintéticos no Brasil (ABRAFAS, 2022; Do Amaral et al., 2018). Considerando que a PA não é um material biodegradável, essa grande produção e perspectiva de aumento de produção tornam o desenvolvimento de tecnologias de reciclagem economicamente e ambientalmente sustentáveis indispensáveis (MINOR et al., 2023).

O emprego das PA se estende desde a indústria automobilística até a produção de roupas (KUNCHIMON et al., 2019; PELIN et al., 2017), em relação às fibras especificamente, a utilização ocorre nos setores de vestuário, pavimento e

transporte (ANTON; BAIRD, 2001). Essa versatilidade se dá pela poliamida ser um polímero com propriedades atraentes como alta resistência química, alta dureza, alta resistência à temperatura e ao impacto, bom coeficiente de fricção e excelente resistência ao desgaste (PELIN et al., 2017).

Assim como diversos polímeros termoplásticos, a PA passa por processos de extrusão ou injeção para a formação de um produto, o que envolve processos de fusão e cisalhamento intensos, o que pode resultar majoritariamente em dois tipos de degradação, sendo estes por hidrólise (necessita da presença de água) e termo-oxidação (MINOR et al., 2023; SU; LIN; LIN, 2007a; TUNA; BENKREIRA, 2019). A PA6 pode sofrer três tipos diferentes de hidrólise, sendo elas neutra, ácida e alcalina, as quais estão esquematizadas na Figura 2.3. A hidrólise neutra pode ser considerada a reação inversa de formação da PA6 por abertura de anel representada na Figura 2.2 (MINOR et al., 2023; SU; LIN; LIN, 2007a; VENOOR et al., 2021). A hidrólise em ambiente ácido é a mais estudada entre todas. Antes de ocorrer o fechamento da cadeia, ocorrem seis etapas. A primeira etapa é a de ativação, na qual ocorre a protonação do oxigênio. Na segunda etapa a água atua como um co-solvente ao ácido (RCOHOH_2^+). Na terceira etapa ocorre a desprotonação do grupo água anexado (RCOHOH). Na quarta etapa ocorre a protonação do nitrogênio (R_2NH_2^+). Na quinta etapa ocorre a eliminação do nitrogênio (RCOHOH e RNH_2). Por fim, na sexta etapa ocorre a deprotonação do oxigênio (RCOOH e RNH_3^+). Além da ϵ -caprolactama, é formado o sal de amônio secundário, uma vez que parte do ácido ϵ -aminohexanóico (intermediário da reação) é protonado e estabilizado pelo catalisador ácido, sendo impedido de ciclizar. Já a hidrólise alcalina é a menos estudada e seu mecanismo permanece incerto na literatura, apesar de ser a mais seletiva. Contudo, sabe-se que o íon hidróxido atua como nucleófilo em relação ao grupo carbonila (MINOR et al., 2023).

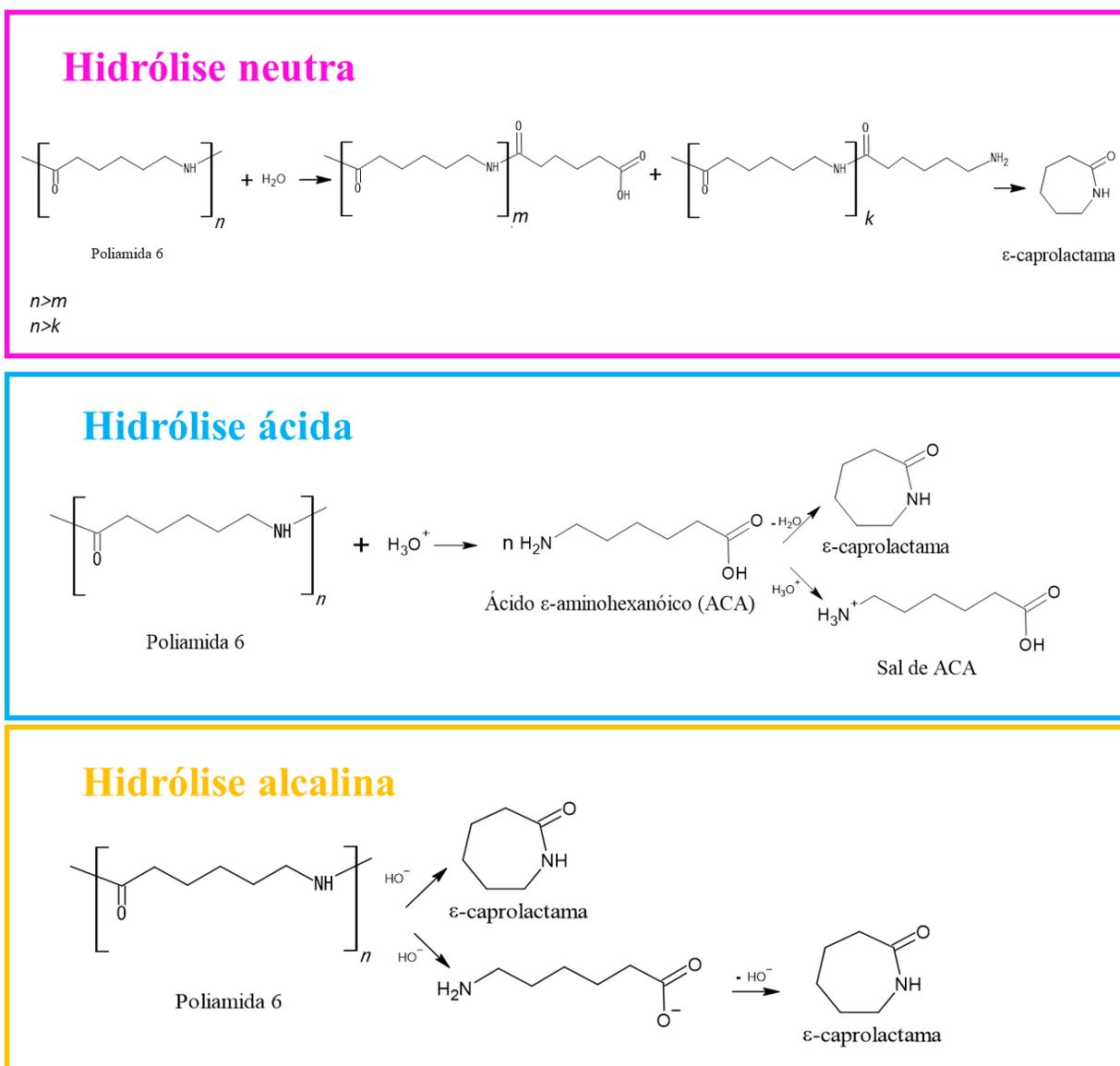


Figura 2.3 Esquema das reações de hidrólise neutra, ácida e alcalina da PA6. Imagem retira e modificada de (MINOR et al., 2023; VENOOR et al., 2021).

Além dos processos de hidrólise, a PA também pode sofrer processos de termo-oxidação que resultam em cisão de cadeia e diminuição de massa molar. Este processo pode ser descrito em um mecanismo geral de oxidação, o qual está apresentado na Figura 2.4. No caso das PA alifáticas, as ligações mais fracas são as carbono-hidrogênio do grupo metilo adjacente ao nitrogênio, portanto são nesses

carbonos que a maior parte das reações de oxidação ocorrem. Além disso, pode ocorrer uma reação secundária, as quais são responsáveis pela diminuição de massa molar. Nelas hidroperóxidos formados pela oxidação se decompõem formando radicais alcóxi que, por sua vez, abstraem hidrogênios formando álcoois instáveis, os quais se decompõem em amidas e aldeídos primários (DONG; GIJSMAN, 2010).

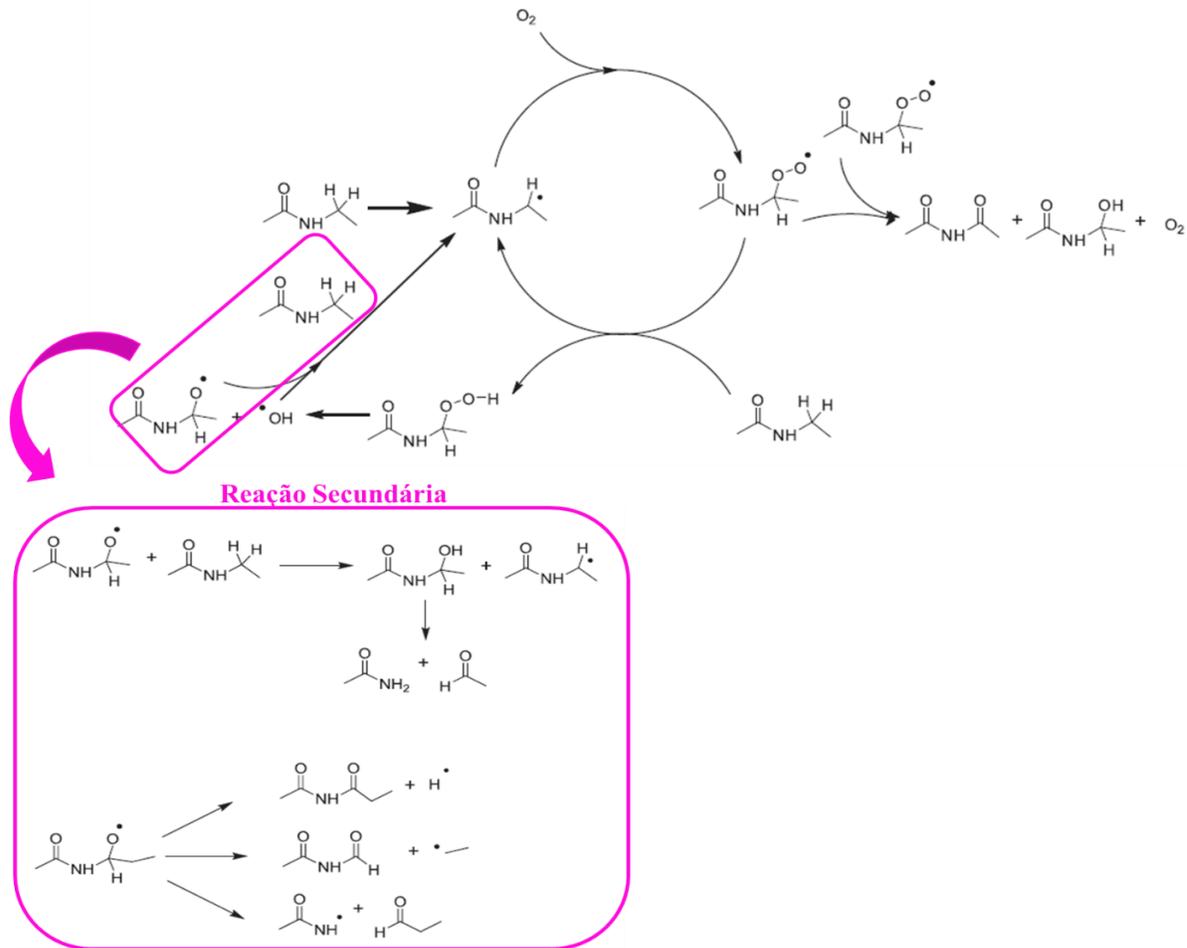


Figura 2.4 Esquema das reações de termo oxidação da PA. Imagem retirada e modificada de (DONG; GIJSMAN, 2010).

Esses processos de degradação que a PA6 está sujeita durante o processamento leva a adoção de diversas precauções durante a sua extrusão, tais como a retirada da umidade do material antes do processamento e o cuidado com as temperaturas utilizadas, uma vez que temperaturas muito altas podem degradar completamente a PA6 e temperaturas baixas podem deixar a PA6 muito viscosa,

dificultando o processo de extrusão e/ou injeção (TUNA; BENKREIRA, 2019). Contudo, mesmo adotando as devidas precauções não é possível evitar completamente os processos de degradação durante o processamento e a reciclagem. Considerando que o aspecto primordial é manutenção das propriedades físico-químicas do polímero, especialmente a sua massa molar e distribuição de massa molar, uma vez que alterar nestas propriedades pode inviabilizar o retorno deste material a sua aplicação original ou uma aplicação com alto valor agregado, é necessário utilizar métodos que contornem os problemas relacionados a degradação. Uma alternativa é a utilização de agentes anti hidrólise e/ou extensores de cadeia.

2.4 Extensores de cadeia

Extensores de cadeia são moléculas pequenas que possuem grupos funcionais altamente reativos com os finais de cadeia do polímero durante o processo de extrusão reativa ou de polimerização, fazendo pontes e religando as cadeias poliméricas, resultando na reconstrução da massa molar (BUCCELLA et al., 2014; TUNA; BENKREIRA, 2019). Contudo, as altas temperaturas do processo de extrusão juntamente com a alta reatividade dessas moléculas pode ocasionar reações colaterais, as quais podem resultar na formação de ramificações e/ou reticulações indesejadas (LU et al., 2007; TUNA; BENKREIRA, 2019). No caso de polímeros que serão fiados, o ideal é que os extensores de cadeias escolhidos sejam lineares para proporcionar o alinhamento da cadeia e a cristalização da fibra (BUCCELLA et al., 2014).

No caso da PA, geralmente são utilizados como extensores de cadeia compostos bifuncionais de fácil separação, termicamente estáveis, não voláteis na temperatura de fusão do polímero e capazes de reagir rapidamente com os finais de cadeia. Para esse fim, são muito usados diferentes ésteres de fosfato, como o fosfito

de difenila, contudo eles geram subprodutos com alto ponto de ebulição e difícil remoção, podendo causar problemas dependendo da aplicação. Em muitos casos também são escolhidos extensores como biseóxidos, bis(anidrido carboxílico cíclico) e diisocianatos; pois estes não geram subprodutos. Contudo, extensores de cadeia bifuncional do tipo de adição pode ocasionar a formação de ramificações ou reticulações indesejadas, além de poderem introduzir na cadeia principal ligações termicamente menos estáveis (LU et al., 2007).

Há alguns trabalhos na literatura que utilizam diferentes extensores de cadeia em materiais a base de PA, como o de Bucella e colaboradores (2014) em que foi extrudada uma PA6 comercial juntamente com um extensor de cadeia à base de 1,10-carbonil-bis-caprolactama. Os autores relataram uma tendência de aumento da viscosidade com o aumento da quantidade de extensor de cadeia e uma tendência de diminuição da viscosidade com o aumento do tempo de residência do material na extrusora, tanto para análises reológicas quanto para análises de viscosidade relativa. Além disso, por meio de análises do grupo terminal, os autores observaram que o extensor de cadeia utilizado tem reatividade preferencial com terminais amínicos, além dessas análises confirmarem o aumento da massa molar.

No trabalho de Tuna e Benkreira (2019) foi realizada a extrusão de PA6 utilizando Joncryl® ADR 3400 (copolímero de estireno anidrido maleico com grupos anidrido repetidos) em diversas condições. Foi observado um aumento acentuado do módulo de armazenamento em cisalhamento (G') nas amostras com o 1% (m/m) do extensor de cadeia em relação às amostras sem. Além disso, os ensaios de tração apresentaram aumento do módulo de elasticidade de até 85% das amostras com 1% (m/m) de Joncryl® em relação as amostras sem. Quanto a estabilidade térmica verificada por TGA, foi observado que a presença do extensor de cadeia melhorou essa propriedade. Por fim, as análises de DSC indicaram que praticamente não houve mudança significativa da cristalinidade em nenhuma amostra, apesar dos

demais resultados indicarem aumento de massa molar com a adição de Joncryl® durante o processamento.

