



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS



**AUMENTO DA MASSA MOLAR E RESTITUIÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DO PET PÓS-CONSUMO PELO USO DE EXTENSOR DE
CADEIA EPOXÍDICO**

Albaniza Alves Tavares

Campina Grande
Fevereiro/2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

**AUMENTO DA MASSA MOLAR E RESTITUIÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DO PET PÓS-CONSUMO PELO USO DE EXTENSOR DE
CADEIA EPOXÍDICO**

Albaniza Alves Tavares

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Engenharia de
Materiais como requisito parcial
à obtenção do título de MESTRE
EM CIÊNCIA E ENGENHARIA
DE MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva
Coorientador: Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo
Agência Financiadora: CNPq

Campina Grande
Fevereiro/2015

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

T231a Tavares, Albaniza Alves.
Aumento da massa molar e restituição das propriedades reológicas do PET pós-consumo pelo uso de extensor de cadeia epoxídico / Albaniza Alves Tavares. – Campina Grande, 2015.
75 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2015.

"Orientação: Prof^ª. Dr^ª. Suédina Maria de Lima Silva; Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo".

Referências.

1. PET. 2. Degradação. 3. Extensor de Cadeia. 4. Misturador Interno.
I. Silva, Suédina Maria de Lima. II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

CDU 678.7(043)

*Á minha avó Maria do
Nascimento Alves (in
memoriam), mulher forte,
guerreira, corajosa e fonte de
inspiração.*

VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2013).

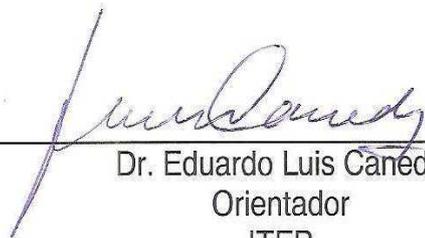
**AUMENTO DA MASSA MOLAR E RESTITUIÇÃO DAS PROPRIEDADES
REOLÓGICAS DO PET PÓS-CONSUMO PELO USO DE EXTENSOR DE
CADEIA EPOXÍDICO**

ALBANIZA ALVES TAVARES

Dissertação Aprovada em 11/02/2015 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:



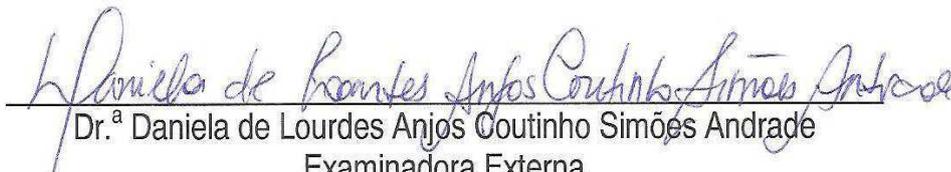
Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Orientadora
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Eduardo Luis Canedo
Orientador
ITEP



Dr.^a Edvânia Trajano Teófilo
Examinadora Externa
PNPD/UFCG



Dr.^a Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade
Examinadora Externa
UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus que me deu coragem, paciência e saúde para alcançar mais esta etapa em minha vida.

Aos meus pais Salete e Tavares que sempre me apoiaram e proporcionaram uma educação que me encorajou a sempre buscar um ideal.

A Diêgo, noivo, companheiro de trabalho pelo tempo disponibilizado na realização dos ensaios.

Aos amigos especiais André, Jucélia, Júlia, Márcia e Milla, pelo companheirismo e carinho.

Aos Professores Suédina Maria de Lima Silva, Eduardo Luís Canedo e Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade agradeço a orientação, paciência, atenção e amizade.

A banca examinadora por ter aceitado o convite e pelas contribuições dadas ao trabalho.

A M&G e a Basf pela doação do polímero e do aditivo, respectivamente.

A Mariana Galdino e a Depet pela doação do PET pós-consumo.

Ao Prof. Tomas Jefferson Alves de Melo por possibilitar a realização das análises reológicas deste trabalho.

Ao pesquisador Pankaj Agrawal pela realização das análises reológicas.

A Profa. Laura Hecker de Carvalho por disponibilizar o equipamento reômetro de torque para realização dos ensaios.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo incentivo financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa.

A Universidade Federal de Campina Grande e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEMat), pela contribuição na minha formação acadêmica e no meu sonhado título de mestre.

AUMENTO DA MASSA MOLAR E RESTITUIÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PET PÓS-CONSUMO PELO USO DE EXTENSORES DE CADEIA EPOXÍDICO

RESUMO

Este estudo visa avaliar a influência de um oligômero multifuncional de estireno-acrílico (POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação, no aumento da massa molar do poli (tereftalato de etileno) (PET) e, conseqüentemente, na restituição de suas propriedades reológicas. O comportamento foi analisado em PET pós-consumo (PETPC) oriundo de garrafas incolores do estado da Paraíba, bem como no PET virgem (PETV) para um parâmetro comparativo. Os polímeros foram processados sem e com a incorporação do aditivo extensor de cadeia em diferentes níveis, para possibilitar o desenvolvimento de diferentes grades de PET. Foi utilizado um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC, com rotores do tipo *roller* operando a 265°C e 60 rpm. Na primeira etapa, o processamento foi realizado em um tempo de 16 min, empregando diferentes concentrações do aditivo (1,5%, 3% e 5% em massa), e na segunda etapa os polímeros sem e com a incorporação do aditivo extensor, nas concentrações 1,5 e 3% em massa, foram processados e reprocessados em um tempo de 30 min. As amostras obtidas foram caracterizadas por reometria de torque. A partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento foi possível realizar uma avaliação das massas molares. De acordo com os resultados, confirma-se que as estimativas com base em medições de torque em tempo real são indicadores rápidos e precisos da eficácia da extensão da cadeia no PET e que a incorporação do aditivo ao PETV e ao PETPC teve uma forte influência no aumento da sua massa molar.

Palavras-chave: PET, degradação, extensor de cadeia, misturador interno.

MOLAR MASS INCREASE AND RESTORING OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF RECYCLED PET WITH EPOXIDIC CHAIN EXTENDER

ABSTRACT

This study is concerned with the effect of a styrene-acrylic multifunctional oligomer (POLYAD PR 002), marketed as a chain extender for condensation polymers, in the increase of molecular weight of poly (ethylene terephthalate) (PET) and, consequently, the restitution of their rheological properties. This behavior was analyzed in post-consumer PET (PETPC) from colorless bottles collected in the State of Paraíba, as well as in virgin PET (PETV) for comparison. The polymers were processed with and without the incorporation of the chain extender additive at different levels to facilitate developing different grades of PET. An internal mixer coupled to the torque rheometer Haake Rheomix 3000QC of PolyLab QC, with roller type rotors operating at 265°C and 60 rpm was used. In the first stage, processing was performed during 16 min, with different additive concentrations (1.5%, 3% and 5% by weight) and in a second stage, polymers with and without the incorporation of additive concentrations 1.5 and 3% by weight were processed and reprocessed during 30 min. The samples were characterized by torque rheometry. From torque and temperature measurements was possible to evaluate molar masses. According to the results, it is evident that estimates based on real-time torque measurement are fast and accurate indicators of the effectiveness of chain extension, and that the incorporation of the additive to PETV and PETPC had a strong effect in increase its molar mass.

Keywords: PET, degradation, chain extension, internal mixer.

PUBLICAÇÕES

Tavares, A. A.; Silva, D. F. A.; Andrade, D. L. A. C. S.; Silva, S.M. L.; Canedo, E. L. PET processado na presença de extensor de cadeia: Estimativa da massa molar por meio das medidas de torque em misturador interno de laboratório. In: 69º CONGRESSO ANUAL DA ABM (69ºABM). São Paulo-SP. Julho, 2014.

Tavares, A. A.; Silva, D. F. A.; Andrade, D. L. A. C. S.; Silva, S.M. L.; Canedo, E. L. Aumento da massa molar de PET pós-consumo pelo uso de extensor de cadeia. In: XIV SIMPÓSIO LATINO AMERICANO DE POLÍMEROS (XIV SLAP) E XII CONGRESSO IBERO AMERICANO DE POLÍMEROS (XII CIP). Porto de Galinhas-PE. Outubro, 2014.

Tavares, A. A.; Silva, D. F. A.; Andrade, D. L. A. C. S.; Silva, S.M. L.; Canedo, E. L. Aumento da massa molar de PET pós-consumo pelo uso de extensor de cadeia In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS (21ºCBECIMAT). Cuiabá-MT. Novembro, 2014.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo Geral	13
2.2 Objetivos Específicos.....	13
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 Poli (tereftalato de etileno)	14
3.2 Propriedades e Aplicações do PET.....	16
3.3 Reciclagem do PET	17
3.3.1 Processos de Reciclagem.....	19
3.3.2 Reciclagem do PET no Brasil.....	21
3.4 Processos de Degradação do PET	23
3.5 Extensores de Cadeia.....	24
3.6 Misturador Interno de Laboratório	28
3.7 Revisão Bibliográfica Específica	32
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Materiais	36
4.2 Métodos	37
4.3 Caracterização.....	39
4.3.1 Reômetro de Placas Paralelas.....	39
4.3.2 Reômetro de Torque	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1 Testes Reológicos.....	43
5.2 Reometria de Torque	47
6. CONCLUSÕES	67
SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

INDICE DE TABELAS

Tabela 3.1 - Requisitos mínimos para o PET pós-consumo ser reciclado.	18
Tabela 5.1 - Resultados obtidos das viscosidades do PETV e PETPC nas temperaturas testadas.....	46
Tabela 5.2 - Estimativa do coeficiente de temperatura da viscosidade em função do logaritmo da viscosidade newtoniana para o PETV e PETPC.	46
Tabela 5.3 - Resultados experimentais para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.	54
Tabela 5.4 - Resultados experimentais para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.	55
Tabela 5.5 - Resultados do parâmetro α para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.	56
Tabela 5.6 - Resultados do parâmetro α para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.	56
Tabela 5.7 - Resultados experimentais para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.	63
Tabela 5.8 - Resultados experimentais para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.	64
Tabela 5.9 - Resultados do parâmetro α para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.	64
Tabela 5.10 - Resultados do parâmetro α para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.....	64

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1 - Unidade de Repetição do PET.....	15
Figura 3.2 - Método de preparação do PET.	16
Figura 3.3 - Usos Finais do PET reciclado segundo relatório do 9º Censo da Reciclagem do PET.....	22
Figura 3.4 - Evolução da reciclagem de PET.	23
Figura 3.5 – Representação esquemática da reação de extensão de cadeia.....	25
Figura 3.6 - Reação de extensão de cadeia em PET com bis-oxazolina.	25
Figura 3.7 - Reação de extensão de cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di- isocianatos.	26
Figura 3.8 - Extensão da cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di-epóxidos.	27
Figura 3.9 - Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi.	28
Figura 3.10 - Seção transversal de um típico misturador interno de laboratório..	28
Figura 3.11 - Gráfico Torque versus tempo típico de um sistema polimérico.....	31
Figura 4.1 – Polímeros utilizados: PETPC (a) e PETV (b).	36
Figura 4.2 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.....	37
Figura 4.3 – Organograma das etapas realizadas para obtenção dos sistemas..	38
Figura 5.1 - Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência para o PETV nas temperaturas testadas.	44
Figura 5.2 - Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência para o PETPC nas temperaturas testadas.	44
Figura 5.3 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas testadas para o PETV (a) e PETPC (b).....	45
Figura 5.4 - Gráfico de Arrhenius para avaliar o coeficiente de temperatura da viscosidade do PETV (a) e PETPC (b).....	46
Figura 5.5 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	48