Um possível extensor de cadeia para a PA6 é o grupo das carbodiimida (CDI), uma vez que elas já foram utilizadas para a produção de poliamidas, como no trabalho de Chen e colaboradores (2011). Também já foram utilizadas como extensores de cadeia em polímeros de condensação e que possuem ácidos carboxílicos, como no trabalho de Freitas e colaboradores (2021) e Silva e colaboradores (2020), os quais identificaram a polycarbodiimida como um potencial aditivo para aumento da massa molar de PET reciclado. Os resultados indicaram que há uma competição entre os sítios da carbodiimida com o ácido carboxílico e as moléculas de água. Os melhores resultados ocorreram com as amostras em que haviam moléculas de água presentes, indicando que em amostras de PET úmidas a água apresenta-se fundamental na estabilização e compete com os sítios ativos disponíveis da carbodiimida ($N=C=N$), os quais reagem com o ácido carboxílico. O resultado final é um aumento substancial na massa molar de acordo com a proporção do aditivo incorporado ao polímero, mesmo em amostras que não foram secas (FREITAS; CHINELLATO; CRUZ, 2021).

As CDIs são compostos derivados de diisocianatos aromáticos estericamente impedidos. Além disso, são uma das classes de compostos orgânicos mais importantes devido as suas propriedades químicas versáteis (MICKOLAJCZYK; KIELBASINSKI, 1980). Em relação à utilidade das CDIs, são muito aplicadas na produção de nucleotídeos e peptídeos (MICKOLAJCZYK; KIELBASINSKI, 1980) e, em polímeros, como agente anti-hidrólise ou estabilizadores de hidrólise (FREITAS; CHINELLATO; CRUZ, 2021; HUFENUS et al., 2020).

Kunishima e colaboradores (2020) estudaram o efeito da incorporação de uma carbodiimida comercial denominada de Stabaxol I (Figura 2.3) em poliamida 6,6 (PA 66) reforçada com fibra de vidro. Os autores identificaram que ocorre um aumento na massa molar do polímero e na tenacidade. Adicionalmente, os autores reportam que os grupos presentes na CDI, como $-N=C=N$, destacado na Figura 2.5, são altamente reativos e podem formar ligações com os grupos carboxílicos e amida. Entretanto, apesar de promissor não foram encontrados trabalhos na literatura que reportam o uso desse aditivo para aumento da massa molar em PA reciclada.

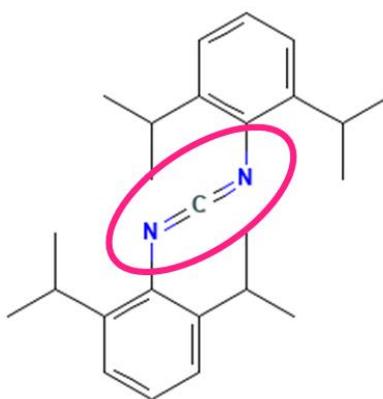


Figura 2.5 Estrutura química do Stabaxol I.

3 Objetivos

Esse projeto teve como objetivo desenvolver um material reciclado a partir da reciclagem mecânica de resíduos de tecidos de PA6 com massa molar compatível a materiais utilizados para a produção de tecidos, mais especificamente a PA6 da BASF Ultramid C200, de modo que o mesmo possa voltar a ser utilizado para a produção de tecido.

Para atingir o objetivo proposto foram estabelecidas quatro metas:

- I- Estudar as características reológicas, químicas e térmicas de tecido a base de poliamida 6 proveniente de resíduo pós-industrial da indústria têxtil;
- II- Analisar como o processo de reciclagem afeta a massa molar, a distribuição de massa molar, e as propriedades térmicas e mecânicas do resíduo;
- III- Investigar o efeito da CDI durante a etapa de reciclagem para modular a massa molar do resíduo de PA6;
- IV- Estudar o efeito da presença de água durante o processo de reciclagem da PA6.

4 Materiais e métodos

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa foi utilizado resíduo de tecido pós-industrial a base de PA6, o qual foi obtido por meio de doação da empresa DIKLATEX (Americana, SP) e o extensor de cadeia utilizado foi a carbodiimida (Stabaxol I, fornecido pela empresa Lanxes). O material alvo, ou seja, o material utilizado para comparação, foi a PA6 da BASF, mais especificamente a Ultramid C200, uma vez que ele pode ser utilizado para a produção de tecido. Para a preparação das soluções para as análises de viscosidade intrínseca foi utilizado m-cresol 99% (Sigma Aldrich).

4.2 Métodos

4.2.1 Processos de reciclagem

Foram realizados dois processos de reciclagem distintos denominados seco e úmido, os quais estão representados na Figuras 4.1. Em uma etapa inicial foi

necessário realizar uma adequação da forma do tecido para facilitar o processo de reciclagem. Em ambos os processos o tecido foi seco à 80°C por 6h a vácuo em uma estufa (MMM, VACUCCEL). Em seguida, este foi prensado a 240°C, 15 ton por 5 minutos em uma prensa (LPB, Luxor), para formar uma placa plástica rígida que foi moída em um moinho de facas (Micron Powder System Cl, Batam) para obter um material granulado.

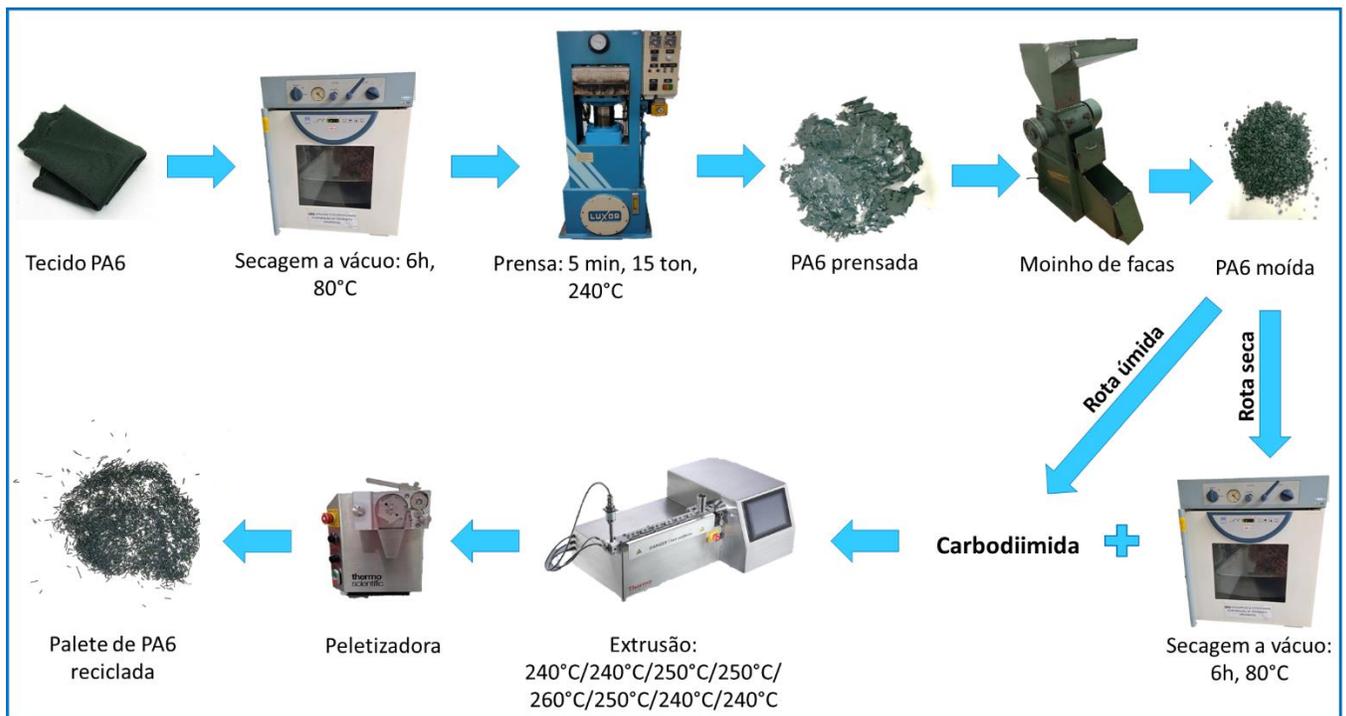


Figura 4.1 Processos de reciclagem do resíduo têxtil a base de PA6.

Na rota seca, o material granulado foi seco à 80°C por 6h a vácuo na estufa (MMM, VACUCCEL), e a CDI incorporada em diferentes proporções (0%, 1%, 3%, 5% e 7% m/m), as quais estão identificadas na Tabela 4.1. Em seguida, foram processados em uma extrusora dupla rosca corrotacional interpenetrante com alimentador volumétrico lateral, 8 zonas de aquecimento e perfil de rosca descrito na Figura 4.3 (Process 11, Thermo Fischer). Foi utilizado perfil de temperatura: 240°C/240°C/250°C/250°C/260°C/250°C/240°C/240°C rotação de 60 rpm. Após o

processamento na extrusora, o polímero foi transformado em pellet com o auxílio de uma pelletizadora (Varicut Pelletizer 11 MM, Thermo Fischer). Já na rota úmida, o material granulado é incorporado a CDI sem passar pelo processo de secagem e o restante do processamento foi igual ao da rota seca.

Tabela 4.1 Formulações utilizadas no processo de reciclagem do tecido de PA6.

% Tecido PA6 (m/m)	%CDI (m/m)	Material	Rota	Nomenclatura
100	0	Tecido PA6	-	Descarte
100	0	Material granulado	-	Moída
100	0	<i>Pellet</i> reciclado	Seca	Seca 0%
99	1	<i>Pellet</i> reciclado	Seca	Seca 1%
97	3	<i>Pellet</i> reciclado	Seca	Seca 3%
95	5	<i>Pellet</i> reciclado	Seca	Seca 5%
93	7	<i>Pellet</i> reciclado	Seca	Seca 7%
100	0	<i>Pellet</i> reciclado	Úmida	Úmida 0%
99	1	<i>Pellet</i> reciclado	Úmida	Úmida 1%
97	3	<i>Pellet</i> reciclado	Úmida	Úmida 3%
95	5	<i>Pellet</i> reciclado	Úmida	Úmida 5%
93	7	<i>Pellet</i> reciclado	Úmida	Úmida 7%

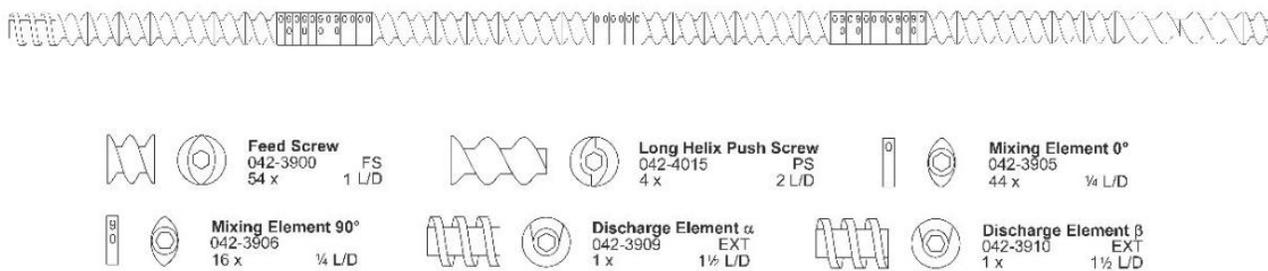


Figura 4.2 Perfil de rosca utilizado no processamento do tecido a base de PA6.

4.2.2 Teor de umidade

O teor de umidade foi determinado com o intuito de estipular a quantidade da mesma no tecido a base de PA6 seca e úmida antes de passar pelo processo de extrusão. Para isso, foi pesado cerca de 3,0 g de PA6 moída úmida e seca e as análises foram feitas em um determinador de umidade (ID200, Marte) em três ciclos, sendo o primeiro com duração de 10 minutos, partindo de 23°C e finalizando em 60°C; o segundo com duração de 10 minutos, partindo de 60°C e finalizando em 110°C; e o último com duração de 20 minutos, partindo de 110°C e finalizando em 125°C.

4.2.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA (209 F3, NETSCH) foram feitas com o objetivo de observar os efeitos da umidade e da CDI na estabilidade térmica da PA6. As análises foram feitas em duplicatas com as amostras previamente secas à 80°C por 6h a vácuo em uma estufa (MMM, VACUCCEL). Durante os ensaios, as amostras foram submetidas a atmosfera oxidativa numa faixa de temperatura de 40°C a 700°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.2.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um DSC de fluxo de potência (200 F3, NETSCH), com o intuito de observar os efeitos da umidade e da CDI na estrutura cristalina e nas transições térmicas das PA6 recicladas. As análises foram feitas em duplicatas com as amostras previamente secas à 80°C por 6h a vácuo em uma estufa (MMM, VACUCEL) sob atmosfera inerte. Durante os ensaios, as amostras foram submetidas a um aquecimento de 20°C a 300°C a uma taxa de 10°C/min, seguida de um resfriamento até 20°C a uma taxa de 20°C/min e novamente um aquecimento até 300°C a uma taxa de 10°C/min. Para calcular a cristalinidade utilizou-se a Equação 4.1.

$$x_C = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Sendo x_C o grau de cristalinidade, ΔH_m a entalpia do evento de fusão da amostra obtida pela integração da superfície da curva de DSC e ΔH_0 a entalpia do evento de fusão da PA6 perfeitamente cristalizada (241 kJ.g⁻¹) (FORNES; PAUL, 2003; VERONEZE; ONOUE; CRUZ, 2022).

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

As análises de FTIR (Nicolet 6700, Thermo) foram realizadas com o intuito de identificar quimicamente os produtos de degradação gerados durante o processo de reciclagem. As análises foram feitas com as amostras em formato de filme e utilizando a Reflectância Total Atenuada (FTIR-ATR). Nos ensaios de FTIR-ATR foram feitos 64 *scans* com resolução de 4 cm⁻¹ e na faixa de 400 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

4.2.1 Determinação da Massa Molar Viscosimétrica Média

A determinação das massas molares viscosimétricas médias foi realizada a partir da determinação da viscosidade intrínseca das soluções feitas da dissolução do polímero em *m*-cresol utilizando o procedimento descrito na ASTM D2857-16.

Para o preparo das soluções, primeiro pesou-se a massa de PA6 previamente seca. Em seguida, a PA6 foi transferida para um balão volumétrico de 10 mL, adicionou-se *m*-cresol e colocou em agitação magnética a 100°C por 1 hora. Foram feitas soluções de todas as amostras utilizando 0,03 g; 0,05 g e 0,07 g de PA6. Cada concentração foi feita em duplicata.

Após 1 hora de agitação e aquecimento, a PA6 foi completamente solubilizada. Por fim, foram medidas as viscosidades de todas as soluções à 25°C utilizando um micro viscosímetro automático (AMVn, Anton Paar).

Para calcular a massa molar viscosimétrica média, primeiro foi necessário calcular a viscosidade relativa, como mostrado na Equação 4.2 (Neira-Velázquez et al., 2013; ASTM D2857-16).

$$\eta_{\text{rel}} = \frac{t_{\text{PA6}}}{t_{m\text{-cresol}}} \quad \text{Equação 4.2}$$

Sendo η_{rel} a viscosidade relativa, t_{PA6} o tempo de eluição na solução de PA6 e *m*-cresol e $t_{m\text{-cresol}}$ é o tempo de eluição no *m*-cresol puro. A partir do cálculo da viscosidade relativa, calculou-se a viscosidade inerente, como mostrado na Equação 4.3.

$$\eta_{\text{iner}} = \frac{\ln \eta_{\text{rel}}}{c} \quad \text{Equação 4.3}$$

Onde η_{iner} é a viscosidade inerente e C é a concentração da solução em g.L^{-1} . Em seguida construiu-se um gráfico de viscosidade inerente por concentração do polímero e determinou-se a viscosidade intrínseca por meio da intercepção da reta no eixo das ordenadas, seguindo o método de Kraemer, conforme mostra a Figura 4.3 (NEIRA-VELÁZQUEZ et al., 2013). Por fim, foi calculado a massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) por meio da Equação de Mark-Houwink-Sakurada (Equação 4.4).

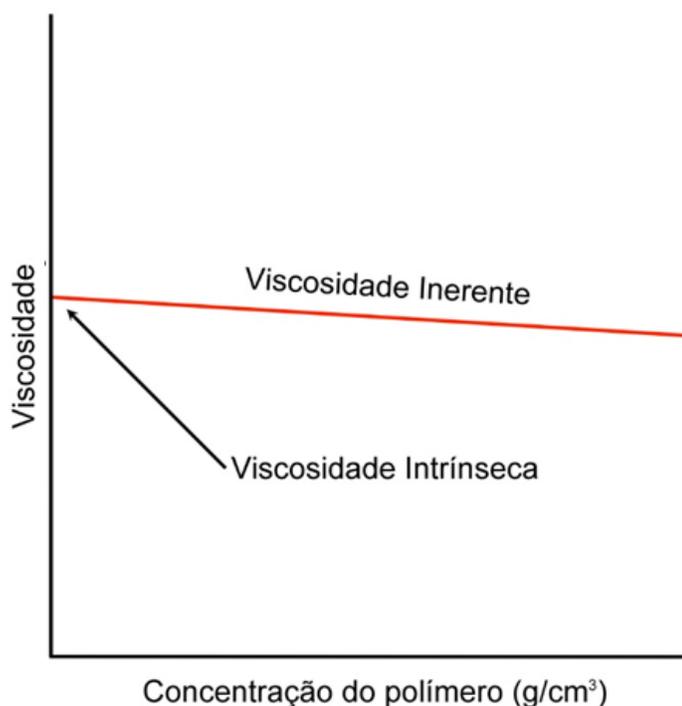


Figura 4.3 Gráfico de viscosidade inerente por concentração da solução polimérica. Imagem modificada de (ASTM D2857-16).

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad \text{Equação 4.4}$$

Sendo $[\eta]$ a viscosidade intrínseca, \overline{M}_v a massa molar viscosimétrica média, K e α constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura, cujos valores são, respectivamente $32 \times 10^4 \text{ dL.g}^{-1}$ e 0,62 para medidas de viscosidade do sistema PA6/m-cresol a 25°C (NEIRA-VELÁZQUEZ et al., 2013).

4.2.2 Reometria de Placas Paralelas

Os ensaios de reometria foram feitos em um reômetro de placas paralelas (MC 302, Anton Paar) com diâmetro de placas de 25 mm, distância entre placas de 1 mm e sob atmosfera inerte de nitrogênio. As amostras foram previamente secas à 80°C por 6h a vácuo em uma estufa (MMM, VACUCEL), antes do ensaio.

Nas reologias em regime oscilatório foram realizadas varreduras de amplitude, frequência e tempo. As análises de varredura de amplitude foram feitas com o intuito de determinar a região de viscoelasticidade linear e as condições utilizadas durante os ensaios foram: 240°C , 1 rad.s^{-1} e com a deformação variando entre 0,01% a 100%. Já os ensaios referentes à varredura de tempo foram realizados com o intuito de verificar a presença de reações de polimerização dentro do reômetro e inferir sobre a possibilidade de degradação. As condições utilizadas foram: 240°C , 1 Hz, deformação de 3% e 60 minutos (1 ponto por minuto). As análises feitas por meio da varredura de frequência tiveram o intuito de verificar a influência da CDI e da umidade na viscosidade complexa para inferir sobre alterações na massa molar. Os ensaios foram realizados à 240°C , com deformação de 3% e com frequência variando entre 0,01 rad/s e 500 rad/s.

Além disso, utilizou-se as análises de reologia em regime oscilatório por varredura de frequência para fazer uma proporção entre as viscosidades complexas (viscosidade na taxa de cisalhamento zero). Para isso, utilizou-se a relação entre a viscosidade de cisalhamento estacionário em função da curva de taxa de cisalhamento $\eta(\dot{\gamma})$ e a viscosidade complexa em função da curva de frequência $\eta(\dot{\omega})$, aplicando-se a relação Cox-Merz descrita na Equação 4.5 (FREITAS; CHINELLATO; CRUZ, 2021; LAUN et al., 2014).

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta(\dot{\omega})| \text{ Equação 4.5}$$

Utilizando a relação de Cox-Merz foi possível correlacionar os resultados obtidos de viscosidade complexa com a viscosidade na taxa de cisalhamento zero e, por meio dessa relação, é possível determinar a razão entre a massa molar de uma amostra (M1) e da amostra processada sem CDI (M2), como mostra a equação 4.6, na qual a é uma constante equivalente a 3,4; η_1 é a viscosidade complexa de uma amostra que se deseja saber a proporção de massa molar e η_2 é a viscosidade complexa da amostra reciclada sem CDI (FREITAS; CHINELLATO; CRUZ, 2021; LAUN et al., 2014).

$$\frac{M1}{M2} = a \sqrt{\frac{\eta_1}{\eta_2}} \text{ Equação 4.6}$$

As reologias realizadas em regime permanente tiveram como objetivo observar os efeitos da CDI e da umidade no comportamento reológico da PA6 para inferir sobre distribuição de massa molar. Os ensaios foram realizados à 240°C, com deformação de 3% e taxa de cisalhamento entre 0,01 s⁻¹ e 100 s⁻¹.

Por fim, as reometrias referentes à cristalização induzida por fluxo foram feitas com o intuito de observar os efeitos da CDI e da umidade na cinética de nucleação e cristalização não quiescente. Os ensaios foram realizados entre 240°C e 185°C.

4.2.3 Difração de Raios X

Os ensaios de difração de Raios X (DRX) foram realizados com o intuito de observar os efeitos da umidade e da CDI na estrutura cristalina e na cristalinidade da PA6. As análises foram realizadas em um difratômetro (D2-204967, Bruker) com foco do tipo normal de Cu, saída máxima de 2kW e goniômetro vertical com varredura de 185 mm. Durante as análises foi varrido o intervalo entre 4° e 120° em modo contínuo de 1°/min. Para determinar os índices de cristalinidade (IC) foram separados os picos cristalinos e o halo amorfo por meio da função Gaussiana (BARBOSA et al., 2023), apresentada na Equação 4.6.

$$F(x_i) = \sum_{n=1}^n A_n G(x_n, w_n, x_i) + B(x_i) \quad \text{Equação 4.6}$$

Sendo n o número de picos Gaussianos, A_n a área do pico $G(x_n, w_n, x_i)$, o qual é a função Gaussiana e $B(x_i)$ é o plano de fundo em x_i . O termo $G(x_n, w_n, x_i)$ pode ser expresso como apresentado na Equação 4.7 (BARBOSA et al., 2023).

$$G(x_n, w_n, x_i) = e^{-(x-n_n)^2/w_n} \quad \text{Equação 4.7}$$

Onde x_n é a posição do pico e w_n é o valor relacionado à largura total na metade do máximo do enésimo pico (BARBOSA et al., 2023). Por fim, o IC foi calculado seguindo a Equação 4.8.

$$IC = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad \text{Equação 4.8}$$

Sendo A_c a área dos picos cristalinos e A_a a área do halo amorfo (BARBOSA et al., 2023).

4.2.4 Ensaio Mecânico

Os ensaios mecânicos foram feitos com o intuito de observar a influência da CDI e da umidade nas propriedades mecânicas da PA6. Para a preparação dos corpos de prova, os materiais foram secos a 80°C por 6h à vácuo e prensadas a 230°C. Em seguida os filmes foram cortados, secos novamente a 80°C por 6h à vácuo e prensados novamente a 230°C. Corpos de prova foram preparados via estampagem baseados na norma ASTM D882-2012 para filmes finos. Foram realizados ensaios de tração em quintuplicata utilizando uma máquina universal de ensaios (5569, Instron), com velocidade de 10 mm.min⁻¹, célula de carga de 500N e a temperatura ambiente. A partir deste ensaio foram determinados o alongamento na ruptura, a tensão de escoamento, a tensão na ruptura e o módulo de Young.

5 Resultados e Discussões

Como mencionado anteriormente, a reciclagem do tecido a base de PA6 ocorreu por duas rotas distintas, sendo que uma passou pelo processo de secagem antes da extrusão e foi denominada rota seca e a outra não passou pelo processo de extrusão, sendo denominada de úmida. Além disso, foi determinado pela análise de teor de umidade que o material moído seco (utilizado na rota seca) possuía $1,23 \pm 0,11$ % de umidade, enquanto o material moído úmido (utilizado na rota úmida) possuía $2,37 \pm 0,09$ % de umidade. O material alvo utilizado para comparação é a PA6 da BASF, pois ela pode ser utilizada para a produção de tecidos. As nomenclaturas em relação ao polímero alvo é BASF para as que não passaram por nenhum processo e BASF Processada para aquelas em que o material alvo passou pelo processo de extrusão. As demais formulações e nomenclaturas utilizadas estão disponíveis na Tabela 4.1.

5.1 Avaliação do efeito da carbodiimida e da umidade na massa molar da Poliamida 6

A massa molar e a distribuição de massa molar são propriedades intrínsecas do polímero de extrema importância, visto que ditam diversas propriedades do material e também seu comportamento de fluxo (LU; MAYS, 2021).

Quando ocorre degradação, dependendo do mecanismo, pode ocorrer cisão de cadeias, diminuindo massa molar e alterando a sua distribuição (VENOOR et al., 2021). Como mencionado anteriormente, a poliamida 6 é um polímero de condensação que, na presença de altas temperaturas, cisalhamento e umidade sofre degradação por meio de hidrólise e, conseqüentemente, há diminuição de massa molar e alteração na distribuição de massa molar (SU; LIN; LIN, 2007a). Dessa

forma, a presença de água na PA6 durante o processo de extrusão pode aumentar a quantidade de reações de hidrólise, o que acarretaria numa diminuição da massa molar mais expressiva que na PA6 seca. Neste contexto, a utilização do CDI como agente anti-hidrólise e extensor de cadeia atuaria para facilitar o processo de reciclagem além de aumentar a utilidade do reciclado, contornado as dificuldades existentes devido a sua degradação.

Para avaliar os efeitos na massa molar e na distribuição de massa molar da CDI e da umidade durante o processo de extrusão da PA6 foram feitos diversos ensaios reológicos e de viscosidade intrínseca. A primeira análise reológica realizada foi a de regime oscilatório por varredura de amplitude, cujas curvas estão apresentadas no Anexo I, com o intuito de determinar a região de viscoelasticidade linear e definir a deformação que seria utilizada para os demais ensaios reológicos. Por meio deste, foi escolhido a deformação de 3% para todas as amostras.

Alterações estruturais em função do tempo foram analisadas por meio dos ensaios de reologia em regime oscilatório com varredura de tempo, os quais estão apresentados na Figura 5.1.

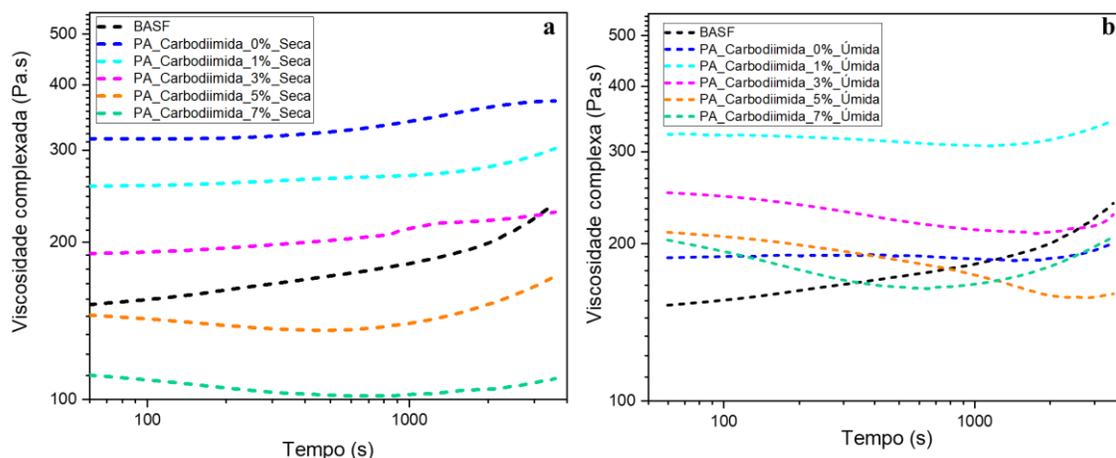


Figura 5.1 Viscosidade complexa em função do tempo para as amostras obtidas pela rota (a) seca, e (b) úmida.

Analisando os resultados apresentados na Figura 5.1, nota-se que, para ambos os tipos de amostras, em cerca de 1000 s há uma mudança de inclinação em todas as curvas, indicando que a partir desse tempo possivelmente ocorre reações de policondensação durante o ensaio. Sendo assim, para as outras reologias só foram consideradas os dados obtidos até 1000s. O mesmo efeito durante a reologia em regime oscilatório por varredura de frequência foi verificado no trabalho de Freitas, Chinellato e Cruz (2021), no qual foi observado o aumento da viscosidade do PET, que assim como a PA6 é um polímero de condensação, com o passar do tempo de análise devido às reações de pós-condensação dentro do reômetro.

O próximo passo foi a reologia em regime oscilatório por varredura de frequência, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.2. Estes ensaios tiveram como objetivo a obtenção de informações sobre a viscosidade complexa, propriedade reológica intimamente relacionada à estrutura do polímero. Dessa forma, pode-se relacionar com aspectos de massa molar, ramificações e alteração na distribuição de massa molar (CRUZ et al., 2008; MEZGER, 2019).

As curvas obtidas por meio dos ensaios de reologia em regime permanente também estão apresentadas na Figura 5.2. Por meio destas, foi possível obter informações sobre a pseudoplasticidade do material e relacioná-la com possíveis ramificações ou alterações na distribuição de massa molar (MEZGER, 2019).