Figura 5.6 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 1,5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	49
Figura 5.7 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 3% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	50
Figura 5.8 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	50
Figura 5.9 - Temperatura versus tempo para o PETV (a) e o PETPC (b) sem e com a incorporação de 1,5%, 3% e 5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	52
Figura 5.10 - Imagens do PETV e do PETPC processados sem e com a incorporação de 1,5%, 3% e 5% do aditivo extensor de cadeia.....	53
Figura 5.11 - Parâmetro α em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PETV e PETPC processado a 16 min.....	57
Figura 5.12 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.	59
Figura 5.13 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 1,5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.	61
Figura 5.14 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 3% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.	62
Figura 5.15 - Parâmetro α em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PETV e PETPC processado a 30 min.....	65
Figura 5.16 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV e do PETPC sem e com a incorporação de 1,5 e 3% de extensor de cadeia reprocessados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.	66

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABIPET – Associação Brasileira da Indústria do PET
ASTM – American Society for Testing and Materials
BADCy – Bisfenol-A dicianato
BHET – Bihidroxietil tereftalato
DMT – Tereftalato de dimetila
DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica
DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial
EG – Etileno glicol
EP – Resina Epóxi (Eporai 450)
EPOX – 1,4-butanediol diglicidil éter
FTIR – Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier
NCO – 1,6-diisocianatohexano
PA6 – Poliamida 6
PBO – Bisoxazolina fenileno
PBT – Polibutadieno tereftalato
P-EPOX – Copolímero de estireno-acrílico-epóxi
PET – Poli (tereftalato de etileno)
PETPC - Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo
PETPC 1,5% - Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo aditivado com 1,5% em massa do extensor de cadeia
PETPC 3% - Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo aditivado com 3% em massa do extensor de cadeia
PETPC 5% - Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo aditivado com 5% em massa do extensor de cadeia
PETV - Poli (tereftalato de etileno) virgem
PETV 1,5% - Poli (tereftalato de etileno) virgem aditivado com 1,5% em massa do extensor de cadeia
PETV 3% - Poli (tereftalato de etileno) virgem aditivado com 3% em massa do extensor de cadeia
PETV 5% - Poli (tereftalato de etileno) virgem aditivado com 5% em massa do extensor de cadeia

PMDA – Dianidrido piromelítico
P-NCO – Poli (fenil isocianato-co-formaldeído)
P-NCO – Poli (fenil isocianato-co-formaldeído)
PTA – Ácido tereftálico
PVC – Poli (cloreto de vinila)
RMN – Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
r-PET – Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo
SEC – Cromatografia por exclusão de tamanho
SEM – Microscopia eletrônica de varredura
SSP – Repolimerização no estado sólido
 T_c – Temperatura de cristalização
TCE – Tetracloroetileno
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGDDM – Tetraglicidilodiamino difenil metano
 T_m – Temperatura de fusão
TPA – Ácido tereftálico
TPP – Trifenil fosfito
UV – Ultravioleta
 $\dot{\gamma}$ – Taxa de cisalhamento
 δV – Elemento de volume
 \bar{M}_w – Massa molar média ponderal
 $\delta \dot{E}$ – Taxa de dissipação local
 α – Parâmetro do aumento da massa molar
 β – Coeficiente de temperatura
 η_0 – Viscosidade newtoniana
 η – Viscosidade
 η^* – Viscosidade complexa
 ρ – Densidade
 ω – Frequência

1. INTRODUÇÃO

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster empregado em larga escala por indústrias de todo mundo (Massey *et al.*, 2008). Por apresentar uma excelente relação entre propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e baixo custo de produção, este polímero é bastante empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de bebidas como refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis, além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados (Awaja e Pavel, 2005a; Zhang *et al.*, 2009; Chilton, Burnley e Nesaratnam, 2010; Shen, Worrell e Patel, 2010; Raffa *et al.*, 2012; Dimitrov, Kratofil Krehula, Ptiček Siročić, *et al.*, 2013; Grant *et al.*, 2013).

O PET ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis, por se tratar de um polímero muito aplicado em produtos com um tempo de vida útil curto e pela facilidade de sua reciclagem, como exemplo real temos a aplicação do PET em embalagens para envase de bebidas que depois de utilizadas são facilmente descartadas podendo ser reciclado várias vezes, (Ruvolo-Filho e De Fátima Barros, 2001; Assadi, Colin e Verdu, 2004; Romão, Spinacé e De Paoli, 2009; Siddiqui, Redhwi e Achilias, 2012). A reciclagem contribui com a redução do descarte irracional e inadequado de plásticos pós-consumo além de diminuir o consumo de matéria prima primária (Kuczenski e Geyer, 2010).

Durante o processo de reciclagem, o PET pode sofrer alguns tipos de degradação, entre os quais se destacam a degradação mecânica, hidrolítica, térmica e oxidativa. O PET degradado por hidrólise geralmente apresenta em sua cadeia grupos terminais de ácido carboxílico e de hidroxilo-éster e na degradação térmica, em geral é originado em sua cadeia grupos de ácido e de éster de vinilo de extremidade carboxílicos. Estes mecanismos de degradação limitam seu uso em muitas aplicações devido à redução da sua massa molar, por conseguinte, da sua viscosidade, da resistência do fundido e das propriedades mecânicas, ópticas, física e de barreira (Torres, Robin e Boutevin, 2000; Kang *et al.*, 2011; Badia *et al.*, 2012).

Extensores de cadeia, que são normalmente moléculas pequenas com pelo menos dois grupos funcionais capazes de reagir com os grupos terminais

carboxílicos e/ou alcoólicas dos polímeros de condensação e formar uma nova cadeia polimérica estendida, vêm surgindo como uma alternativa para minimizar a perda de massa molar do PET (Scheirs, 2003; Villalobos *et al.*, 2006; Nait-Ali, Colin e Bergeret, 2011; Bimestre e Saron, 2012).

Extensores de cadeia para o PET quando empregados em teores adequados possibilitam o aumento da massa molar e conseqüentemente da sua viscosidade durante o processamento por fusão, o que permite ampliar as aplicações do PET reciclado.

Existe uma vasta gama de extensores de cadeia epoxídicos disponíveis comercialmente para o PET dentre estes o que mais se destaca é o Joncryl, aditivo oligomérico multifuncional de estireno-acrílico de baixa massa molar (Scheirs, 2003). Alguns estudos utilizam o aditivo extensor de cadeia como proposta para compensar a redução de massa molar do PET reciclado, por este apresentar certo nível de degradação quando submetido a processos de reciclagem (Torres, Robin e Boutevin, 2001; Scheirs e Long, 2005; Cavalcanti *et al.*, 2007; Najafi *et al.*, 2012; Duarte, 2013; Ghanbari *et al.*, 2013). Sabe-se que as propriedades dos materiais que são submetidos a processos de reciclagem são parcialmente reduzidas em comparação com os materiais virgens sendo, portanto importante ultrapassar esta barreira e obter propriedades satisfatórias como durabilidade e estética, características importantes para qualquer produto (Dimitrov, Kratofil Krehula, Ptiček Siročić, *et al.*, 2013). Por isso o interesse em buscar um controle na degradação do PET pós-consumo, pelo uso de um extensor de cadeia oligomérico a base de epóxi multifuncional, aumentando a massa molar e restituindo suas propriedades reológicas para que este possa apresentar propriedades físicas e mecânicas semelhantes as do PET virgem.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi controlar a degradação de PET pós-consumo, oriundo de garrafas de refrigerantes incolores, pelo uso de um extensor de cadeia oligomérico a base de epóxi multifuncional visando aumentar a massa molar e restituir as propriedades reológicas do mesmo para que este possa apresentar propriedades semelhantes as do PET virgem.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar o efeito de diferentes teores do aditivo extensor de cadeia no aumento da massa molar do PET pós-consumo processado em misturador interno;
- ✓ Determinar o teor ideal do extensor de cadeia na restituição das propriedades reológicas do PET pós-consumo;
- ✓ Determinar o tempo de processamento ideal para a estabilização da reação de extensão de cadeia no PET;
- ✓ Analisar as propriedades reológicas do PET pós-consumo processado e reprocessado na presença do extensor de cadeia.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poli (tereftalato de etileno)

O Poli (tereftalato de etileno), também conhecido pela sigla PET, é um polímero termoplástico da família dos poliésteres. Embora seja muito conhecido hoje através das garrafas plásticas, o material iniciou sua trajetória na indústria têxtil. A primeira amostra de resina foi desenvolvida em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson (Ehrig, 1992; Wellen, 2007; ABIPET, 2014a; Mondadori, 2014). Entretanto sua produção em grande escala, com a produção de fibras têxteis, só foi iniciada nos anos 50 após a 2ª Guerra Mundial nos EUA e Europa como uma alternativa viável para substituir as fibras naturais (algodão, linho, lã, entre outras) até então usadas, cuja produção estava comprometida em função dos campos terem sido destruídos pela guerra. Até os dias atuais o PET é empregado na confecção de fibras, substituindo muitas vezes o algodão, seja a partir do polímero virgem ou de garrafas recicladas. Após o emprego do PET na indústria têxtil ele continuou a ser desenvolvido e novas aplicações foram surgindo. Em 1962, por exemplo, sua resistência mecânica foi comprovada quando o poliéster passou a ser utilizado na indústria de pneus (ABIPET, 2014a).

Nos anos 70 surgiram as primeiras embalagens de PET nos Estados Unidos e logo após na Europa, nessa mesma época o PET chegava ao Brasil seguindo uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil e apenas a partir de 1993 foi que passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, principalmente para os refrigerantes, realidade diferente nos dias de hoje onde o PET está presente nos mais diversos produtos (Romão, Spinacé e De Paoli, 2009; ABIPET, 2014a). Segundo Curti (2007) a utilização deste polímero no setor de embalagens só foi possível devido a pesquisas para o melhoramento de suas propriedades mecânicas, de barreira e transparência e pelo desenvolvimento da técnica de injeção/sopro que possibilitou aplicações diferenciadas para a resina com a produção de garrafas mais leves, inquebráveis e de fácil transporte para substituir as garrafas usuais de vidro.

O PET é considerado um dos polímeros de engenharia mais importante das últimas décadas. O PET comercial tem uma ampla faixa de viscosidade intrínseca que varia de 0,45 a 1,2 dL/g, índice de polidispersividade geralmente igual a 2, densidade de 1,41 g/cm³, temperatura de cristalização entre 69 e 115 °C, temperatura de fusão em 265 °C e massa molar de 192 g/mol por unidade de repetição; a estrutura química dessa unidade repetitiva é demonstrada na Figura 3.1 (Mark e Kroschwitz, 1989; Rodriguez *et al.*, 1996; Olabisi e Adewale, 1997; Awaja e Pavel, 2005a).

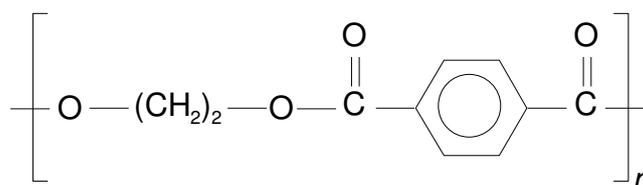


Figura 3.1 - Unidade de Repetição do PET.

A cadeia do PET é considerada rígida acima da temperatura de transição vítrea (T_g) ao contrário de outros polímeros. A baixa flexibilidade da cadeia do PET é resultante da natureza do grupo de etileno e da presença do grupo p-fenileno, esta falta de flexibilidade afeta significativamente as suas propriedades físicas e químicas (Charrier, 1991; Awaja e Pavel, 2005a).