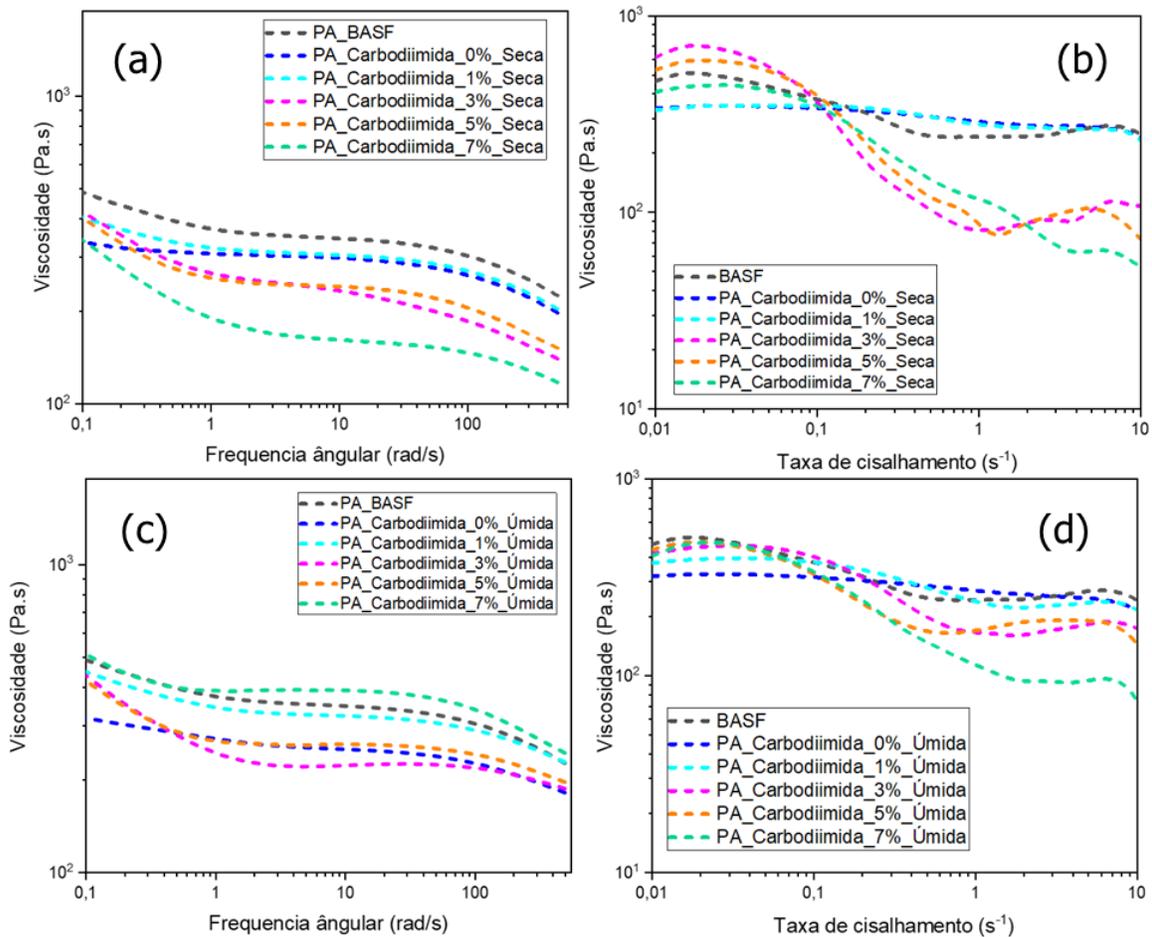


Figura 5.2 Viscosidade em função da frequência para as amostras obtidas pela rota (a) seca e (c) úmida e, viscosidade em função da taxa de cisalhamento obtida pela rota (b) seca e (d) úmida.

Analisando as curvas de reologia em regime oscilatório em varredura de frequência (Figura 5.2 - a, c) é possível notar que todas as amostras que possuem CDI, exceto a 7% seca, se aproximaram da viscosidade complexa da PA6 da BASF, indicando que a massa molar dessas amostras se aproximou consideravelmente da massa molar do material alvo. Contudo, as amostras contendo 7% de CDI úmidas e 1%, 3% e 5% seca foram as que mais se aproximaram da viscosidade complexa da PA6 da BASF.

Se analisarmos as curvas de reologia em regime permanente das amostras secas (Figura 5.2 – b, d), pode-se notar que em baixas taxas de cisalhamento há um aumento da viscosidade, indicando que a carbodiimida auxiliou no aumento de massa molar. Contudo nota-se que em altas taxas de cisalhamento há uma diminuição da viscosidade para as amostras secas com 3%, 5% e 7% para ambos os tipos de amostra (Figura 5.2 - b, d). Essa diminuição da viscosidade reflete no comportamento pseudoplástico das amostras, sugerindo que para esses teores de carbodiimida pode haver um aumento da quantidade de ramificação ou um alargamento da distribuição de massa molar, o que pode dificultar um novo processamento uma vez que pode tornar instável o processo de fiação (HUFENUS et al., 2020).

Na Tabela 5.1 estão apresentadas as viscosidades intrínsecas obtidas por meio dos ensaios de viscosimetria e relações entre as massas molares obtidas por meio delas. Essas relações estão demonstradas na Equação 4.5, a qual foi explicada e descrita anteriormente.

Tabela 5.1 Dados de viscosidades complexas (η) obtidas pelos ensaios de reometria em regime oscilatório por varredura de frequência para as amostras secas e úmidas, bem com uma proporção entre as elas.

AMOSTRA	Seca	Seca	Úmida	Úmida
	η (Pa.s)	$M/M_{0\%}$	η (Pa.s)	$M/M_{0\%}$
BASF	540,14	1,13	540,14	1,15
0% CDI	352,18	1	332,67	1
1% CDI	445,07	1,07	492,81	1,12
3% CDI	494,26	1,10	528,60	1,15
5% CDI	476,77	1,09	498,94	1,13
7% CDI	410,60	1,05	582,52	1,18

O que se pode notar pela Tabela 5.1 é que para as amostras secas há uma tendência de aumento da viscosidade complexa e de massa molar até 3% de CDI e, a partir de 5% de CDI há uma tendência de diminuição, sendo que a viscosidade complexa e conseqüentemente massa molar que mais se aproximou da amostra da BASF é a com 3% de CDI. Este resultado corresponde a um aumento de massa molar de 10% em relação a amostra processada sem CDI. Já para as amostras úmidas há uma tendência de aumento de viscosidade complexa com o aumento do teor de CDI, sendo a amostra com 7% de CDI apresentou uma viscosidade complexa mais alta que a da BASF, indicando que sua massa é maior que a da BASF. A amostra úmida com 7% de CDI apresentou um aumento de massa molar de 18% em relação à amostra processada úmida sem CDI. Esses resultados indicam que a CDI agiu impedindo a degradação e também agiu como extensor de cadeia em algumas amostras. Por meio desses resultados, principalmente os relacionados à proporção

de massas molares, pode-se notar indícios de que a CDI tem uma melhor atuação na presença de água. Na Figura 5.3 está representada uma proposta de um possível de mecanismo de reação entre a PA6 e a CDI.

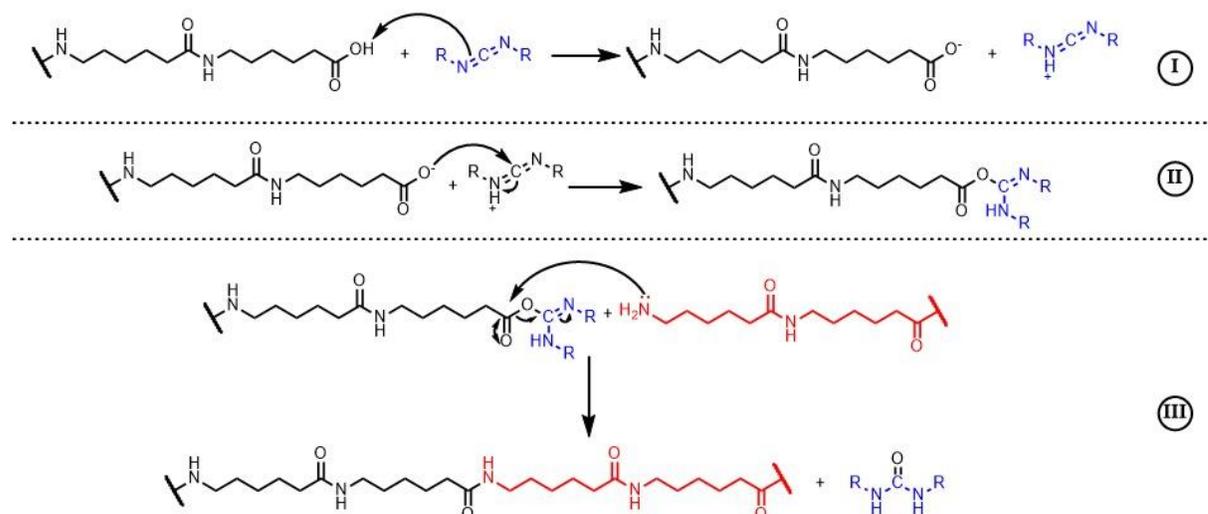


Figura 5.3 Proposta de um possível mecanismo de reação entre a CDI e a PA6

Segundo o mecanismo proposto na Figura 5.3, na primeira etapa da reação a CDI abstrai um hidrogênio do ácido carboxílico do final de cadeia da PA6, desprotonand-o, tornando-o mais nucleofílico e o carbono do grupo $-N=C=N-$ da CDI mais eletrofílico. Na segunda etapa, o O^- do ácido carboxílico desprotonado ataca o carbono do grupo $-N=C=N-$ formando uma ligação entre eles, que, por sua vez, é atacada por um final de cadeia amina de outra PA6 (terceira etapa), movimentando os elétrons presentes na $C=O$, levando ao aumento de cadeia com a concomitante liberação do grupo de saída na forma de derivado de ureia. Apesar do mecanismo de reação proposto não apresentar opções de ramificação, não se pode excluir essa hipótese, pois os ensaios de reologia indicam possíveis ramificações ou alargamento da distribuição de massa molar. Na Figura 5.4 está apresentado o mecanismo de reação da CDI com a água.

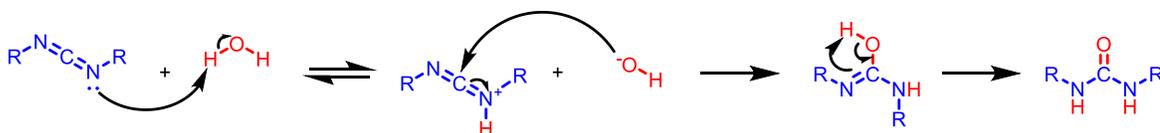


Figura 5.4 Mecanismo de reação da CDI com a água

A melhor atuação da CDI em ambiente úmido pode estar relacionada com uma competição entre a água e a CDI para reagir com a PA6 diminuindo a quantidade de hidrólises da PA6. Também pode estar relacionada com a CDI reagindo com a água e formando ureia, como mostrado na Figura 5.4, diminuindo, dessa forma, a quantidade de reações de hidrólise com a PA6. Por fim, também pode estar relacionada com a presença de água ajudar na desprotonação do ácido carboxílico e estabilização das cargas geradas, facilitando a extensão de cadeia.

Essa melhor atuação da CDI em meios que contém água e a ação como extensor de cadeia também foi verificada no trabalho de Freitas e colaboradores (2021). Neste trabalho foi realizada a extrusão de PET (que também é um polímero de condensação que sofre degradação por meio de hidrólise em situações de altas temperaturas, cisalhamento e na presença de água) sem passar pelo processo de secagem (úmido) e passando pelo processo de secagem (seco) antes da extrusão com adição de policarbodiimida em diferentes proporções. Os autores observaram um aumento de viscosidade complexa de 52% para as amostras secas e um aumento de 78% para as amostras úmidas, indicando que a policarbodiimida agiu como extensor de cadeia e que ela tem melhor eficiência em meios onde há a presença de água. Os autores atribuem a melhor eficácia da policarbodiimida à competição entre os sítios ativos dela ($C=N=C$) e a água para reagir com os finais de cadeia de ácido carboxílico presentes no PET.

Na Tabela 5.2 estão apresentados os dados de viscosidade intrínseca e de massa molar viscosimétrica média (\overline{M}_v) para todas as amostras. É importante ressaltar aqui que a \overline{M}_v está relacionada ao volume hidrodinâmico da cadeia polimérica por unidade de massa, ou seja, se o volume hidrodinâmico diminuir (BU et al., 2019), o resultado será uma \overline{M}_v menor.

Tabela 5.2 Viscosidade intrínseca e \overline{Mv} obtidas por meio de análises viscosimétricas.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dL/g)	Massa Molar Viscosimétrica Média (g/mol)
BASF	2,52 ± 0,28	47206 ± 8377
Seca 0%	2,75 ± 0,02	54093 ± 529
Seca 1%	2,52 ± 0,16	46933 ± 4782
Seca 3%	2,32 ± 0,04	42323 ± 1105
Seca 5%	2,29 ± 0,02	40195 ± 525
Seca 7%	2,10 ± 0,08	35136 ± 2072
Úmida 0%	2,40 ± 0,18	43539 ± 5153
Úmida 1%	2,31 ± 0,08	40752 ± 2160
Úmida 3%	2,55 ± 0,07	47783 ± 2131
Úmida 5%	2,15 ± 0,09	36312 ± 2495
Úmida 7%	2,86 ± 0,04	57512 ± 1228

Pela Tabela 5.2 é perceptível uma diminuição da viscosidade intrínseca e da \overline{Mv} com o aumento da quantidade de CDI incorporada antes da extrusão nas amostras secas, o que não está de acordo com o comportamento da viscosidade complexa observada nos ensaios de reologia no regime oscilatório por varredura de frequência. Contudo, essa análise é muito sensível e deve ser feita em regime muito diluído pra que não haja nenhuma interação entre as moléculas. No caso das

amostras provenientes do tecido de descarte pós industrial, mesmo que a PA6 esteja muito diluída, há a presença de moléculas menores como corantes, lubrificantes e aditivos, os quais não foram identificados, que podem estar alterando o resultado dessa análise.

No caso das amostras úmidas, pela Tabela 5.2, nota-se que nas amostras de 1% e 5% ocorre uma diminuição da \overline{M}_v , não estando de acordo com os dados de viscosidade intrínseca da reologia em regime oscilatório por varredura de frequência. Podendo também ter sofrido interferência de moléculas menores, como explicado anteriormente, resultando na não concordância dos dados.

5.2 Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na estrutura química da PA 6

Como mencionado anteriormente, a PA6 sofre reações de hidrólise ao ser submetida a altas temperaturas, cisalhamento (condições presentes no processo de extrusão) e presença de umidade (SU; LIN; LIN, 2007a; VENOOR et al., 2021). Durante o processo de hidrólise há quebra de cadeias, formando monômeros, oligômeros e cadeias poliméricas menores, aumentando, dessa forma, os finais de cadeia como o ácido carboxílico e as aminas (VENOOR et al., 2021), como mostrado na Figura 2.3. Por meio dos resultados apresentados nos espectros de FTIR da Figura 5.3 era esperado encontrar bandas que identificasse agrupamentos amina e ácidos carboxílicos ocasionados pelo processo de degradação. Porém, também eram esperados encontrar bandas características de grupamentos amida e de ligações C-C presentes na PA6, além das bandas características de agrupamentos imidas e anéis aromáticos presentes na CDI, a qual tem a sua estrutura representada na Figura 5.5. As bandas características desses agrupamentos descritos estão apresentadas na Tabela 5.3.