Para obtenção do PET há uma reação de policondensação por duas rotas distintas. A primeira reação de partida é a esterificação direta, onde o ácido tereftálico (PTA) reage com o etileno glicol, a uma temperatura entre 240 e 260 °C e uma pressão entre 300 e 500 kPa obtendo como subproduto da reação a água. A segunda reação é a chamada transesterificação, onde o tereftalato de dimetila (DMT) reage com o etileno glicol, a uma temperatura que varia entre 140 a 220 °C e uma pressão de 100 kPa obtendo como subproduto da reação o metanol (Ravindranath e Mashelkar, 1986; Olabisi e Adewale, 1997; Brydson, 1999).

A reação de polimerização do PET tem início com a esterificação dos monômeros, produzindo o bihidroxietil tereftalato (BHET), em seguida, o BHET continua a se condensar aumentando a massa molar da molécula até a formação do polímero, que pode ocorrer a partir da policondensação do etileno glicol (EG) com o ácido tereftálico (TPA) (podendo este ser substituído por

tereftalato de dimetila (DMT)) (Awaja e Pavel, 2005a; Romão, Spinacé e De Paoli, 2009). A Figura 3.2 mostra as duas rotas de obtenção do PET (esterificação direta e transesterificação).

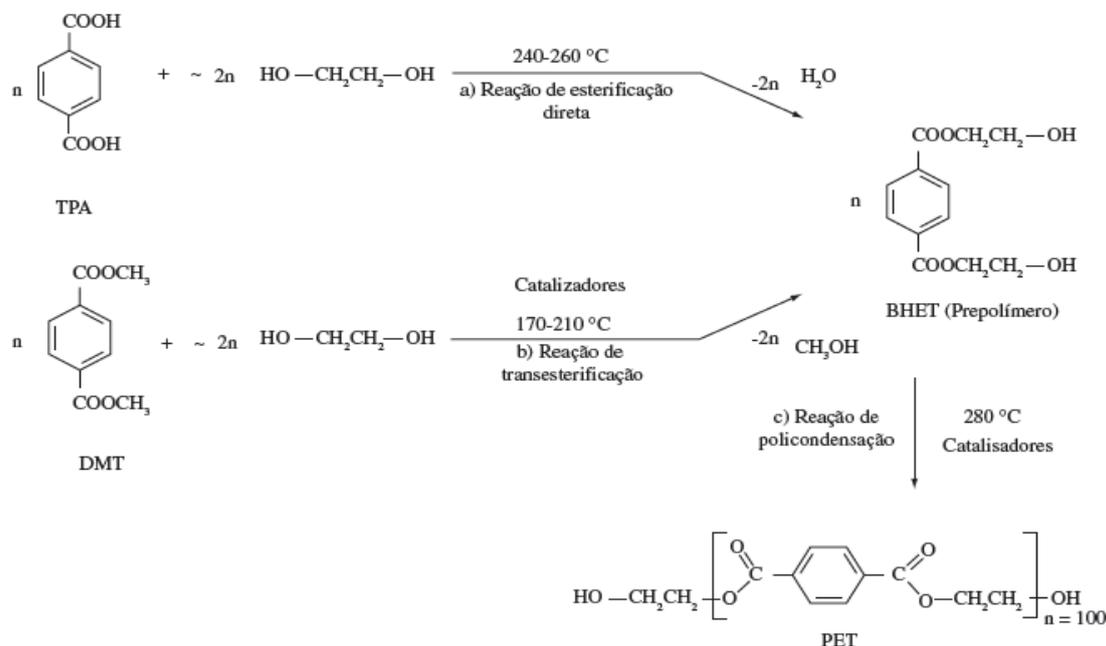


Figura 3.2 - Método de preparação do PET.
Fonte: Romão, Spinacé e De Paoli (2009).

3.2 Propriedades e Aplicações do PET

O PET é um polímero que apresenta inúmeras propriedades como leveza, resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo. É um polímero cristalizável, pois possui regularidade e polaridade da molécula favorecendo a estruturação cristalina, porém a presença de grupos aromáticos na sua cadeia principal torna o processo de cristalização lento. Dependendo das condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino, o que vai influenciar diretamente em propriedades como, rigidez, resistência ao impacto, estabilidade térmica e propriedades óticas (Wellen, 2007).

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um dos termoplásticos de engenharia mais produzidos no mundo. O PET virgem é produzido em

diferentes especificações (grades), para ser usado em diferentes aplicações que requer uma determinada propriedade. O PET pode ser empregado na confecção de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis, além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados. O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e custo de produção (Abu-Isa, Jaynes e O'gara, 1996; Karayannidis e Psalida, 2000; Bedia *et al.*, 2001; Scheirs, 2003; Viana, Alves e Mano, 2004; Hu *et al.*, 2005).

3.3 Reciclagem do PET

O descarte inadequado de embalagens plásticas vem preocupando a sociedade em todo o mundo devido ao crescente volume de utilização e as implicações ambientais relacionadas ao descarte irracional de plásticos pós-consumo (Forlin e Faria, 2002). Desde que o PET e os plásticos em geral conquistaram o mercado de embalagens, a pressão por uma gestão de resíduos sólidos urbanos e industriais tornou-se significativa. (Awaja e Pavel, 2005a; Ferreira, Fonseca e Saron, 2011). Diante deste fato e da baixa biodegradabilidade do PET, vários estudos vêm sendo realizados visando seu reaproveitamento (Haralabakopoulos, Tsiourvas e Paleos, 1999; Assadi, Colin e Verdu, 2004; Zhang *et al.*, 2010; Zhao *et al.*, 2010; Heins e Clodoaldo, 2012; Raffa *et al.*, 2012; Dimitrov, Kratofil Krehula, Siročić, *et al.*, 2013). O processo de reciclagem é o melhor caminho para reduzir os seus resíduos, pois contribui tanto para a redução do volume em aterros sanitários como para a diminuição no uso de matéria prima primária (Awaja e Pavel, 2005a).

O PET por ser usado em produtos de vida útil curta como as embalagens (Romão, Spinacé e De Paoli, 2009) tem como característica a capacidade de ser reciclado varias vezes, embora alterações em suas propriedades originais ocorram, por esse motivo ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis (Santos e Silva, 2008). Estudiosos relatam que, a fim de alcançar sucesso na reciclagem do PET, os “flakes” de PET pós-consumo devem atender alguns requisitos como exemplificados na Tabela 3.1. Portanto o principal fator que prejudica a excelência na reciclagem

do PET é a natureza dos contaminantes presentes nos “flakes” (Olabisi e Adewale, 1997; Pawlak *et al.*, 2000; Scheirs, 2003).

Tabela 3.1 - Requisitos mínimos para o PET pós-consumo ser reciclado.

Propriedade	Valor
η	> 0.7 dL/g
T_m	> 240 °C
Presença de água	< 0.02 wt.%
Tamanho do flake	0.4 mm < D < 8 mm
Presença de pigmentos	< 10 ppm
Índice de degradação	< 20
Presença de metal	< 3 ppm
Presença de PVC	< 50 ppm
Presença de poliolefina	< 10 ppm

Fonte: Awaja e Pavel (2005a).

A contaminação do PET pós-consumo é a principal causa na diminuição das suas propriedades físicas e químicas após reprocessamento (Giannotta *et al.*, 1994). O PET pós-consumo pode estar contaminado com substâncias como:

a) Ácidos: Os principais ácidos prejudiciais para o processo de reciclagem do PET são o ácido acético, que são originados por meio dos adesivos presentes nos rótulos das embalagens e o ácido clorídrico produzido pelo PVC. Os ácidos agem como catalisadores para as reações de cisão de cadeia durante o processamento do PET pós-consumo (Cardi *et al.*, 1993; Paci e La Mantia, 1998; Scheirs, 2003). Paci e La Mantia (1998) relataram que a presença de PVC (cerca de 100 ppm) aumentou a cisão da cadeia do PET pós-consumo devido ao efeito catalítico que o cloreto de hidrogénio exerce durante o processo de degradação do PVC. A presença de PVC também favorece na descoloração do PET pós-consumo durante a etapa de reciclagem.

b) Água: A água reduz a massa molar do PET pós-consumo durante a reciclagem através da reação de hidrólise. A contaminação por umidade deve ser inferior a 0,02% para evitar a redução da massa molar (Scheirs, 1998). Essa água é oriunda da etapa de lavagem do PET no processo de reciclagem,

porém é um fato que pode ser combatido realizando uma secagem em condições ideais.

c) Pigmentos: Fragmentos de embalagens coloridas e rótulos provocam alterações indesejáveis de cor durante o processamento, porém tal fato pode ser reduzido durante a etapa de triagem e de lavagem no processo de reciclagem (Awaja e Pavel, 2005a).

d) Acetaldeído: Está presente tanto no PET virgem quanto no PET pós-consumo, por se tratar de um subproduto das reações de degradação do PET. Devido a sua alta volatilidade pode-se minimizar sua concentração por processos a vácuo ou por secagem (Scheirs, 1998). Estabilizadores tais como (ácido 4-aminobenzóico, difenilamina e 4,5-ácido di-hidroxibenzóico) também podem ser adicionados ao PET a fim de minimizar a quantidade de acetaldeído gerado (Villain, Coudane e Vert, 1995).

e) Outros contaminantes: A população usa as garrafas PET para armazenar outras substâncias tais como detergentes, combustíveis, pesticidas, etc. E os vestígios dessas substâncias além de ser um perigo para a saúde se permanecer após a reciclagem do PET podem originar também defeitos no PET reprocessado.

3.3.1 Processos de Reciclagem

Os processos de reciclagem dos plásticos podem ser classificados em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária onde a reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, se diferenciando uma da outra pela origem do polímero utilizado, na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética. Os principais processos de reciclagem do PET pós-consumo são divididos em reciclagem química e mecânica. (Alonso *et al.*, 2005; Awaja e Pavel, 2005a; Di Souza, Torres e Ruvolo Filho, 2008).

A reciclagem química do PET pós-consumo acontece através da despolimerização total do polímero em monômeros ou despolimerização parcial em oligômeros. Os produtos químicos utilizados para a despolimerização do PET incluem água (hidrolise), metanol (metanólise) e etileno glicol (glicólise)

(Alonso *et al.*, 2005; Awaja e Pavel, 2005a). Este processo tem custo muito elevado, o que explica o número reduzido de plantas industriais deste ramo em operação no mundo (Scheirs, 1998; Rolim, 2008; Bimestre, 2010). Portanto a reciclagem mecânica é a mais empregada.

A reciclagem mecânica do PET pós-consumo é composta por várias etapas: remoção de contaminantes por uma triagem, lavagem, secagem, aglutinação, extrusão, granulação e, finalmente, transformação do polímero em produto acabado (Awaja e Pavel, 2005a; Bimestre, 2010).

A etapa da remoção de contaminantes é de extrema importância, pois como visto anteriormente a presença destes pode vir a prejudicar o produto final. Esse processo de triagem consiste basicamente em separar o material PET do PVC, do polietileno (PE) e de outros plásticos. Estudos relatam que através de métodos baseados na diferença entre propriedades químicas ou físicas entre o PET e o PVC, que é o principal contaminante dentre os outros citados é possível alcançar uma boa separação entre os materiais. Gottesman (1992) estudou um método de separação automática, com base na detecção de átomos de cloro que ajudam a identificar PVC. Famechon (1992) afirma que 97,5% de PVC foi removido usando um processo que consiste em uma moagem que passa por vários estágios. O fato é que métodos para este fim sempre irão surgir, visto que a separação manual do PVC é cada vez mais cara (Awaja e Pavel, 2005a).