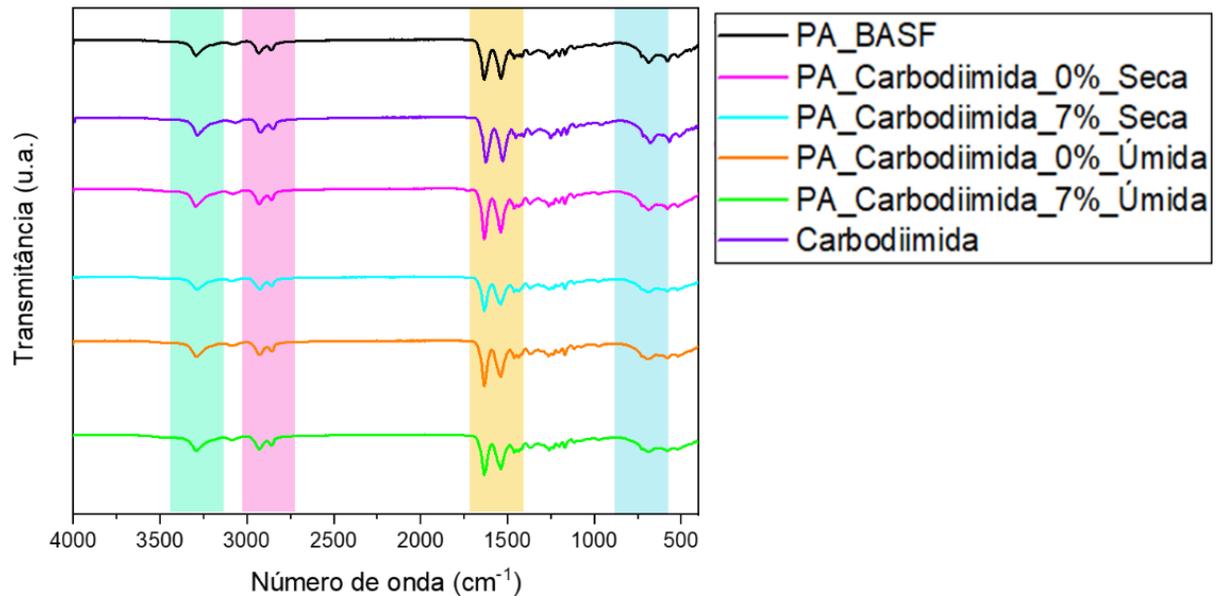


Figura 5.5 Espectros de FTIR-ATR para as amostras com 0% e 7% de CDI (secas e úmidas), a da BASF e a CDI.

Tabela 5.3 Relação entre os compostos com os grupos funcionais e seus respectivos números de ondas característicos do espectro de FTIR (NIRMALA et al., 2011; VENOOR et al., 2021).

Composto	Grupo funcional	Número de onda (cm⁻¹)
Poliamida 6 / Produtos de degradação / Carbodiimida	C-H (deformação angular)	600 - 1000
Carbodiimida	C=N (estiramento)	1640 - 1690
Carbodiimida	C≡C (estiramento)	1450 - 1600
Amida / Produtos de degradação	N-H (deformação angular)	1550 - 1640
Produtos de degradação	C-O-H (deformação angular)	1400 - 1600
Poliamida 6 / Produtos de degradação	C=O	1630 - 1690
Poliamida 6 / Produtos de degradação / Carbodiimida	C-H (estiramento simétrico / assimétrico)	2853 - 2962
Carbodiimida	Ar-H (estiramento)	3030
Amida / Produtos de degradação	N-H (estiramento)	3300 - 3500
Produtos de degradação	O-H (estiramento)	2400 - 3400

Comparando os espectros de FTIR apresentados na Figura 5.5 é possível notar que não houve alteração significativa entre os espectros do material alvo, do material inicial, da CDI e do material processado seco e úmido. Isso ocorre devido as bandas relacionadas aos grupos funcionais da CDI, da PA6 e dos produtos de degradação por meio de hidrólise se sobreporem, aparecendo nos mesmos números de onda. Dessa forma, não foi possível identificar mudanças químicas na estrutura da PA6 durante o processamento, nem a influência da umidade e da CDI.

5.3 Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na cristalinidade e na estrutura cristalina da PA 6

As poliamidas alifáticas, como a PA6, possuem uma grande capacidade de fazer ligações de hidrogênio, o que é responsável por muitas de suas características. Essas ligações de hidrogênio são maximizadas na fase cristalina e quase não existem na fase amorfa, contudo uma fração considerável dessas ligações permanecem inalterada mesmo no estado fundido (FORNES; PAUL, 2003). Essa maximização das ligações de hidrogênio na fase cristalina faz com que a PA6 adote duas estruturas cristalinas: a α e a γ (FORNES; PAUL, 2003; YAN et al., 2014).

A configuração α possui uma estrutura completamente estendida, resultando em cadeias orientadas de forma antiparalelas e, conseqüentemente, as amidas e as unidades de metileno encontram-se no mesmo plano com as ligações de hidrogênio entre as cadeias, formando pilhas de folhas conectadas por essas ligações e resultando num cristal monoclinico (FORNES; PAUL, 2003). Já a configuração γ possui uma estrutura 60° torcida em relação à configuração α , o que resulta em as amidas e as unidades de metileno situados em planos diferentes, resultando em um cristal similar a uma estrutura hexagonal, sendo chamado de pseudo hexagonal.

Além disso, a configuração α é mais estável e a γ é somente obtida em condições cinéticas específicas (FORNES; PAUL, 2003; YAN et al., 2014).

Vale ressaltar que a estrutura cristalina que a PA6 assumirá quando a cristalização ocorrer a partir do polímero fundido depende de diversos fatores, tais como condições térmicas, tensão aplicada, presença de umidade e aditivos (FORNES; PAUL, 2003).

Na Figura 5.6 estão apresentados os espectros obtidos por meio dos ensaios de DRX para as amostras secas (Figura 5.6 - a) e para as amostras úmidas (Figura 5.6 - b).

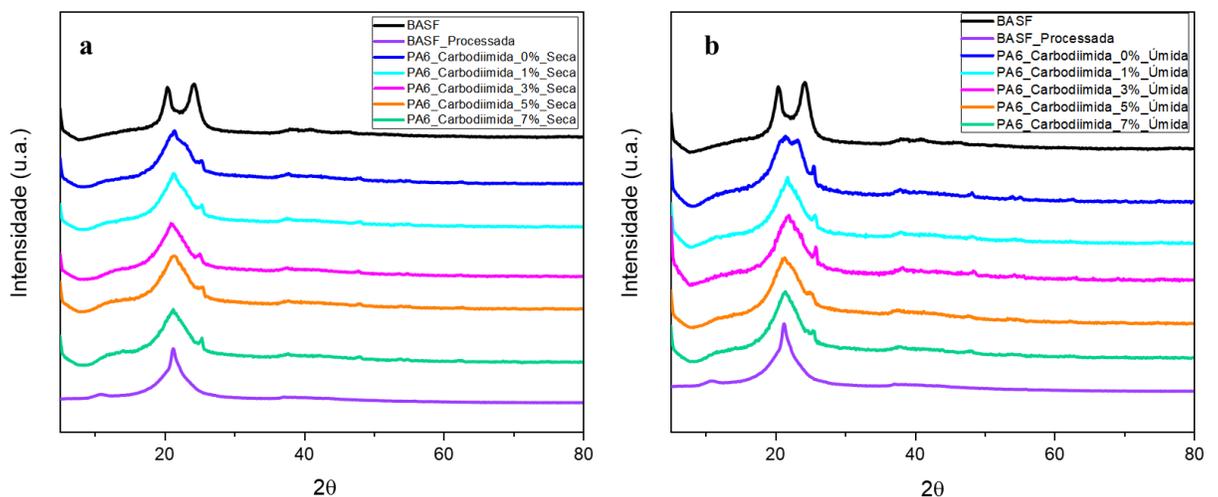


Figura 5.6 Espectros de DRX para (a) amostras secas e (b) amostras úmidas.

Por meio da Figura 5.6 é possível notar que a PA6 da BASF possui dois picos distintos, sendo o primeiro em cerca de 20° e o segundo em cerca de 24° , o que caracteriza a forma α . Já as amostras com CDI, tanto úmida quanto seca, apresentam um pico em cerca de 22° e um ombro em cerca de 25° e a amostra da BASF processada apresenta um pico em cerca de 22° , o que caracteriza, em ambos os casos, a forma γ (YAN et al., 2014; YEBRA-RODRÍGUEZ et al., 2009). Contudo,

as amostras com 0% de CDI apresentam uma mescla de ambas as formas, ou seja, houve uma conversão parcial da forma α para a γ , indicando que a CDI e o processo de reciclagem fizeram com que a PA6 alterasse a fase cristalina.

Na Figura 5.7 estão apresentadas as curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e na Tabela 5.4 estão os dados retirados destas curvas e os índices de cristalinidade obtido por meio do DRX.

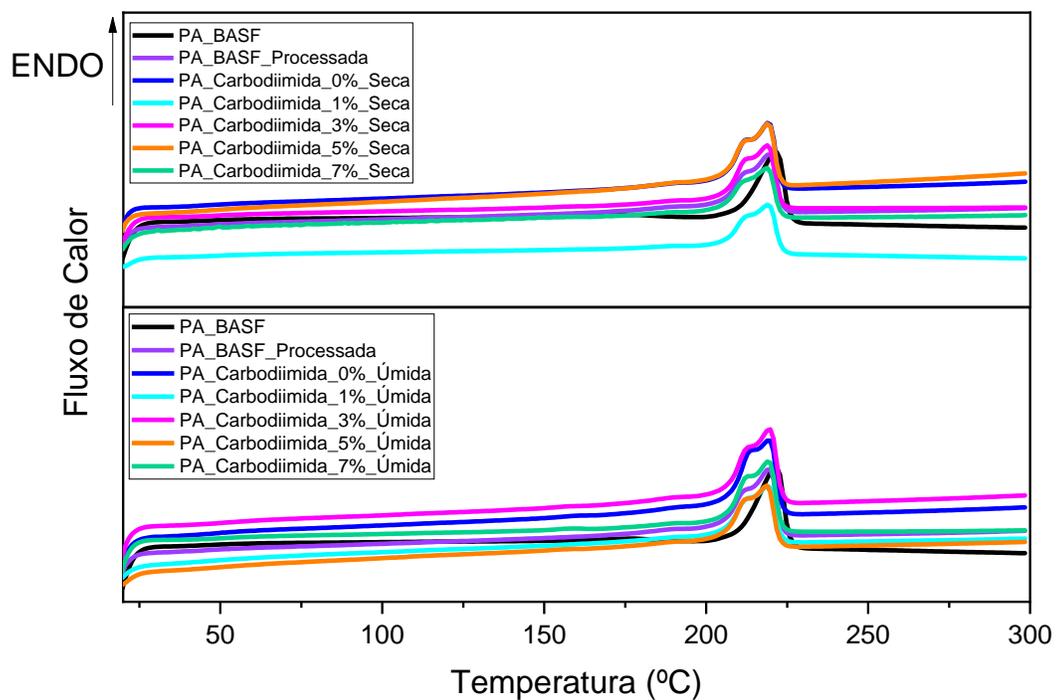


Figura 5.7 Curvas referentes ao segundo aquecimento dos ensaios de DSC para (a) amostras secas e (b) – amostras úmidas.

Tabela 5.4 Grau de cristalinidade para as amostras em estudo.

XC (°C) *

IC (%) **

BASF	23,63 ± 2,02	30
BASF Processada	21,66 ± 2,35	67
Seca 0%	22,42 ± 0,83	51
Seca 1%	20,51 ± 0,70	57
Seca 3%	26,75 ± 1,08	58
Seca 5%	24,06 ± 2,42	58
Seca 7%	25,58 ± 1,83	58
Úmida 0%	27,20 ± 1,22	55
Úmida 1%	23,36 ± 1,85	55
Úmida 3%	27,31 ± 1,32	53
Úmida 5%	25,51 ± 2,05	53
Úmida 7%	28,09 ± 1,24	59

* obtido por DSC, e ** obtido por Raio-X

Por meio da Figura 5.7 pode-se notar que as amostras que passaram pelo processo de extrusão apresentam um ombro no pico referente à fusão da PA6 em ambos os tipos de amostra, enquanto a amostra da BASF que não foi processada não apresenta. Isso relaciona-se com a fase cristalina em que a PA6 está. A configuração α não apresenta o ombro no pico referente ao evento de fusão no DSC, enquanto a configuração γ apresenta (FORNES; PAUL, 2003).

Por meio da Tabela 5.4 também é possível notar que para as amostras secas há uma tendência de aumento do índice de cristalinidade com o aumento do teor de CDI, sendo o comportamento oposto do esperado, uma vez que o aumento da massa molar (indicada pelas análises de reologia discutidas anteriormente) resulta em diminuição da cristalinidade. No caso das amostras úmidas, pela Tabela 5.4, é possível notar uma tendência de diminuição da cristalinidade entre a amostra com 0% e 3% de CDI, o que pode estar associado com o aumento da massa molar

indicada pelas análises de reologia e análises de viscosidade intrínseca. Já para as com 5% e 7% nota-se uma tendência de diminuição da cristalinidade.

5.4 Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade na cinética de nucleação e cristalização da Poliamida 6

Durante o processo de extrusão, o material é submetido ao um fluxo de cisalhamento, conseqüentemente o processo de cristalização é induzido pelo fluxo (cristalização não-quiescente). A cinética de cristalização pode ser alterada quando ocorre em regime quiescente e não quiescente. Por meio da reometria é possível obter informações referentes a cinética de nucleação não quiescente do material, uma vez que esta e o tempo de início de cristalização são inversamente proporcionais. Ou seja, quanto maior o tempo de início de nucleação, mais lenta é a cinética de nucleação do material (COPPOLA; GRIZZUTI; MAFFETTONE, 2001; FITARONI et al., 2020; VERONEZE; ONOUE; CRUZ, 2022; WANG; MA; LI, 2016). Os dados referentes a cristalização induzida por fluxo das amostras secas estão apresentados na Figura 5.8 e das amostras úmidas estão apresentados na Figura 5.9.

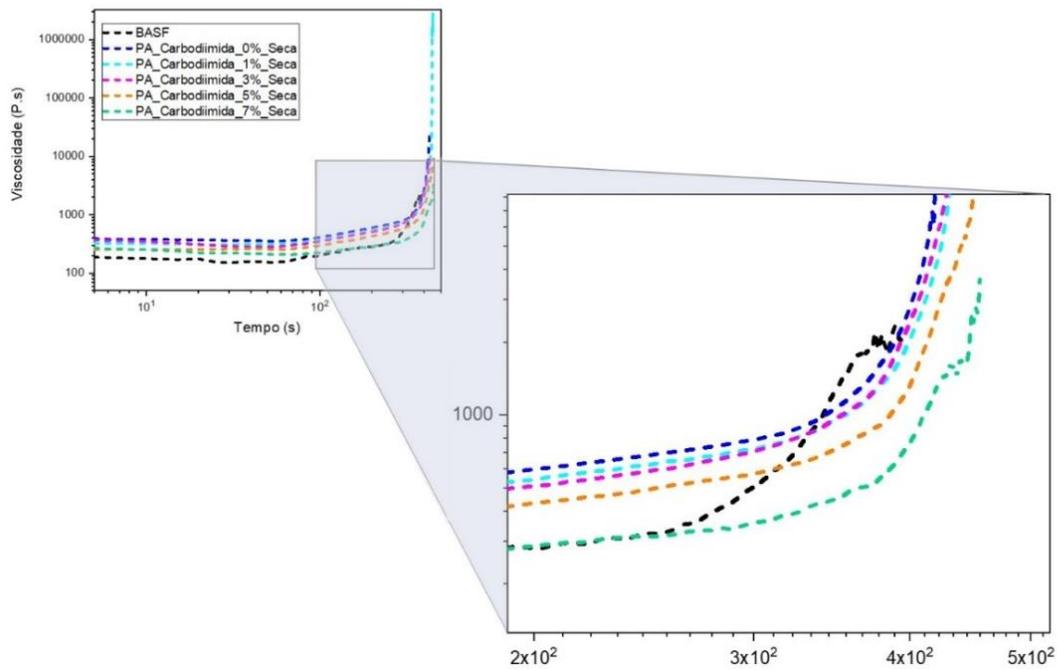


Figura 5.8 Propriedades reológicas de cristalização induzida por fluxo das amostras secas.