Após a triagem, o PET é moído em flakes a fim de facilitar seu reprocessamento e em seguida são lavados. Existem duas técnicas de lavagem (Scheirs, 1998). A primeira é uma lavagem aquosa que consistem em duas etapas; uma lavagem a quente com uma solução de NaOH a 2% e um detergente a 80 °C, seguido de uma lavagem a frio com água; e à segunda técnica é a lavagem com o solvente tetracloretileno (TCE) que vem sendo referido como adequado para a lavagem do PET (Awaja e Pavel, 2005a).

A secagem é considerada um passo essencial na reciclagem do PET. Minimizando o teor de humidade nos “flakes” de PET reduz também a degradação hidrolítica. Alguns fabricantes de PET pós-consumo usam as seguintes condições de secagem: temperatura entre 140 e 170 °C durante um tempo de 3 a 7 horas (Awaja e Pavel, 2005b).

O processamento por fusão para a produção dos “flakes” do PET pós-consumo é realizado normalmente. No entanto, devido aos contaminantes, o PET extrusado apresentará uma baixa massa molar devido a reações de degradação. A principal vantagem da reciclagem mecânica deve-se ao fato de que o processo é relativamente simples e requer baixo investimento e a principal desvantagem é a redução da massa molar do PET durante o processamento, bem como a diminuição das propriedades mecânicas resultado de cisão das cadeias, formação de acetaldeído e certo grau de ligações cruzadas. Em contra partida este problema fez com que surgissem estudos que procuram alternativas de se manter a viscosidade intrínseca e conseqüentemente a massa molar do PET pós-consumo quando este é reprocessado (Awaja e Pavel, 2005a; Zhang *et al.*, 2009; Zhao *et al.*, 2010; Ferreira, Fonseca e Saron, 2011; Raffa *et al.*, 2012).

3.3.2 Reciclagem do PET no Brasil

A reciclagem do PET no Brasil alcança plenamente os três pilares do desenvolvimento sustentável que são os benefícios sociais, econômicos e ambientais. Em qualquer lugar do mundo onde a reciclagem do PET aconteça, a indústria têxtil é a maior usuária do insumo. Entretanto, aqui no Brasil a diversidade de usos permite que o valor pago pela sucata seja altamente atrativo o ano todo, o que mantém em atividade muitas empresas que comercializam o material, bem como inúmeras cooperativas e seus catadores, permitindo que a rentabilidade destas permaneça em patamares aceitáveis. A indústria recicladora do PET no Brasil é economicamente viável, sustentável e funcional. Cerca de um terço do faturamento de toda a Indústria brasileira do PET provém da reciclagem. Gerando impostos, empregos, renda e todos os demais benefícios de uma indústria de base sólida. Seu crescimento anual é constante, em média de 11% desde 2000, permitindo planejar novas aplicações para o PET reciclado (ABIPET, 2014a).

A reciclagem do PET potencializa os pilares do desenvolvimento sustentável, pois a matéria-prima reciclada substitui material virgem em muitos outros produtos, nos segmentos mais distintos. Na construção civil, por exemplo, o PET reciclado pode ser utilizado na fabricação de caixas d'água,

tubos, conexões, torneiras, piscinas, telhas, tintas, vernizes e em mármore sintético na produção de bancadas e pias. Na indústria de automóvel, todos os carros nacionais têm seus revestimentos de carpete produzidos com 100% de PET reciclado, além de outros componentes como a forração do teto, tampas de bagageiro, para-choques, partes da cabine e elementos aerodinâmicos. Encontramos o PET reciclado também em materiais esportivos, como por exemplo, em bolas, chuteiras, bancos dos estádios, uniforme dos jogadores, as redes do gol e alguns gramados que possui sistemas para drenagem da água da chuva que usa uma manta 100% PET reciclado (ABIPET, 2014a).

Não bastasse o reaproveitamento de centenas de milhares de toneladas de embalagens que seriam indevidamente destinadas, a reciclagem de PET economiza recursos naturais, muita água e energia. Segundo o Nono Censo da Reciclagem de PET (2014b) o destino final dado ao PET reciclado abrange diversas áreas como pode ser visto na Figura 3.3.

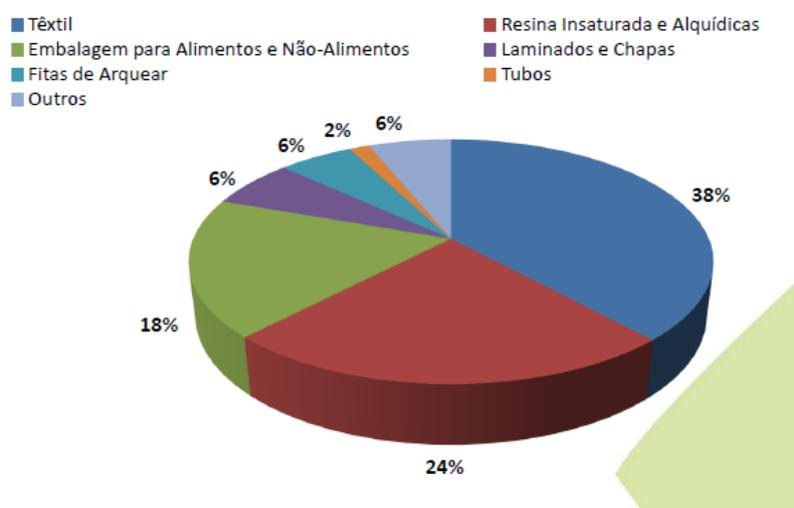


Figura 3.3 - Usos Finais do PET reciclado segundo relatório do 9º Censo da Reciclagem do PET.

Fonte: ABIPET (2014b).

Ainda segundo o censo o crescimento da reciclagem do PET é de 12% anualmente. Em 2012 foram coletadas 331 mil toneladas de embalagens de PET confirmando que a reciclagem desse polímero é uma atividade em crescimento (Figura 3.4).

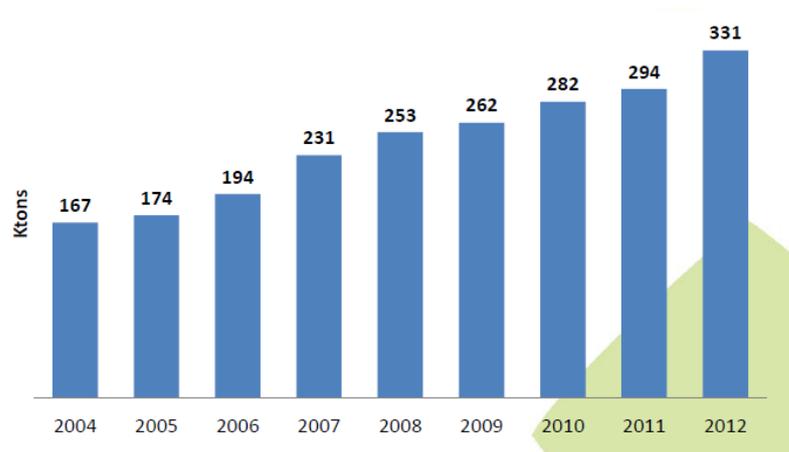


Figura 3.4 - Evolução da reciclagem de PET.
Fonte: ABIPET (2014b).

3.4 Processos de Degradação do PET

As propriedades atrativas presentes no PET refletem o seu alto consumo, porém a ação de agentes como água, oxigênio, gás carbônico, radiação UV, esforços mecânicos e altas temperaturas, combinados ou não, podem levar a sua degradação química, reduzindo o seu ciclo de vida (processamento, uso, descarte e reciclagem) (Mancini, Bezerra e Zanin, 1998; Santos e Silva, 2008). Os termoplásticos de condensação por serem processados em elevadas temperaturas sofrem alguns tipos de degradação por hidrólise, alcoólise, clivagem térmica e outros mecanismos, resultando em perda de massa molar e conseqüentemente das suas propriedades mecânicas e térmicas o que dificulta o reprocessamento dos materiais reciclados (Haralabakopoulos, Tsiourvas e Paleos, 1999).

Em relação ao PET tem-se relacionado os seguintes mecanismos de degradação: termomecânica que ocorre durante o processamento do polímero, quando este, sob aquecimento, é submetido a processos de cisalhamento por atrito ou estiramento, resultando na quebra das cadeias poliméricas; degradação térmica que ocorre também durante o processamento, pela alteração da temperatura ou pela modificação com extensores de cadeia que gera subprodutos dessas reações. Neste processo o material é submetido a elevadas temperaturas levando a despolimerização e cisão das cadeias poliméricas, com liberação de monômeros e oligômeros, aumento da concentração de grupos ácidos, formação de ésteres cíclicos e diminuição da

massa molar (Awaja e Pavel, 2005b; Lucato, 2005); a degradação química pode ser induzida pela presença de ácidos, bases e solventes.

A ocorrência de degradação térmica e hidrolítica durante o processamento do PET pós-consumo é responsável pela redução da massa molar. A presença de água e de poli (cloreto de vinila) (PVC) no material reciclado produz cisão de cadeia durante o processamento por fusão. A temperatura de processamento pode desencadear reações de hidrólise entre o PET e a água resultando em cadeias mais curtas com grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos (Awaja e Pavel, 2005a).

Uma forma de minimizar a degradação sofrida pelo PET é através do uso de aditivos, substâncias que visam melhorar as propriedades do polímero reciclado, a exemplo dos estabilizantes térmicos, absorvedores de UV, antioxidantes, fotoestabilizantes, extensores de cadeia, entre outros. A fim de melhorar as propriedades mecânicas e resistência de fundido do PET reciclado, extensores de cadeia têm sido empregados nas últimas três décadas (Incarnato *et al.*, 2000; Bimestre, 2010).

3.5 Extensores de Cadeia

Extensores de cadeia são normalmente moléculas de baixa massa molar que contem pelo menos dois grupos funcionais capazes de reagir, no caso do PET, com os grupos terminais carboxílicos e/ou hidroxílicos da macromolécula com formação de novas ligações covalentes (Incarnato *et al.*, 2000). São utilizados para aumentar a massa molar do polímero e, conseqüentemente, melhorar suas propriedades, a exemplo das propriedades mecânicas (Bimestre, 2010). Dependendo da natureza, reatividade e número de funcionalidade presente na molécula do extensor de cadeia, diferentes estruturas químicas e morfologias da macromolécula podem ser obtidas resultando em diferentes propriedades no material final (Bimestre e Saron, 2012; Raffa *et al.*, 2012). Uma vez que os extensores de cadeia podem reverter a perda de massa molar do PET hidroliticamente danificado são conhecidos também como aditivos de reparação (Scheirs, 2003).

Uma representação esquemática da reação de extensão de cadeia está mostrada na Figura 3.5.

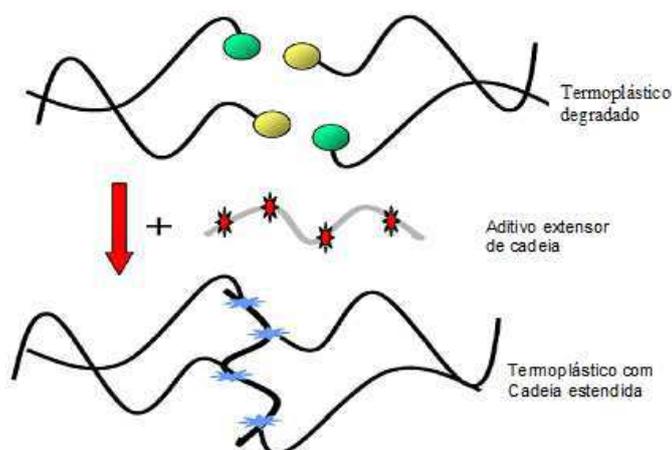


Figura 3.5 – Representação esquemática da reação de extensão de cadeia. Fonte: Villalobos (2006).

Existe uma vasta gama de extensores de cadeia comercialmente disponíveis para o PET; os mais utilizados são: epóxidos di e multi-funcionais, dianidridos, oxazolinas, diepóxidos, e fosfatos. Extensores de cadeia bifuncionais promovem a extensão da cadeia linear, enquanto os extensores tri e tetra- funcionais promovem a extensão da cadeia ramificada (Incarnato *et al.*, 2000).

De acordo com a literatura bis-oxazolinas reagem rapidamente com os grupos terminais carboxílicos da cadeia do PET, mostrando ser eficaz em conseguir a extensão da cadeia linear do polímero pela formação de segmentos estáveis de bis-amida, como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3.6 (Raffa *et al.*, 2012).

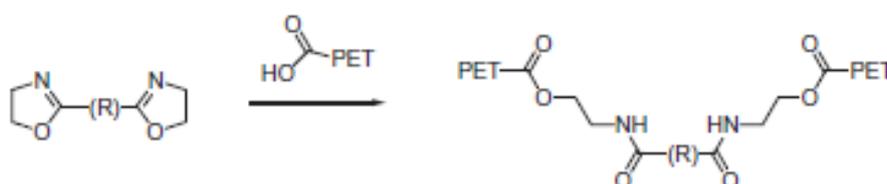


Figura 3.6 - Reação de extensão de cadeia em PET com bis-oxazolina. Fonte: Raffa *et al.* (2012).

Piromelítico dianidrido (PMDA) e fosfitos orgânicos também têm sido utilizados com sucesso como extensores de cadeia para PET assim como suas combinações com bis-oxazolinas. Suas limitações são a formação em excesso de grupos de ácidos durante reação do PMDA com PET o que limita a

estabilidade do produto, além do alto custo e toxicidade presente na maioria dos fosfitos orgânicos (Jacques *et al.*, 1996; Incarnato *et al.*, 2000; Cavalcanti *et al.*, 2007; Nascimento *et al.*, 2010).

A eficácia dos di-isocianatos e di-epóxidos como extensores de cadeia também tem sido investigada (Torres, Robin e Boutevin, 2001; Zhang *et al.*, 2010), pois sua reação com o grupo hidroxilo é rápida e leva à formação de um carbamato estável (1) (Figura 3.7a), enquanto a reação com o grupo carboxílico do PET oferece terminações O-acylcarbamatos instáveis (3) (Figura 3.7b), eventualmente se decompondo em amidas com perda de CO₂. No entanto, em temperaturas de processamento do PET (tipicamente entre 260-280°C) a estabilidade do grupo carbamato (ou uretano) pode ser insuficiente. Em altas concentrações de isocianato, a formação de alofanatos (2) e ureia (5) por reação do uretano e o grupo amida, respectivamente, com outro isocianato não pode ser excluída, o que pode levar à formação de cadeias ramificadas (Figura 3.6). Por outro lado, os epóxidos reagem preferencialmente com os grupos carboxilos, que conduz à formação de ésteres e um grupo hidroxilo secundário, que pode eventualmente participar nas reações de transesterificação com outras cadeias de PET (Japon *et al.*, 2000) (Figura 3.8).

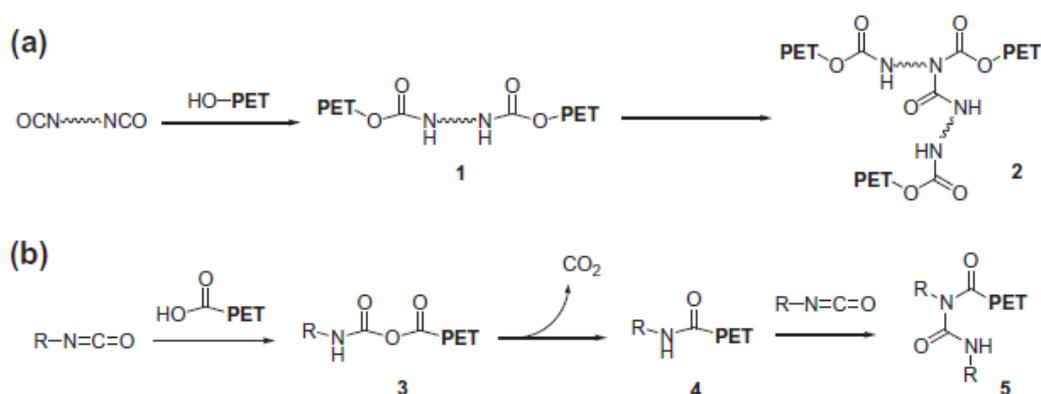


Figura 3.7 - Reação de extensão de cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di- isocianatos.

Fonte: Raffa et al. (2012).

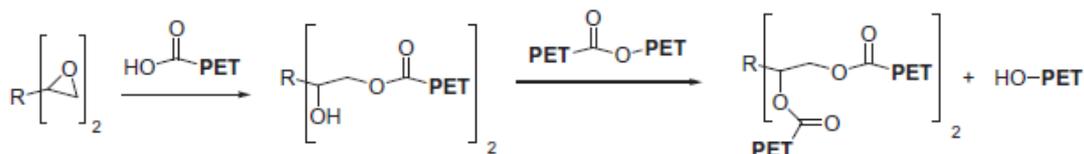


Figura 3.8 - Extensão da cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di-epóxidos.

Fonte: Raffa et al. (2012).

Isocianatos são geralmente mais reativos do que epóxidos e anidridos (Zhang *et al.*, 2010). Alguns extensores de cadeias polifuncionais tais como compostos poliepoxídicos oligoméricos lineares ou ramificados de baixa massa molar (Japon *et al.*, 2000; Xanthos *et al.*, 2001) e poliisocianatos oligoméricos (Zhang *et al.*, 2009), também vêm sendo estudados visando obter PET com cadeia estendida ramificada e com propriedades reológicas adequadas para a produção de espumas de PET.

Normalmente, estas reações de extensão de cadeia podem ser realizadas de maneira eficaz na fusão, usando reatores de fusão existentes, ou em extrusora de mono ou dupla rosca, operando em condições normais (Haralabakopoulos, Tsiourvas e Paleos, 1999; Awaja, Daver e Kosior, 2004). As vantagens do uso de extensores de cadeia em comparação ao processo de ré-polimerização no estado sólido são: menores custos do sistema, maior flexibilidade e mais rápida reação de extensão, sem necessidade de qualquer investimento adicional (Scheirs, 2003).

Neste trabalho o extensor de cadeia usado foi o Joncryl que é composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi) em composições patenteadas. De acordo com Sokolowski (2010), esta mistura de aditivos maximiza a viscosidade do fundido pela formação de ramificações e é importante para aplicações onde elevada resistência do fundido é necessária, como por exemplo, na moldagem por sopro e na fabricação de espumas. A estrutura química geral deste extensor de cadeia está apresentada na Figura 3.9, onde: R_1-R_5 são H, CH_3 ou cadeia alifática; R_6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes *grades* de Joncryl são possíveis.

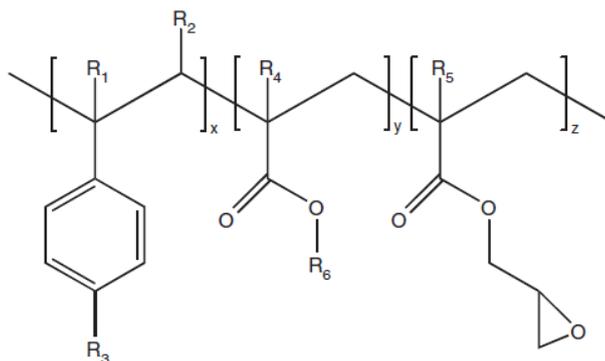


Figura 3.9 - Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi.
Fonte: Villalobos et al. (2006); Sokolowski (2010).

3.6 Misturador Interno de Laboratório

O misturador interno de laboratório é um equipamento amplamente utilizado em laboratórios acadêmicos e industriais para preparar pequenas amostras de blendas e compósitos; testar novas formulações e aditivos, etc. É um equipamento para processamento descontínuo ou em batelada (“batch”). Consiste em uma câmara de processamento, formada por duas metades de câmaras cilíndricas interconectadas; dois rotores perfilados que giram em eixos paralelos e centrados nas câmaras (Figura 3.10) (Canedo, 2013).

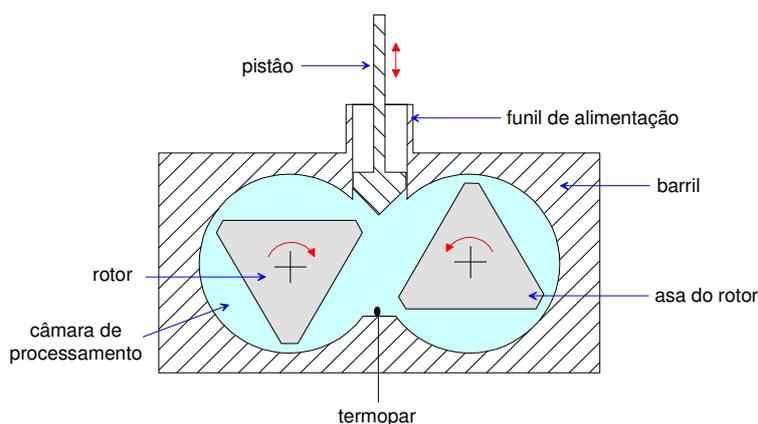


Figura 3.10 - Seção transversal de um típico misturador interno de laboratório.
Fonte: Canedo (2013).

Usualmente, a distância entre os eixos é maior que o diâmetro das câmaras e os rotores giram em direções opostas (contra-rotação), a velocidades diferentes. As asas dos rotores são retorcidas helicoidalmente,

para favorecer a circulação axial do material no interior da câmara de processamento. Os insumos são alimentados por meio de um funil, fechado com um pistão durante o processamento. O material processado, no estado fundido é retirado manualmente desmontando a placa frontal da câmara. Os misturadores de laboratório são fornecidos com vários tipos de rotores que podem ser facilmente trocados, permitindo processar materiais com diversos requerimentos de intensidade de mistura. As especificações mais comuns do misturador interno de laboratório mostram que os volumes livres da câmara de processamento podem ser entre 50 e 500 cm³, as velocidades de rotação dos rotores até 250 rpm e as temperaturas até 450 °C (Canedo, 2013).