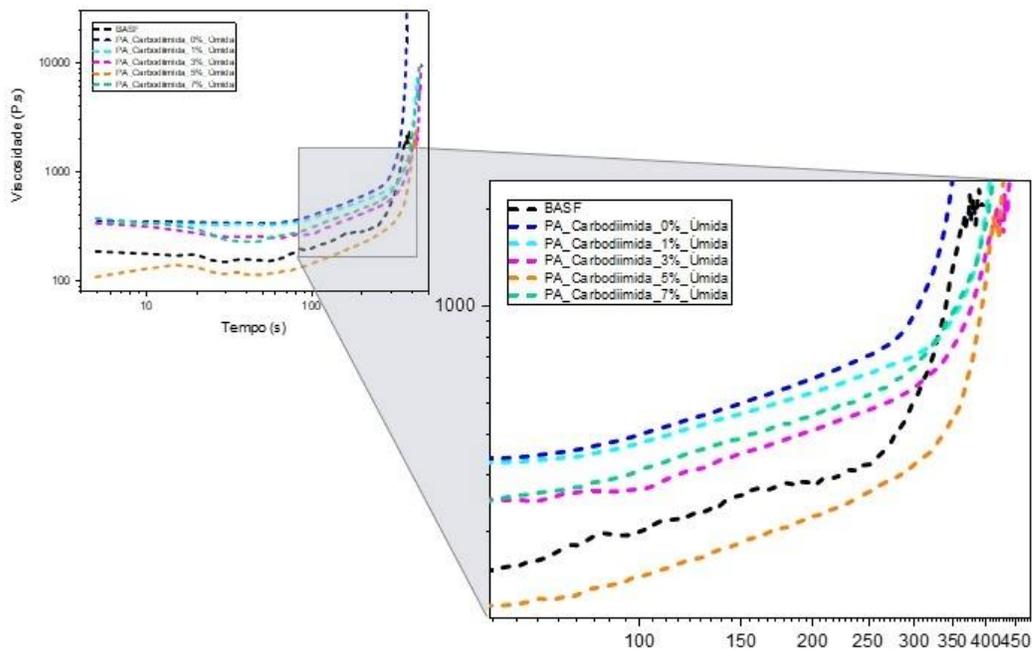


Figura 5.9 Propriedades reológicas de cristalização induzida por fluxo das amostras úmidas.

Analisando as curvas obtidas por meio dos ensaios de reologia de cristalização induzida por fluxo (Figuras 5.8 e 5.9) pode-se notar que a CDI aumenta o tempo de início de nucleação para ambos os tipos de amostras. Ou seja, a utilização de CDI dificulta a cinética de cristalização não quiescente da PA6, indicando que a adição de CDI diminui a mobilidade das cadeias poliméricas (FITARONI et al., 2020; VERONEZE; ONOUE; CRUZ, 2022; WANG; MA; LI, 2016). O mesmo tipo de comportamento foi observado no trabalho de Fitaroni e colaboradores (2020), no qual foram analisadas amostras de PP contaminadas com um coquetel preparado (10% de clorofórmio, 10% de tolueno, 1% de tetracosano e 1% de benzofenona dissolvido em 78% de n-heptano). Foi observado que a contaminação diminui o tempo de início de nucleação das amostras e, conseqüentemente, aumentou a velocidade da cinética de nucleação. Este comportamento foi atribuído aos contaminantes diminuírem a quantidade de emaranhamento entre as cadeias, aumentando a mobilidade delas dessa forma. Contudo, no caso das amostras de PA6 com CDI, a diminuição da mobilidade das cadeias pode ser relacionado com o aumento de massa molar (FITARONI et al., 2020; VERONEZE; ONOUE; CRUZ, 2022; WANG; MA; LI, 2016).

Na Figura 5.10 estão apresentadas as curvas referentes ao resfriamento dos ensaios de DSC e a Tabela 5.5 estão apresentados os dados do resfriamento dos ensaios de DSC.

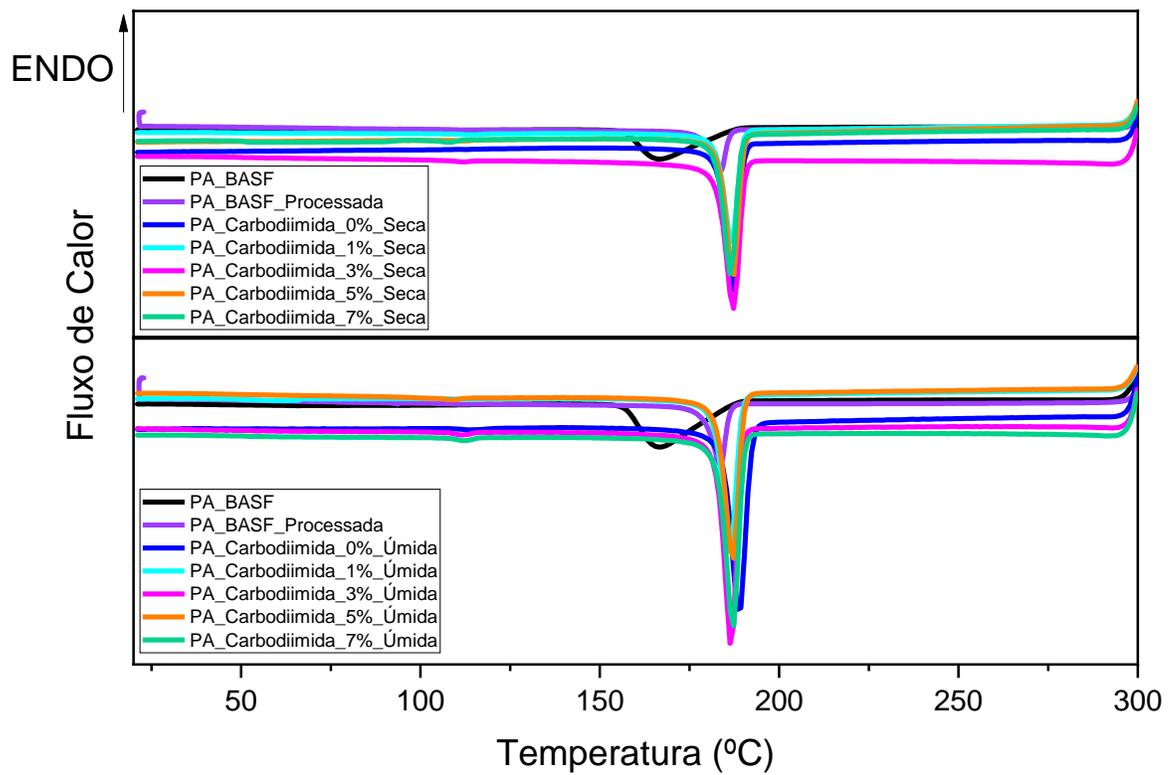


Figura 5.10 Curvas referentes ao resfriamento dos ensaios de DSC para (a) amostras secas, e (b) amostras úmidas.

Tabela 5.5 Temperatura de cristalização (°C) para as amostras em estudo.

DSC - Resfriamento	
	T_c (°C)
BASF	166,96 ± 0,50
BASF Processada	183,96 ± 0,29
Seca 0%	187,06 ± 0,15
Seca 1%	186,38 ± 0,01
Seca 3%	187,36 ± 0,04
Seca 5%	186,87 ± 0,51
Seca 7%	185,87 ± 0,51
Úmida 0%	188,37 ± 0,01
Úmida 1%	186,87 ± 0,48
Úmida 3%	186,87 ± 0,51
Úmida 5%	187,36 ± 0,01
Úmida 7%	186,86 ± 0,50

A T_c não está relacionada propriamente com o grau de cristalinidade, mas sim com a cinética de nucleação e cristalização do material (FORNES; PAUL, 2003), assim como a reologia de cristalização induzida por fluxo. É possível relacionar a T_c com a mobilidade das cadeias poliméricas, uma vez que menores valores de T_c indicam menor mobilidade e, conseqüentemente, uma cinética de cristalização mais lenta (FORNES; PAUL, 2003).

Por meio dos dados apresentados na Tabela 5.5 e pelos gráficos da Figura 5.10 referentes à T_c é possível notar uma tendência de diminuição dela com o aumento do teor de CDI tanto para as amostras secas, quanto para as úmidas. Isto indica que a CDI atrapalha a cinética de cristalização quiescente da PA6,

corroborando com os dados obtidos por meio da reologia de cristalização por fluxo induzido. Estes resultados podem ser um indicativo de que a CDI contribuiu para a manutenção e aumento da massa molar durante o processo de extrusão, uma vez que os resultados indicam que a CDI, tanto em condições quiescentes, quanto não quiescentes, atrapalha a cinética de nucleação da PA6.

5.5 Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade no comportamento térmico da PA6

A Figura 5.11 apresenta as curvas de porcentagem de massa pela temperatura referentes as análises termogravimétricas (TG) e as curvas referentes à primeira derivada da TG (DTG) das amostras secas e a Figura 5.12 das amostras úmidas.

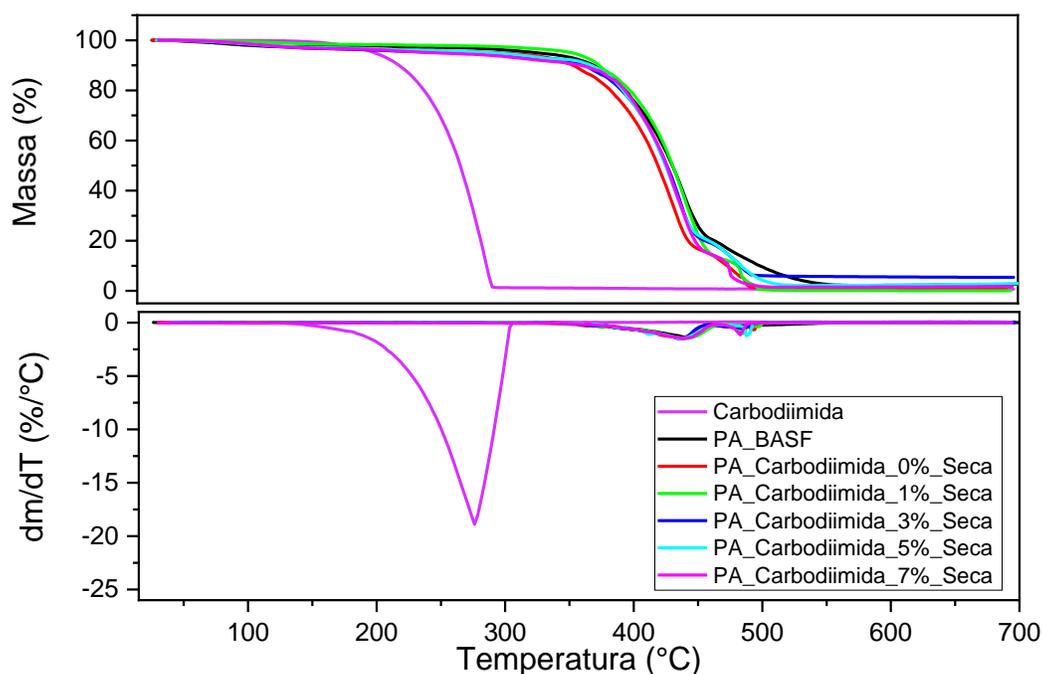


Figura 5.11 Curvas obtidas por meio das análises termogravimétricas das amostras secas

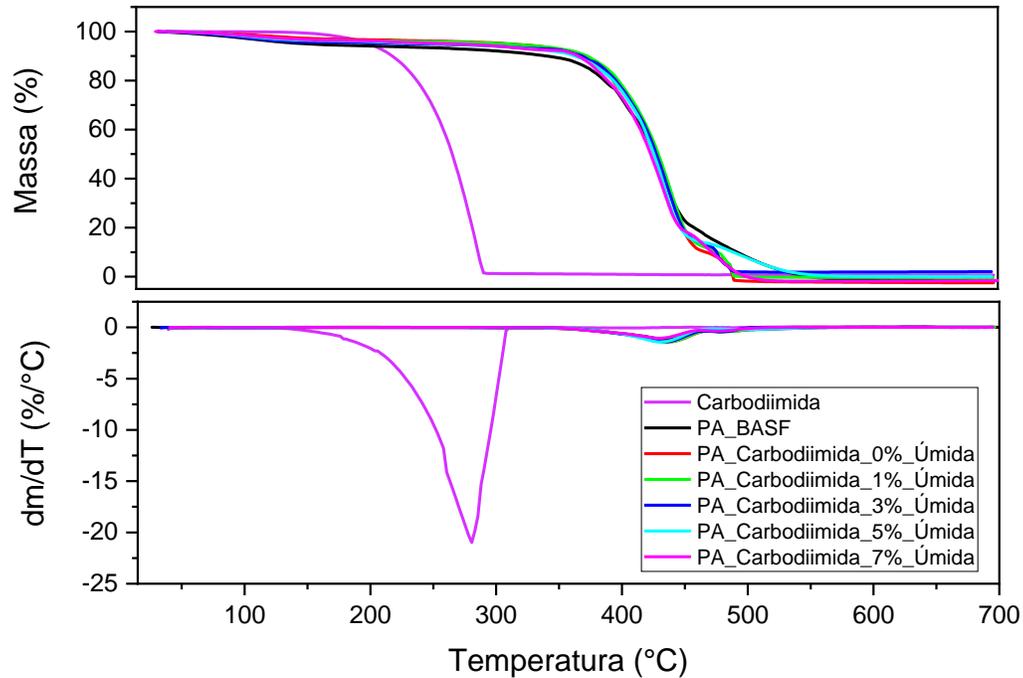


Figura 5.12 Curvas obtidas por meio das análises termogravimétricas das amostras úmidas.

Por meio das Figuras 5.11 e 5.12, especialmente as curvas referentes à DTG, pode-se notar que tanto as amostras secas quanto as úmidas apresentam um segundo evento de perda de massa que a PA6 da BASF não apresenta, estando relacionado com substâncias incorporadas no tecido mais estáveis que a PA6 e de composição desconhecida.

A Tabela 5.6 traz os dados referentes à T_{91} (temperatura em que há 9% de perda de massa), $T_{máx}$ (temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima) e ΔT (diferença entre a $T_{máx}$ e a T_{91}) (FITARONI et al., 2015) obtidas pelas análises de TGA para ambos os tipos de amostras.

Tabela 5.6 Dados obtidos por meio das análises de TGA: T_{91} - Temperatura de perda de 9% de massa. $T_{m\acute{a}x}$ - Temperatura em que a velocidade de perda de massa é máxima. ΔT – Diferença entre a $T_{m\acute{a}x}$ e a T_{91} .