Tanto a velocidade nominal de rotação dos rotores N quanto a temperatura da parede da câmara de processamento (controlada pelo sistema de aquecimento elétrico e resfriamento pneumático ou hidráulico) T_0 são comumente operados a valores constantes. O misturador é operado com a câmara parcialmente vazia (ou parcialmente cheia). O fator de preenchimento f é a fração do volume livre da câmara de processamento V_F ocupada pelo material. O volume ocupado fV_F está relacionado com a massa de insumos m através da densidade ρ (média, no caso de sistemas heterogêneos) do material (Canedo, 2013; Duarte, 2013):

$$m = \rho f V_F \quad (3.1)$$

A massa é constante para um determinado teste, mas a densidade depende da temperatura, variável durante o processamento. Portanto, o fator de preenchimento depende das condições em que será avaliado. Duas condições são usualmente consideradas: as condições da alimentação (sólidos à temperatura ambiente) e as condições terminais de processamento no estado fundido. O fator de preenchimento é escolhido para completar o trio de condições de processamento, junto com a velocidade nominal dos rotores e a temperatura da parede da câmara: N , T_0 e f . Duas variáveis de processamento, dependentes do tempo t , são fornecidas pelo “software” do equipamento que são o torque $Z(t)$ e a temperatura do material $T(t)$. O torque está diretamente

relacionado com a taxa de dissipação de energia mecânica no interior da câmara de processamento (Canedo, 2013):

$$\dot{E} = 2\pi NZ \quad (3.2)$$

O gráfico de torque versus tempo para velocidade de rotação constante é equivalente ao gráfico da taxa de dissipação versus tempo. No início ($t = 0$) o material é alimentado como sólido particulado (grânulos ou pó) à temperatura ambiente. O conteúdo da câmara de processamento é aquecido através das paredes do misturador e pela energia mecânica dissipada pelo atrito entre partículas, pelo atrito entre as partículas e a parede da câmara, e pela energia mecânica dissipada através da deformação plástica das partículas poliméricas, submetidas a tensões compressivas e de cisalhamento entre o rotor e a parede do misturador. Com o tempo, o polímero “funde” (fusão da fase cristalina – nos polímeros semicristalinos – e/ou amolecimento da fase amorfa – em todos os casos) e os mecanismos de dissipação em sólidos são gradualmente substituídos pelo mecanismo de dissipação viscosa (atrito entre camadas de fluido) no material em estado fundido. A etapa de processamento segue uma série de estágios, convenientemente citado na literatura como segue abaixo e a visualização destes estágios pode ser facilmente observada pelo gráfico torque versus tempo na Figura 3.11 (Canedo, 2013):

- 1) Ocorre a deformação elástica das partículas sólidas (Torque próximo a 0);
- 2) Dissipação de energia pelo atrito entre sólidos e pela deformação plástica das partículas poliméricas (Torque aumenta);
- 3) O polímero funde e os mecanismos de dissipação em sólidos são gradualmente substituídos pela dissipação viscosa no fundido (Torque diminui);
- 4) Dissipação viscosa no fundido (Torque estável).

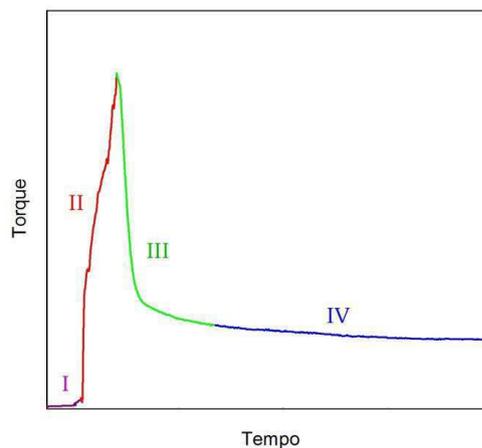


Figura 3.11 - Gráfico Torque versus tempo típico de um sistema polimérico. Fonte: Canedo (2013).

O modelo desenvolvido neste trabalho se aplica exclusivamente ao estágio terminal do processamento, o processamento do polímero fundido, ou seja, o 4º estágio. O torque é uma medida direta da taxa de dissipação de energia mecânica, Eq.(3.2), como já citado anteriormente, ou seja, o comportamento torque-tempo é regido pela disponibilidade de mecanismos de dissipação de energia mecânica que possam ser engajados durante o processamento. Sabendo deste fato é errado se atribuir o aumento do torque na primeira parte do pico (estágio II) à fusão do polímero, alguns denominam até de “pico de fusão” este aumento é devido à crescente contribuição do mecanismo de dissipação por deformação plástica na medida em que aumenta a temperatura, e diminui na segunda parte do pico (estágio III) devido à supressão do mecanismo de dissipação por atrito entre sólidos, ao efeito lubrificante do fundido no início da fusão (ou à queda do coeficiente de atrito com a temperatura) e à progressiva diminuição da contribuição do mecanismo de dissipação por deformação plástica à medida que a quantidade de polímero sólido diminui. O torque necessário para movimentar o material na câmara de processamento em completa ausência de dissipação de energia mecânica não é nulo, mas representa uma fração desprezível (menor que 0,1%) do torque observável durante o processamento (Canedo, 2013; Canedo, 2014).

De forma geral o misturador interno de laboratório também chamado reômetro de torque, permite determinar as características reológicas dos materiais e avaliar a viscosidade de fluidos newtonianos e não newtonianos, em particular de resinas poliméricas fundidas (Canedo, 2013; Duarte, 2013).

No decorrente trabalho a estimativa da massa molar do PET, durante o processamento (determinação “online”) a partir das curvas obtidas diretamente do misturador interno é uma ferramenta rápida e precisa para avaliar a eficiência da extensão de cadeia do PET.

3.7 Revisão Bibliográfica Específica

Japon *et al.* (2000) investigaram o processo de reação do poli (tereftalato de etileno) (PET) modificado com três diferentes aditivos multifuncionais a base de epóxi, com o objetivo de produzir espumas de PET por um processo de extrusão e aumentar a resistência em fusão. Foi utilizado para esta pesquisa o copolímero PET (grau garrafa) produzido a partir de dimetil tereftalato e etileno glicol com viscosidade intrínseca de 0,81 dL/g e massa molar média de 52 g/mol. As medidas de grupos carboxilos e hidroxilas presentes são de 15 e 60 mmol/g, respectivamente. Os aditivos usados foram o 4-glicidiloxi-N, N'-diglycidaniline (Araldite MY 0510) que é uma resina de baixa viscosidade, tri-funcional, com massa de epóxi equivalente a 102,7 g/mol; Tetraglicidilodiamino difenil metano (TGDDM) de nome comercial Araldite MY 721, que é uma resina tetra-funcional com uma massa de epóxi teórica equivalente a 105,5 g/mol e a resina éter glicídico de bisfenol A Novolac (resina Epon SU-8) que tem uma funcionalidade alta de epóxi cerca de oito e massa de epóxi teórica de 174,7 g/mol. Inicialmente foi verificada a reatividade dos aditivos, pela análise da estabilidade térmica dos mesmos por calorimetria exploratória diferencial (DSC-7, Perkin Elmer) e pela reatividade dos aditivos com os grupos terminais do PET usando modelos de moléculas que se assemelham com a cadeia do PET. Foi possível assim diferenciar a reação dos grupos carboxílicos e hidroxilos com o epóxi, uma vez que os grupos epóxis são conhecidos por reagirem de forma diferente com grupos -OH e -COOH. Em seguida analisou-se a reação entre os aditivos e o PET durante processamento em um reômetro de torque e em uma extrusora co-rotativa. Para este fim, o PET foi seco a 150°C durante 6 horas e os aditivos foram secos a 40-50°C durante 24 horas. No reômetro de torque a mistura foi realizada a 270°C a uma velocidade de rotores de 40 rpm e para a extrusão as temperaturas foram de 220°C no alimentador, 270°C no centro e a 250°C na saída, a velocidade foi de 50 rpm e uma segunda extrusão

deste material foi realizado sob as mesmas condições. De acordo com os resultados o estudo demonstrou que a reação de homopolimerização de epóxis tri e tetra-funcional em um processo de extrusão ocorrem antes da mistura estar completa. No entanto, em tempos de residência curtos típicos de um processo por extrusão, essa reação permanece limitada, induzindo a um aumento da funcionalidade média por molécula. A reatividade entre COOH e os grupos epóxi tem se mostrado rápida e eficaz, enquanto que a reação entre hidroxilas e grupos epóxis parece ser menos eficiente. As resinas de epóxi usadas neste estudo mostraram diferenças consideráveis na sua reatividade com o PET. Nenhuma reação entre o PET e o aditivo epóxi octo-funcional foi observada, indicando claramente que esta resina não afeta a estrutura molecular do PET. A resina epoxi tetra-funcional se mostrou a mais eficiente em aumentar as propriedades reológicas do PET. Pelo estudo foi possível verificar também que o tempo mínimo de extrusão necessária para alcançar uma reação completa corresponde a duas extrusões em extrusora dupla rosca, sendo possível um aumento de oito vezes da massa molecular do PET e a viscosidade intrínseca resultante do PET modificado foi de 1,13 dL/g.

Villalobos e colaboradores (2006) avaliaram o efeito da adição do oligômero funcional (funcionalidade maior que 4) de estireno-acrílico-epóxi, Joncryl-ADR-4368 em promover reações de extensão de cadeia no reprocessamento e reciclagem de plásticos de condensação. Foi empregado no estudo matrizes de polibutadieno tereftalato (PBT) virgem, poliamida 6 (PA6), três diferentes grades de policarbonato pós-consumo e amostras de polietileno tereftalato (PET) – virgem, pós-consumo e precursor para repolimerização no estado sólido (SSP). As misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca corrotativa Werner e Pfliederer ZKS-25mm operando na velocidade de 150 rpm sem vácuo. A extrusora dispunha de um sistema gravimétrico sincronizado que permitiu a alimentação simultânea dos polímeros e do aditivo diretamente na primeira zona da extrusora. Os materiais foram secos previamente, de acordo com sugestão dos respectivos fabricantes, e processados com temperaturas das zonas ajustadas para atingir temperaturas de fusão específicas. No caso do PET $T_m = 280^\circ\text{C}$. O aditivo Joncryl-ADR-4368 foi usado como recebido e nenhum catalisador foi empregado. As amostras do PET contendo o aditivo, em teores que variaram de 0 a 2%, foram

caracterizadas por viscosidade intrínseca (η) e as demais matrizes por reometria capilar, viscosidade intrínseca, propriedades tênsis e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) de acordo com o tipo de matriz. Conforme os resultados obtidos, o Joncryl-ADR-4368 foi eficiente em promover a extensão das cadeias do PET revertendo a perda na massa molar decorrente de processos de degradação, mesmo em níveis muito pequenos de uso (inferior a 1,5%).

Zhang *et al.* (2010) estudaram a extensão de cadeia do PET grade industrial (viscosidade intrínseca 0,68 dL/g) com o aditivo extensor de cadeia bisfenol-A dicianato (BADCy) utilizando um misturador interno Haake Rheomix 600 empregando velocidade de 60 rpm a 230 °C durante 18 min sob mistura reativa. O PET foi seco em estufa à vácuo a uma temperatura de 140°C durante 6 horas. Durante o processamento o aditivo foi adicionado após a fusão total do polímero em um tempo de aproximadamente 8 min em teores correspondentes a 1, 2 e 3 pcr (partes por cem de resina). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), viscosidade intrínseca (η), teor de carboxilas determinada de acordo com método de Pohl's (titulação química), reometria oscilatória por placas paralelas e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os espectros de FTIR e a determinação dos grupos carboxílicos por titulação confirmaram a reação entre o PET e o BADCy durante a extensão de cadeia. O aumento da massa molar teve relação com o teor de aditivo usado, verificado pelo aumento dos valores de torque e de viscosidade. A viscosidade do fundido e a elasticidade do PET contendo o extensor de cadeia foram consideravelmente superiores aos do PET sem o extensor. Pela análise de DSC foi possível observar as temperaturas de fusão (T_m) e de cristalização (T_c) e com isso aferir que cristais menos perfeitos foram formados devido a redução na mobilidade das cadeias do PET aditivado o que resultou em menores valores de temperatura de fusão.

Raffa *et al.* (2012) avaliaram o efeito de quatro extensores di- e polifuncionais de cadeia disponíveis comercialmente com funcionalidade e grupos reativos diferentes (epóxidos e isocianatos) na massa molar; arquitetura molecular e viscosidade de um poli (tereftalato de etileno) pós-consumo (r-PET) oriundo de garrafas de bebidas (viscosidade intrínseca de 0,75 dL/g). Foram estudados dois extensores bifuncionais, o 1,6-diisocianato-hexano (NCO) e o

1,4-butanediol diglicidil éter (EPOX) e dois polifuncionais, o poli (fenil isocianato-co-formaldeído) (P-NCO) e o copolímero de estireno-acrílico-epóxi Joncryl® ADR-4368 (P-EPOX). As amostras de r-PET aditivadas com os extensores de cadeia foram preparadas em um misturador interno Brabender operando a 270 °C e velocidade de 50 rpm, com tempo de mistura de 10 min. Os extensores de cadeia foram empregados em diferentes teores, o NCO de 0,5 a 1,7% e o EPOX de 0,6 a 2,04% em massa com o objetivo de refinar os parâmetros reológicos obtidos experimentalmente e compará-los com modelos matemáticos semi-empíricos. As amostras foram caracterizadas por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e propriedades mecânicas, empregando filmes moldados por compressão (ASTM D 638). De acordo com os resultados obtidos a reatividade do isocianato com os grupos terminais do r-PET foi maior que a do diepóxido. Os extensores de cadeia polifuncionais aumentaram significativamente a viscosidade do fundido. Com os dados obtidos os autores conseguiram desenvolver um modelo matemático capaz de estimar variações da massa molar e da sua distribuição de massa molar como uma função do tipo e da quantidade de extensor de cadeia. Ambos os extensores de cadeia bifuncionais causaram um ligeiro aumento no módulo de Young e diminuição no alongamento na ruptura. Por outro lado, com os polifuncionais P-NCO e P-EPOX o módulo de Young diminuiu significativamente com o aumento da fração de extensor de cadeia, e um aumento inicial do alongamento na ruptura foi observado. Os extensores difuncionais e polifuncionais contendo grupos reativos isocianatos (NCO) causaram redução significativa na temperatura de cristalização e suas respectivas entalpias. Os autores verificaram que as alterações estruturais afetaram a viscosidade sem comprometer as propriedades mecânicas do material final, quando comparado ao PET não modificado.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O poli (tereftalato de etileno) – PET pós-consumo (PETPC) utilizado neste estudo, fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de flakes, foi proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolores do estado da Paraíba (Figura 3.1a) com viscosidade intrínseca teórica por volta de 0,73 dL/g (Duarte, 2013). Para fins de comparação foi utilizado também o PET virgem (PETV), grau garrafa, de nome comercial Cleartuf® Turbo™ fornecido pelo Grupo Mossi e Ghisolfi (M&G) /PE/Brasil na forma de grânulos (Figura 4.1b). Segundo fornecedor, este PET tem viscosidade intrínseca de 0,88 dL/g e é indicado para fabricação de embalagens sopradas para o setor de alimentos.



Figura 4.1 – Polímeros utilizados: PETPC (a) e PETV (b).
Fonte: Própria (2014).

O aditivo POLYAD PR 002 (blenda composta pelos aditivos Joncryl 4368 e Joncryl 4370) fornecido pela BASF, na forma de grânulos, foi empregado como extensor de cadeia para os polímeros PETV e PETPC. Segundo o fornecedor, o aditivo POLYAD PR 002 apresenta massa molar (M_w) de 6800 g/mol; transição vítrea de 54°C; massa de Epóxi equivalente a 285 g/mol; com 4 a 10 unidades de grupos epóxi por molécula (Al-Itry, Lamnawar e Maazouz, 2012); faixa de temperatura de uso compreendida entre 170 a 300°C e dosagem de aplicação recomendada entre 0,1 a 2,0% (BASF, 2012).

4.2 Métodos

Os polímeros (PETV e PETPC) foram secos, antes da etapa de processamento, em estufa a vácuo na temperatura de 160 °C por um período de 6 horas, permanecendo sob vácuo por mais 16 horas a 30 °C. Este procedimento foi necessário em função da alta higroscopicidade do PET e baseado em estudos do grupo de pesquisa (Duarte, 2013; Teófilo *et al.*, 2014). Em seguida, amostras de PETV e PETPC, sem e com o extensor de cadeia (POLYAD PR 002), foram preparadas em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC (Figura 4.2), utilizando rotores do tipo roller a uma velocidade de 60 rpm, com temperatura da parede da câmara de processamento mantida em 265 °C.



Figura 4.2 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.

Fonte: Duarte (2013).

Na primeira etapa do trabalho as amostras de PETV e PETPC, sem e com o extensor de cadeia foram processados por 16 minutos e foi avaliado o comportamento da massa molar do PET em presença de três concentrações de extensor de cadeia (1,5%, 3% e 5% em massa) a partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento acima citado.

Após análise dos resultados obtidos na primeira etapa partiu-se para uma segunda fase de processamento do PETV e PETPC, sem e com o

extensor de cadeia mantendo-se as mesmas condições de processamento, porém aumentou-se o tempo de processamento para 30 minutos e avaliou-se o comportamento da massa molar do PET em presença agora de duas concentrações de extensor de cadeia (1,5% e 3% em massa). Em seguida essas amostras foram reprocessadas nas mesmas condições de processamento citado acima, porém sem a incorporação de mais aditivo extensor de cadeia.

A massa dos insumos foi calculada de forma a se obter um fator de enchimento (f) de 85% de acordo com a Eq. (3.1) apresentada na Seção 3.7 (Canedo, 2013). A metodologia usada para o processamento dos sistemas está apresentada em um organograma na Figura 4.3 para melhor observação das etapas realizadas até a obtenção final das amostras aditivadas.

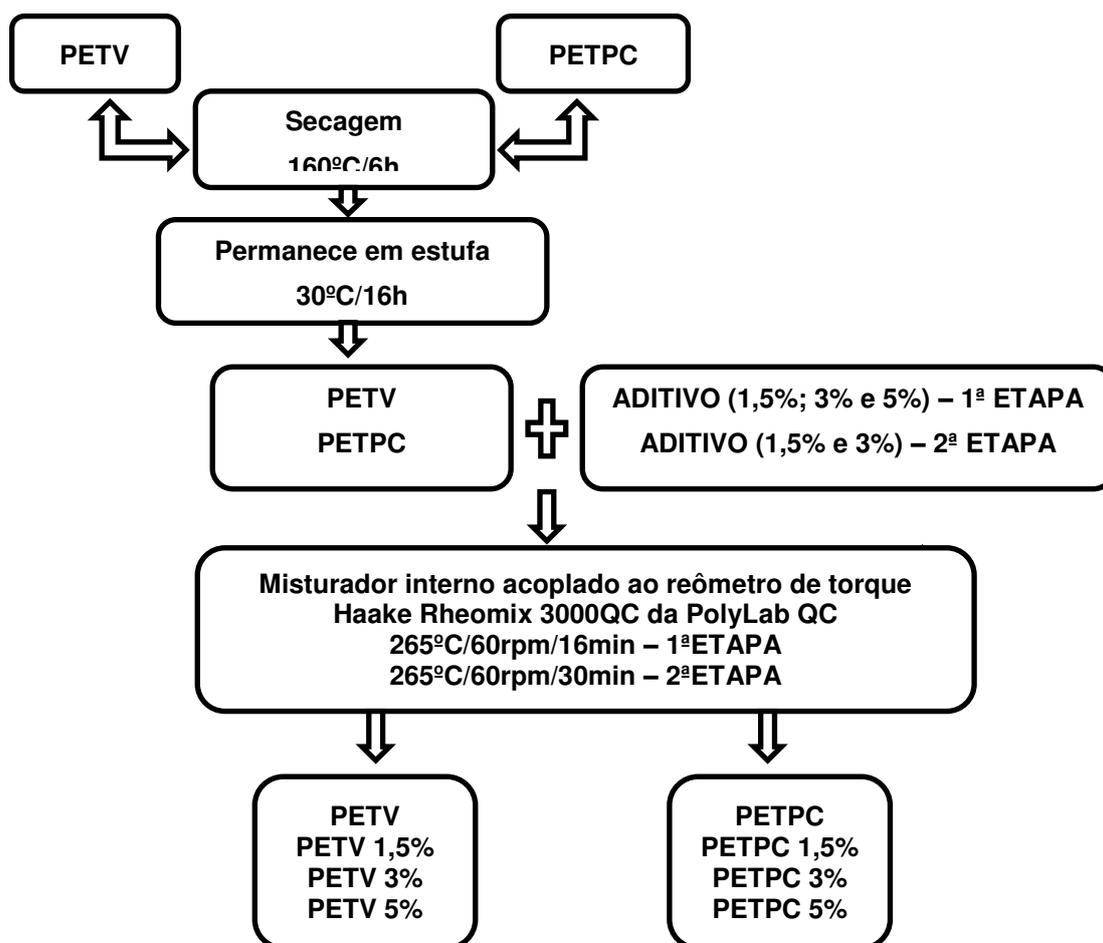


Figura 4.3 – Organograma das etapas realizadas para obtenção dos sistemas.

4.3 Caracterização

4.3.1 Reômetro de Placas Paralelas

Os testes reológicos foram utilizados para analisar o comportamento do PETV e do PETPC com relação as suas viscosidades e assim melhor discutir os resultados obtidos no reômetro. Os módulos de armazenamento (G') e de perdas (G'') em cisalhamento foram determinados para amostras de PETV e PETPC a três temperaturas (T): 265°C, 285°C e 305°C em reômetro de placas paralelas Anton Parr, modelo Physica MCR 301, com placas de 25 mm de diâmetro e distância entre placas de 1 mm, operado em modo oscilatório com amplitude de 8 miliradianos (0,46°), no intervalo frequências (ω) de 1 a 100 s⁻¹.

O módulo da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) foi avaliado pela Eq. (4.1) para confirmar o valor reportado pelo software do equipamento (Bird, Stewart e Lightfoot, 2007):

$$|\eta^*| = \sqrt{\left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G''}{\omega}\right)^2} \quad (4.1)$$

A regra de Cox-Merz foi utilizada para interpretar o módulo da viscosidade complexa como função da frequência de oscilação em termos da viscosidade de cisalhamento (η) como função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) (Bird, Stewart e Lightfoot, 2007):

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega) \quad \text{para} \quad \dot{\gamma} = \omega$$

Cabe lembrar que a taxa de cisalhamento na câmara de processamento do misturador interno de nosso laboratório, nas velocidades de rotação dos rotores usuais (30 a 120 rpm) fica na faixa de taxas de cisalhamento de 1 a 100 s⁻¹; igualmente, o PET é processado nesse equipamento a temperaturas em torno de 285°C, dentro da faixa de temperaturas testada (265°C a 305°C).

O logaritmo da viscosidade newtoniana, $\ln(\eta_0)$, foi plotado como função da diferença de temperaturas $T - T_0$, utilizado como referência $T_0 = 285^\circ\text{C}$,

para estimar o coeficiente de temperatura da viscosidade (β) de acordo com a expressão (Bird, Stewart e Lightfoot, 2007):

$$\eta_0 = \eta_{00} \exp\{-\beta(T - T_0)\} \quad (4.2)$$

ou

$$\ln \eta_0 = \ln \eta_{00} - \beta \cdot (T - T_0) \quad (4.3)$$

4.3.2 Reômetro de Torque

A reometria de torque foi utilizada, com finalidade de estudar a reatividade do PET na presença do extensor de cadeia. Quando estas reações ocorrem, a viscosidade do material e os valores de torque aumentam durante o ensaio. Para avaliar os dados obtidos no reômetro de torque utilizou-se a taxa de dissipação de energia mecânica (potência) fornecido pelo equipamento. Onde essa taxa na câmara de processamento do misturador corresponde ao produto da velocidade angular dos rotores e do torque suprido aos mesmos, que depende do tempo $Z = Z(t)$.