	T_{91} (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)	ΔT (°C)
Carbodiimida	213,24 ± 1,68	278,39 ± 2,22	65,15 ± 0,53
BASF	358,97 ± 8,66	434,95 ± 2,17	76,88 ± 6,49
Seca 0%	374,15 ± 0,84	434,54 ± 3,76	60,39 ± 4,60
Seca 1%	380,38 ± 1,08	435,24 ± 1,95	54,86 ± 3,04
Seca 3%	383,85 ± 0,67	431,85 ± 1,23	48,00 ± 0,55
Seca 5%	366,04 ± 1,69	436,44 ± 0,91	70,40 ± 2,60
Seca 7%	356,93 ± 1,01	436,36 ± 1,75	79,43 ± 0,74
Úmida 0%	380,84 ± 2,11	437,99 ± 0,08	57,15 ± 2,19
Úmida 1%	368,90 ± 1,98	435,36 ± 2,26	66,46 ± 0,28
Úmida 3%	379,57 ± 0,98	433,45 ± 0,38	53,88 ± 0,59
Úmida 5%	373,59 ± 0,22	432,07 ± 3,29	58,70 ± 3,06
Úmida 7%	361,90 ± 0,85	430,97 ± 2,17	69,07 ± 1,32

Ao analisar as propriedades térmicas obtidas pelo TGA de todas as amostras (Figuras 5.11 e 5.12, Tabela 5.6) é possível notar que a T_{91} da carbodiimida é em torno de 213°C, enquanto a da poliamida 6 é em torno de 360°C, independente da rota pela qual foi processada. Além disso, para as amostras secas pode-se notar um aumento da T_{91} para as amostras com 1% e 3%, seguido de uma diminuição, enquanto que para as amostras úmidas há uma diminuição da T_{91} para a amostra de 1%, seguido de um aumento para a amostra de 3% e a partir da amostra de 5% há uma tendência de diminuição. Contudo, mesmo as amostras com carbodiimida que apresentaram a menor estabilidade térmica (T_{91}) possuem uma estabilidade térmica ligeiramente superior à do material alvo. Outro aspecto importante é a $T_{m\acute{a}x}$. A

carbodiimida apresentou a $T_{\text{máx}}$ por volta de 238°C , enquanto a PA6 apresentou por volta de 433°C e essa propriedade não sofreu alterações significativas com a adição de carbodiimida, nem com o processamento.

Também por meio da Tabela 5.6 é possível perceber que para as amostras secas há uma tendência de aumento da ΔT com a adição de CDI, indicando que a incorporação de CDI dificulta a saída de voláteis (FITARONI et al., 2015). Relacionando estes dados com os dados de cristalinidade apresentados na Tabela 5.4, pode-se notar que há uma tendência de aumento do IC com o aumento do teor de CDI. O aumento do IC sugere uma diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas (FORNES; PAUL, 2003), resultando numa maior dificuldade de liberação de voláteis.

No caso das amostras úmidas, é possível notar uma tendência de diminuição da ΔT até 3% de CDI, indicando que a saída de voláteis é facilitada e, olhando para o IC, também há uma diminuição, indicando que a CDI aumentou a fase amorfa e esta facilita a saída de voláteis. Contudo, nas amostras de 5% e 7% o comportamento é alterado, passando a ter uma tendência de aumento da ΔT com o aumento de teor de CDI, indicando que esta, em maiores quantidades, dificulta a saída de voláteis. No caso do IC, há um aumento, o que sugere menor mobilidade das cadeias, o que explicaria a dificuldade na saída de voláteis (FITARONI et al., 2015; FORNES; PAUL, 2003).

A PA6 da BASF apresentou a maior ΔT de todas as amostras e o menor IC. Contudo, ela é a única amostra com estrutura cristalina do tipo α , como mencionado anteriormente. Essa estrutura possui menor mobilidade de cadeia que a do tipo γ devido a maior quantidade de configurações trans nas ligações intermoleculares entre as cadeias (FORNES; PAUL, 2003). Dessa forma, apesar do menor IC, a amostra da BASF continua impedindo mais a saída de voláteis que as

outras amostras que possuem configuração (FORNES; PAUL, 2003; YAN et al., 2014).

5.6 Avaliação da influência da carbodiimida e da umidade nas propriedades mecânicas da Poliamida 6

Na Figura 5.13 e na Tabela 5.7 estão apresentadas as propriedades mecânicas do PA6 da BASF e da PA6 reciclada por ambas as rotas com 0% a 3% de CDI. Os testes mecânicos não foram realizados nas amostras com 5% e 7% de CDI devido à elevada presença de bolhas nos filmes que não foram possíveis serem retiradas.

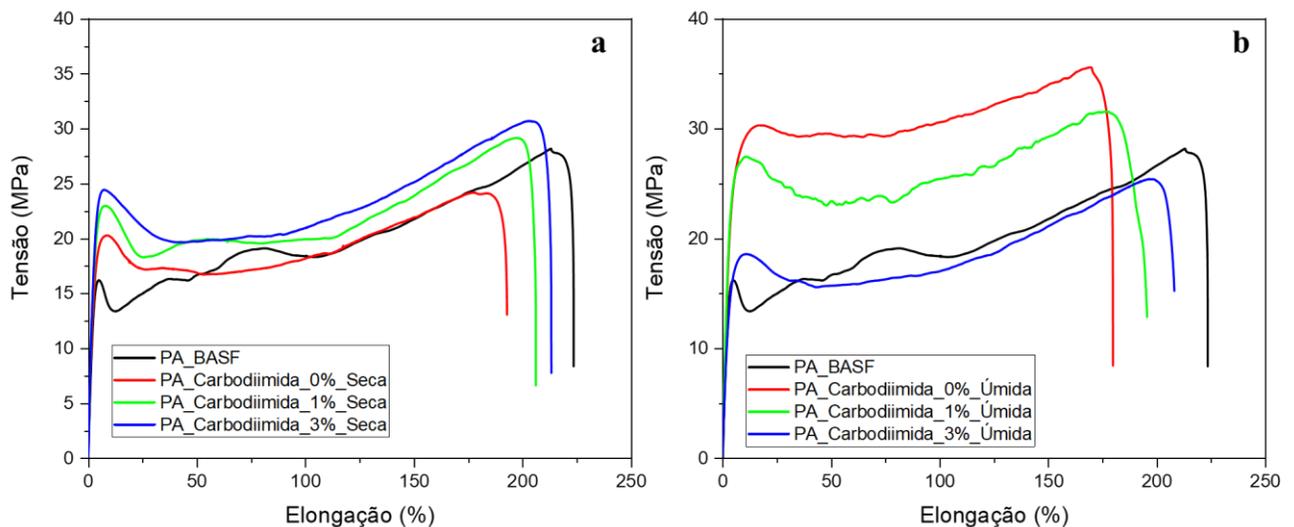


Figura 5.13 Curvas de tensão em função da deformação representativas referentes aos ensaios mecânicos para as (a) Amostras secas e (b) – Amostras úmidas.

Tabela 5.7 . Módulo de Young, alongamento na ruptura, tensão de escoamento e tensão na ruptura para as amostras em estudo.

	Módulo de Young (GPa)	Alongamento na ruptura (%)	Tensão de escoamento (MPa)	Tensão na ruptura (MPa)
BASF	7,71 ± 0,49	245,81 ± 31,87	21,23 ± 2,98	28,61 ± 0,75
Seca 0%	8,51 ± 0,63	157,77 ± 36,58	22,42 ± 1,18	25,21 ± 0,71
Seca 1%	8,41 ± 0,20	205,66 ± 3,20	23,25 ± 1,08	32,36 ± 1,25
Seca 3%	7,58 ± 0,62	227,90 ± 7,66	20,13 ± 1,08	33,04 ± 1,21
Úmida 0%	7,54 ± 1,22	169,87 ± 34,98	26,66 ± 1,90	33,74 ± 2,83
Úmida 1%	8,29 ± 0,81	226,87 ± 38,45	26,10 ± 1,42	31,55 ± 5,58
Úmida 3%	6,06 ± 0,46	224,55 ± 19,48	20,09 ± 1,05	32,02 ± 4,43

Por meio da Tabela 5.7 pode-se notar que há uma tendência de aumento no alongamento na ruptura com a adição de CDI, sendo que para as amostras úmidas o alongamento na ruptura com 0% de CDI é de 169% e aumentou para 224% com 3% de CDI. No caso das amostras secas o alongamento na ruptura com 0% de CDI é de 157% e passou para 227% com 3% de CDI, indicando que a carbodiimida faz com que o material se torne mais dúctil. Esta propriedade pode ser relacionada com as fases cristalográficas da PA6 obtida pelas análises de DRX, uma vez que a fase γ apresenta um comportamento mais dúctil que a fase α . No caso das amostras úmidas, o aumento do alongamento na ruptura também pode ser atribuído a diminuição da cristalinidade, uma vez que materiais menos cristalinos apresentam maior mobilidade de cadeia (YAN et al., 2014). Além disso, ambos os tipos de amostra, praticamente atingiram o alongamento na ruptura do material alvo com 3%

de CDI. Esse mesmo comportamento foi verificado por Yan e colaboradores (2014). Neste trabalho, um dos objetivos dos autores foi avaliar as propriedades mecânicas da PA6 com diversos tratamentos térmicos e, além disso, eles relacionaram com as propriedades cristalinas obtidas por DRX. Como resultado, foi observado que a PA6 se tornou menos dúctil e obteve rompimento mais característico de materiais frágeis conforme a fase cristalográfica era alterada de γ para α .

O aumento do alongamento na ruptura também pode ser atribuído ao aumento de massa molar e ao alargamento da distribuição de massa molar, os quais foram indicadas pelas análises de reologia e pela proposta de mecanismo de reação da PA6 com a CDI. Estes fenômenos relacionam-se devido ao aumento da massa molar e a presença de cadeias menores entre as cadeias maiores permite que ocorra um maior deslizamento entre as moléculas, aumentando o alongamento na ruptura (NUNES; MARTIN; JOHNSON, 1982) .

Por meio da Tabela 5.7 é possível perceber que para ambos os tipos de amostra há uma tendência de diminuição no módulo de Young e na tensão de escoamento com o aumento do teor de carbodiimida, podendo estarem relacionada com a mudança de fase cristalográfica de α para a γ , devido a fase γ apresentar menores módulos de Young e menores tensões de escoamento que a fase α (YAN et al., 2014).

A tensão na ruptura apresentou uma tendência de aumento com o aumento do teor de CDI para as amostras secas e ficou praticamente inalterada para as amostras úmidas. Contudo, ambos os tipos de amostras apresentaram tensão na ruptura superior à da BASF.

6 Conclusão

Neste trabalho, foi proposta uma nova estratégia para reciclar tecidos de Poliamida 6 por meio de duas rotas diferentes, sendo uma em que o material passou pelo processo de secagem antes da extrusão e foi denominada seca e outra em que o material não passou pelo processo de secagem antes da extrusão, sendo denominada úmida. Para contornar e remediar os processos de degradação da PA6 durante o processo de reciclagem foi utilizada a carbodiimida, a qual atua como agente extensor de cadeia e possui ação anti-hidrólise em diversas proporções. Para avaliar os efeitos da CDI e da umidade durante o processamento da PA6 foram realizadas reologias em regime oscilatório e em regime permanente, análises térmicas (DSC e TGA), DRX, cristalização induzida por fluxo, FTIR e ensaios mecânicos.

Foi observado que a adição de CDI e principalmente o processamento fizeram com que a PA6 mudasse de estrutura cristalina, passado de α para γ . Também pode-se notar uma tendência de diminuição da T_c , indicando que a CDI dificulta a cinética de cristalização quiescente. Além disso, também foi observado que a CDI dificulta a cinética de nucleação não quiescente. Ou seja, esses resultados mostraram que a incorporação de CDI diminuiu a mobilidade das cadeias poliméricas, o que pode estar relacionado com aumento de massa molar, alargamento da distribuição de massa molar, com a presença de ramificações, ou uma junção destes fatores.

As análises de reologia indicaram que para ambos os tipos de amostra houve um aumento da viscosidade complexa, o que indica um aumento da massa molar. Vale ressaltar que a amostra seca com 3% de CDI foi a que teve o melhor desempenho entre as amostras secas, obtendo um aumento de viscosidade de 10% em relação à sem CDI. Já entre as amostras úmidas, a 7% é a que teve a melhor performance de todas, tendo um aumento de 18% em relação a com 0% de CDI, ultrapassando a viscosidade da PA6 da BASF. Isto é um indicativo que a CDI possui

uma melhor eficácia em ambientes com água. Também foi observado que há um aumento da pseudoplasticidade da PA6 com o aumento da CDI, o qual foi mais acentuado nas amostras secas, indicando que possivelmente houve um alargamento da DMM ou formação de mais ramificações em teores maiores de CDI.

Em relação ao comportamento mecânica em tração, o resultado mais relevante foi o ganho de alongamento da ruptura propiciado pela adição da CDI, indicando que a sua incorporação resultou numa tendência de aumento da ductibilidade da PA6, o que pode estar relacionado com a mudança de fase cristalina, uma vez que a fase γ é mais dúctil que a α , e/ou com o aumento de massa molar uma vez que este fenômeno gera maior emaranhamento entre as moléculas. É interessante ressaltar que no caso das amostras secas houve um ganho de cerca de 70% no alongamento na ruptura e nas amostras úmidas houve um ganho de cerca de 55%. Contudo, é importante lembrar que pelos dados de reologia e de viscosidade intrínseca a melhor condição das amostras úmidas foi a de 7% e esta não foi testada em relação às propriedades mecânicas, podendo apresentar maior alongamentos na ruptura que a de 3%.

Em suma, neste projeto foi possível atribuir perspectivas importantes e interessantes uma vez que conseguiu-se reciclar tecidos a base de PA6 de resíduo pós-industrial recuperando as propriedades mecânicas e físico-químicas do material, tendo o material reciclado propriedades físico-químicas e mecânicas semelhantes à de um *grade* de PA6 comercial utilizada para a produção de tecido. Os resultados obtidos mostraram que é possível eliminar um processo de secagem da PA6 no processo de reciclagem, sendo que a amostra que chegou às propriedades mais próximas do material alvo foi a úmida (que não passou pelo processo de secagem antes da extrusão) com 7% de CDI. Por fim, os resultados também demonstraram que a CDI possui maior eficiência em ambientes com a presença de água, sendo esta importante para o seu funcionamento.

7 Referências Bibliográficas

ANTON, A.; BAIRD, B. R. Polyamides, Fibers. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, 2001.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE FIBRAS ARTIFICIAIS E SINTÉTICAS (ABRAFAS). **Estatística Anuais**. Disponível em: <<https://www.abrafas.org.br/estatisticas-anuais>>. Acesso em: 24 set. 2023.

BARBOSA, M. L. et al. Evaluation the Potential of Onion/Laponite Composites Films for Sustainable Food Packaging with Enhanced UV Protection and Antioxidant Capacity. **Molecules**, v. 28, n. 19, 1 out. 2023.

BU, D. et al. Elucidation of the relationship between intrinsic viscosity and molecular weight of cellulose dissolved in tetra-n-butyl ammonium hydroxide/dimethyl sulfoxide. **Polymers**, v. 11, n. 10, 1 out. 2019.

BUCCELLA, M. et al. Chain extension behavior and thermo-mechanical properties of polyamide 6 chemically modified with 1,1'-carbonyl-bis-caprolactam. **Polymer Engineering and Science**, v. 54, n. 1, p. 158–165, jan. 2014.

CHEN, A. L. et al. Well-defined polyamide synthesis from diisocyanates and diacids involving hindered carbodiimide intermediates. **Macromolecules**, v. 44, n. 1, p. 46–59, 11 jan. 2011.

COPPOLA, S.; GRIZZUTI, N.; MAFFETTONE, P. L. Microrheological modeling of flow-induced crystallization. **Macromolecules**, v. 34, n. 14, p. 5030–5036, 3 jul. 2001.

CRUZ, S. A. et al. Avaliação das propriedades reológicas de blendas de PEAD virgem/PEAD reciclado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 144–151, 2008.

Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008. Jornal Oficial da União Europeia, 2008.

DO AMARAL, M. C. et al. Industrial textile recycling and reuse in Brazil: Case study and considerations concerning the circular economy. **Gestao e Producao**, v. 25, n. 3, p. 431–443, 2018.

DONG, W.; GIJSMAN, P. Influence of temperature on the thermo-oxidative degradation of polyamide 6 films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 6, p. 1054–1062, jun. 2010.

FITARONI, L. B. et al. Thermal stability of polypropylene-montmorillonite clay nanocomposites: Limitation of the thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability**, v. 111, p. 102–108, 2015.

FITARONI, L. B. et al. Reprocessing and Solid State Polymerization on Contaminated Post-consumer PET: Thermal and Crystallization Behavior. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 1, p. 91–99, 1 jan. 2020.

FORNES, T. D.; PAUL, D. R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites. **Polymer**, v. 44, n. 14, p. 3945–3961, 13 jun. 2003.

FREITAS, F. L. S.; CHINELLATO, A. C.; CRUZ, S. A. Molar Mass Alteration During Post-Consumer PET Recycling Using Polycarbodiimide-Based Additive. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 29, n. 3, p. 734–744, 1 mar. 2021.

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

HORVAT, N.; NG, F. T. T. **Tertiary polymer recycling: study of polyethylene thermolysis as a first step to synthetic diesel fuel**. Ontario: [s.n.].

HU, H. et al. Rapid Hydrolysis of Waste and Scrap PA6 Textiles to ϵ -Caprolactam. **ACS Applied Polymer Materials**, 2022.

HUFENUS, R. et al. **Melt-spun fibers for textile applications**. MaterialsMDPI AG, , 1 out. 2020.

IGNATYEV, I. A.; THIELEMANS, W.; VANDER BEKE, B. **Recycling of polymers: A review**. ChemSusChemWiley-VCH Verlag, , 2014.

JABBARI, M. et al. Introducing all-polyamide composite coated fabrics: A method to produce fully recyclable single-polymer composite coated fabrics. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 7, p. 1–9, 2016.

KIRSTEIN, M. et al. Monomer Recycling and Repolymerization of Post-Consumer Polyester Textiles. **Chemie-Ingenieur-Technik**, v. 95, n. 8, p. 1290–1296, 1 ago. 2023.

- KUNCHIMON, S. Z. et al. Polyamide 6 and thermoplastic polyurethane recycled hybrid Fibres via twin-screw melt extrusion. **Journal of Polymer Research**, v. 26, n. 7, 2019.
- KUNISHIMA, T. et al. Reactive extrusion mechanism, mechanical and tribological behavior of fiber reinforced polyamide 66 with added carbodiimide. **Materials and Design**, v. 188, p. 108447, 2020.
- LAUN, M. et al. Guidelines for checking performance and verifying accuracy of rotational rheometers: Viscosity measurements in steady and oscillatory shear (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 86, n. 12, p. 1945–1968, 1 dez. 2014.
- LU, C. et al. Chemical modification of polyamide-6 by chain extension with 2,2'-bis(2-oxazoline). **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 45, n. 15, p. 1976–1982, 1 ago. 2007.
- LU, W.; MAYS, J. Characterization of long-chain branching in polymers. Em: **Molecular Characterization of Polymers: A Fundamental Guide**. [s.l.] Elsevier, 2021. p. 281–304.
- LV, F. et al. Recycling of waste nylon 6/spandex blended fabrics by melt processing. **Composites Part B: Engineering**, v. 77, p. 232–237, 2015.
- MARGOLIS; JAMES M. **Engineering Plastics Handbook**. Montreal: McGraw-Hill Companies Inc., 2006.
- MEZGER, T. G. **Applied Rheology**. 6. ed. Austria: Anton Paar GmbH, 2019. v. 1
- MICKOLAJCZYK, M.; KIELBASINSKI, P. **RECENT DEVELOPMENTS IN THE CARBODIIMIDE CHEMISTRYJ**. [s.l: s.n.].
- MINOR, A. J. et al. Chemical Recycling Processes of Nylon 6 to Caprolactam: Review and Techno-Economic Assessment. **Chemical Engineering Journal**, v. 474, 15 out. 2023.
- NEIRA-VELÁZQUEZ, M. G. et al. Handbook of Polymer Synthesis, Characterization and Processing. Em: SALDIVAR-GUERRA, E.; VIVALDO-LIMA, E. (Eds.). 1. ed. [s.l.] John Wiley & Sons Inc., 2013.
- NIRMALA, R. et al. Preparation and characterization of electrospun ultrafine polyamide-6 nanofibers. **Polymer International**, v. 60, n. 10, p. 1475–1480, out. 2011.

NUNES, R. W.; MARTIN, J. R.; JOHNSON, J. F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. **Polymer Engineering and Science**, v. 22, n. 4, 1982.

PALMER, R. J. POLYAMIDES, FIBERS. Em: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

PELIN, C.-E. et al. Recycling and Reusing Polyamide 6 Extruded Waste Products To Manufacture Carbon Fiber Based Composites. v. 2, n. 2, 2017.

SANDIN, G.; PETERS, G. M. Environmental impact of textile reuse and recycling – A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 184, p. 353–365, 2018.

SILVA FREITAS, F. L. et al. Evaluation of the effect of additives on thermo-oxidative and hydrolytic stabilization of recycled post-consumer poly (ethylene terephthalate) using Design of Experiments. **Polymer Testing**, v. 81, p. 106275, 2020.

ŠIŠKOVÁ, A. O. et al. Reuse of textile waste to production of the fibrous antibacterial membrane with filtration potential. **Nanomaterials**, v. 12, n. 1, 1 jan. 2022.

STANDARD PRACTICE FOR DILUTE SOLUTION VISCOSITY OF POLYMERS. **ASTM D2857-16. Annual Book of American Standard Testing Methods**, 2023. Disponível em: <<http://www.ansi.org>>

STANDARD TEST METHODS FOR TENSILE PROPERTIES OF THIN PLASTIC SHEETING. **ASTM D882-2012. Annual Book of American Standard Testing Methods**, 2012.

SU, K. H.; LIN, J. H.; LIN, C. C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192–193, p. 532–538, 2007a.

SU, K. H.; LIN, J. H.; LIN, C. C. Influence of reprocessing on the mechanical properties and structure of polyamide 6. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 192–193, p. 532–538, 1 out. 2007b.

TUNA, B.; BENKREIRA, H. Reactive Extrusion of Polyamide 6 Using a Novel Chain Extender. **Polymer Engineering and Science**, v. 59, n. s2, p. E25–E31, 1 mar. 2019.

VENOOR, V. et al. **Understanding the Effect of Water in Polyamides: A Review. Polymer Reviews** Taylor and Francis Ltd., , 2021.

VERONEZE, I. B.; ONOUE, L. A.; CRUZ, S. A. Thermal Stability and Crystallization Behavior of Contaminated Recycled Polypropylene for Food Contact. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 30, n. 8, p. 3474–3482, 1 ago. 2022.

WANG, Z.; MA, Z.; LI, L. **Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations**. **Macromolecules** American Chemical Society, , 9 mar. 2016.

YAN, X. et al. Relationship study between crystal structure and thermal/mechanical properties of polyamide 6 reinforced and unreinforced by carbon fiber from macro and local view. **Polymer**, v. 55, n. 23, p. 6186–6194, 5 nov. 2014.

YEBRA-RODRÍGUEZ, AFRICA et al. Crystalline properties of injection molded polyamide-6 and polyamide-6/montmorillonite nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 43, p. 91–97, 2009.

8 ANEXO I

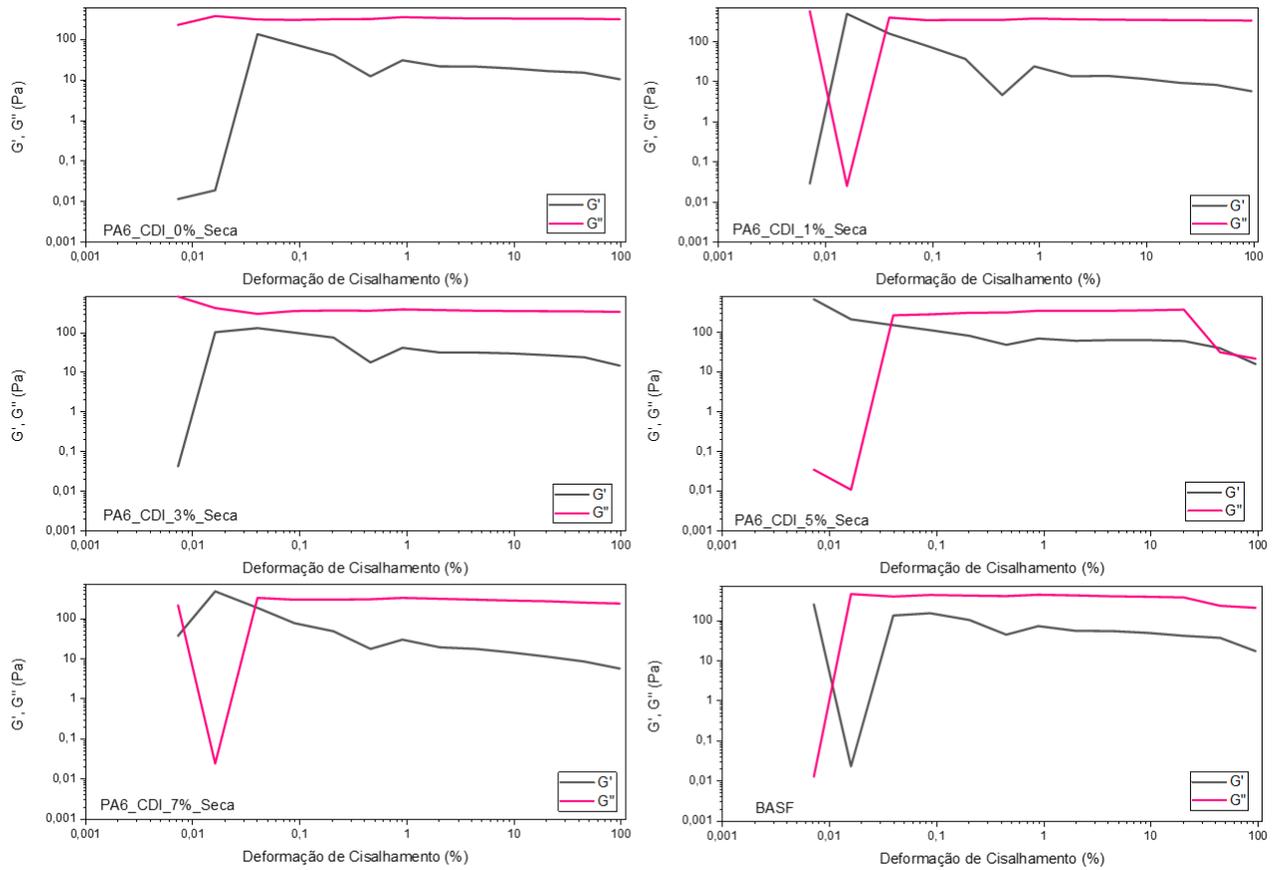


Figura 8.1 Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da deformação de cisalhamento para as amostras obtidas por meio da rota seca: (a) 0% de CDI, (b) 1% de CDI, (c) 3% de CDI, (d) 5% de CDI, (e) 7% de CDI, e (f) BASF.

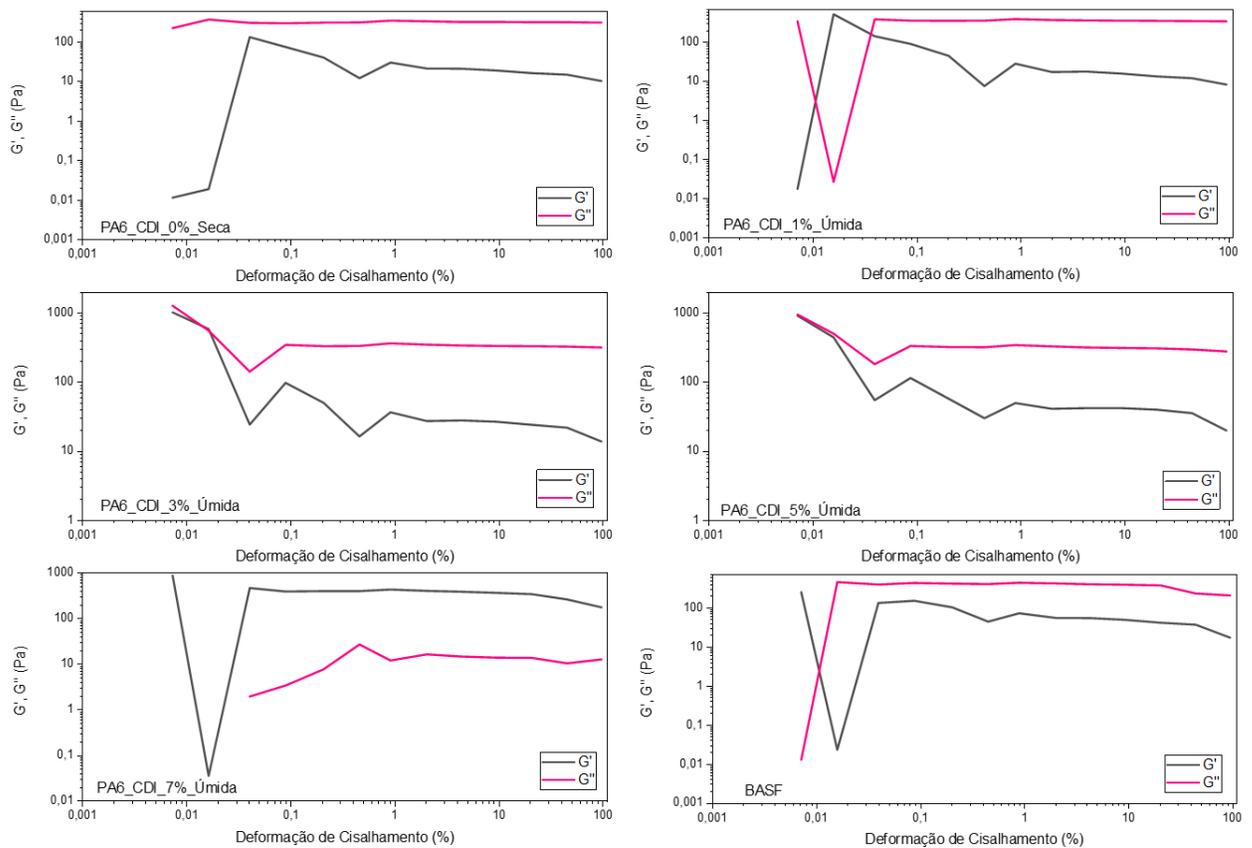


Figura 8.2 Módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') em função da deformação de cisalhamento para as amostras obtidas por meio da rota úmida: (a) 0% de CDI, (b) 1% de CDI, (c) 3% de CDI, (d) 5% de CDI, (e) 7% de CDI, e (f) BASF.