Como já explicado anteriormente na Seção 3.6, no misturador interno, a taxa de dissipação de energia mecânica na câmara de processamento $\dot{E} = \dot{E}(t)$ está diretamente relacionada com o torque total $Z = Z(t)$ e velocidade nominal de rotação dos rotores (N), é mantida constante durante os testes. A Eq. (3.2) é uma expressão global, válida em todos os estágios de processamento (Ruthardt, 2012). Durante o estágio de processamento do polímero fundido, a energia mecânica é dissipada pelo atrito viscoso entre camadas do fluido. Nessas condições, a taxa de dissipação local ($\delta\dot{E}$) em um elemento de volume (δV) é proporcional à viscosidade do polímero fundido (η) e à segunda potência da taxa de deformação ($\dot{\gamma}$) (Bird, Stewart e Lightfoot, 2007):

$$\delta\dot{E} = \eta\dot{\gamma}^2 \delta V \quad (4.4)$$

É possível integrar a Eq. (4.4) em todo o volume ocupado da câmara de processamento do misturador interno de laboratório e expressar a taxa de

dissipação de energia mecânica em termos da taxa de cisalhamento (que depende unicamente da velocidade de rotação dos rotores) e da viscosidade do fundido avaliada a essa taxa média de cisalhamento e à temperatura média do material (Alves *et al.*, 2014):

$$\dot{E} = \eta(\bar{\dot{\gamma}}, \bar{T}) \bar{\dot{\gamma}}^2 f V_F \quad (4.5)$$

onde f é o fator de preenchimento nas condições de processamento e V_F é o volume livre da câmara, um parâmetro geométrico que depende do modelo do instrumento e do tipo de rotores escolhidos. No misturador interno utilizado (Haake Rheomix 3000 com rotores tipo roller, operando a 60 rpm), a taxa de cisalhamento média pode ser estimada na faixa de 30 a 40 s^{-1} (Alves, 2012; Alves *et al.*, 2014). Nessas condições, de acordo com os testes reológicos discutidos na Seção 5.1 do presente trabalho, o PET se comporta como fluido newtoniano, com viscosidade independente da taxa de cisalhamento (viscosidade limite no platô newtoniano η_0).

A partir das Eq. (3.2) e (4.5) chega-se à expressão:

$$Z = \eta_0(\bar{T}) \cdot \frac{\bar{\dot{\gamma}}^2 f V_F}{2\pi N} \quad (4.6)$$

Para a comparação de testes conduzidos a mesma velocidade rotação dos rotores e com o mesmo grau de preenchimento da câmara:

$$Z \propto \eta_0(\bar{T}) \quad (4.7)$$

Tanto o torque (Z) quanto a temperatura média do material (\bar{T}) são funções tempo; a Eq.(4.7) é válida no último estágio de processamento, quando o polímero se encontra no estado fundido.

A dependência da viscosidade newtoniana com a temperatura pode ser expressa em termos de coeficiente exponencial de temperatura β (Tadmor e Gogos, 2006):

$$\eta_0(\bar{T}) = \eta_0(T_0) \exp\{-\beta(\bar{T} - T_0)\} \quad (4.8)$$

onde T_0 é uma temperatura de referência arbitrária.

A viscosidade newtoniana dos polímeros de elevada massa molar e moderada polidispersividade pode ser expressa em termos da massa molar média ponderal \bar{M}_w através da expressão (Dealy e Larson, 2006):

$$\eta_0 = K \bar{M}_w^{3,5} \quad (4.9)$$

onde K é um parâmetro que depende do tipo de polímero e da temperatura. Substituindo na Eq. (4.8) se obtém:

$$\eta_0(\bar{T}) = K(T_0) \bar{M}_w^{3,5} \exp\{-\beta(\bar{T} - T_0)\} \quad (4.10)$$

Levando em consideração as Eqs. (4.7) e (4.10), comparando o torque medido ao mesmo tempo de processamento em dois testes (índices “1” e “2”), conduzidos nas mesmas condições:

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \left(\frac{M_2}{M_1}\right)^{3,5} \exp\{-\beta(T_2 - T_1)\} \quad (4.11)$$

ou

$$\alpha = \frac{M_2}{M_1} = \left(\frac{Z_2}{Z_1}\right)^{\frac{1}{3,5}} \exp\left\{\frac{\beta}{3,5}(T_2 - T_1)\right\} \quad (4.12)$$

onde temos simplificado a expressão das massas molares médias ponderais para M_1 e M_2 . Note que razões de torques e massas molares são independentes da escolha de temperatura de referência (T_0). O parâmetro α é o aumento ($\alpha > 1$) ou diminuição ($\alpha < 1$) da massa molar no teste 2 relativa à massa molar no teste 1.

Para minimizar a incerteza devida a pequenas variações dos sinais (torque e temperatura) registrados pelo equipamento, pode ser conveniente

não utilizar valores pontuais, $Z(t)$ e $T(t)$, mas torques e temperaturas médios, avaliados em um intervalo de tempo $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$Z_m = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} Z(t) dt$$

$$T_m = \frac{1}{\Delta t} \int_{t_1}^{t_2} T(t) dt$$
(4.13)

Sendo Z_2 o torque obtido em um teste após a incorporação do aditivo extensor de cadeia e Z_1 o torque obtido em um teste nas mesmas condições, mas antes da aditivação, o parâmetro α é uma medida da efetividade do aditivo nas condições testadas. Em algumas situações pode ser conveniente discutir os resultados em termos do aumento percentual da massa molar como segue na Eq. (4.14). Procedimentos semelhantes têm sido utilizados em outros trabalhos do nosso grupo de pesquisa (Duarte *et al.*, 2013; Costa *et al.*, 2014).

$$100 \frac{\Delta M}{M_1} = 100(\alpha - 1)$$
(4.14)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Testes Reológicos

Os testes reológicos contribuíram na obtenção de resultados experimentais precisos a respeito da viscosidade do PET e sua dependência com a temperatura, facilitando assim a interpretação dos resultados que serão discutidos na próxima seção. Os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência (ω) na faixa entre 1 e 100 s^{-1} foram determinados em três temperaturas (T): 265°C, 285°C e 305°C para as amostras de PETV (Figura 5.1) e PETPC (Figura 5.2). O emprego dessas temperaturas foi determinado por estar na faixa de temperatura usual de processamento do PET no reômetro de torque. O módulo da viscosidade complexa ($|\eta^*|$) foi avaliado usando a Eq. (4.1) confirmando os valores obtidos pelo software do equipamento. De acordo com os resultados foi possível observar que tanto o

módulo de armazenamento (G') quanto o de perda (G'') diminuíram com o aumento da temperatura. Sendo que o PETPC apresentou maiores valores dos módulos quando comparado ao PETV, sugerindo que o PET oriundo de material pós-consumo apresentou maior viscosidade que o virgem, fato que pode ser atribuído a sua origem, pois por se tratar de um insumo oriundo de pós-consumo, possui uma variedade de contaminantes que alteram a sua propriedade.

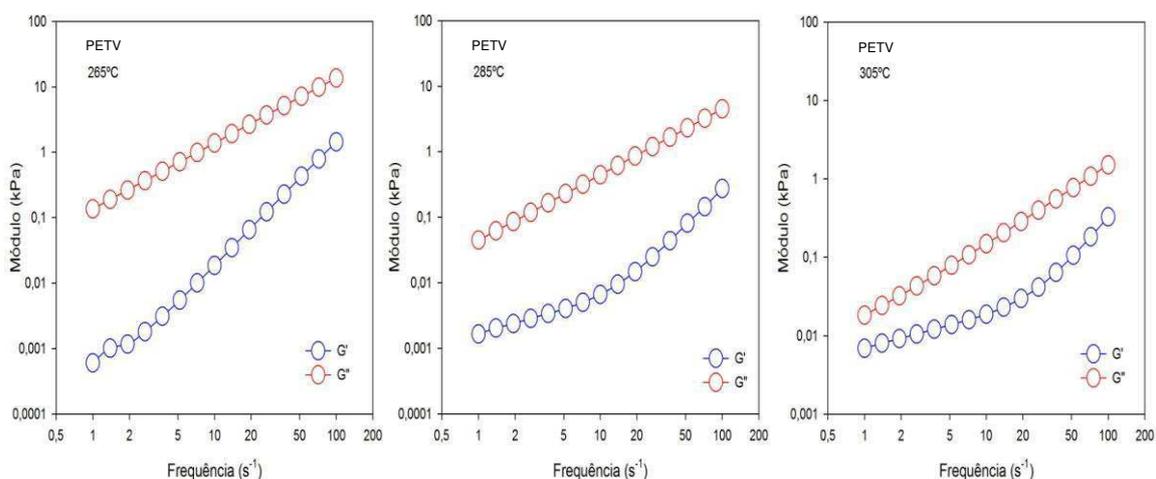


Figura 5.1 - Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência para o PETV nas temperaturas testadas.

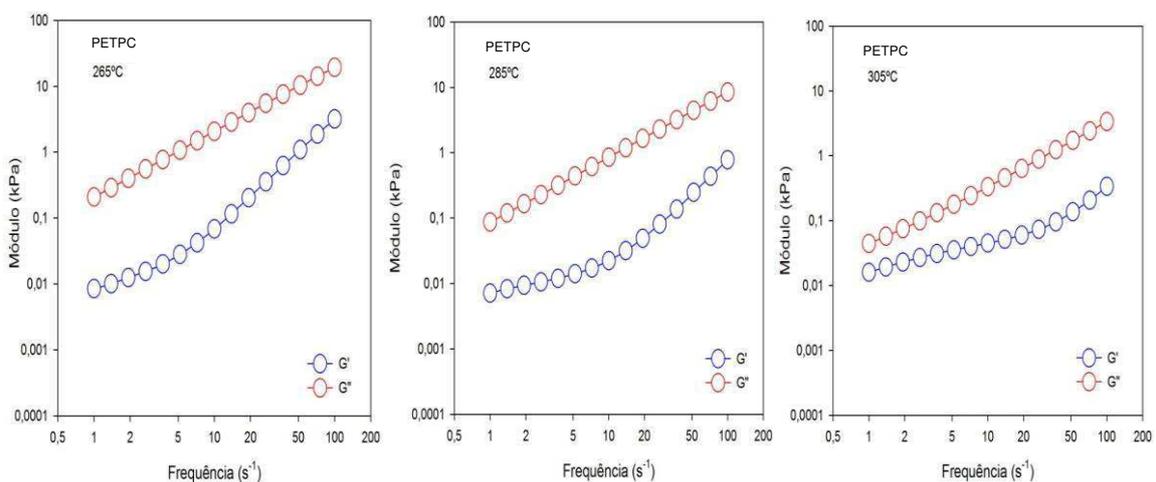


Figura 5.2 - Módulo de armazenamento (G') e perda (G'') em função da frequência para o PETPC nas temperaturas testadas.

Para interpretação da viscosidade de cisalhamento (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) foi utilizado a *regra de Cox-Merz* (Bird, Stewart e

Lightfoot, 2007) para as três temperaturas analisadas, os dados obtidos foram plotados conforme reportado pela Figura 5.3a para o PETV e Figura 5.3b para o PETPC.

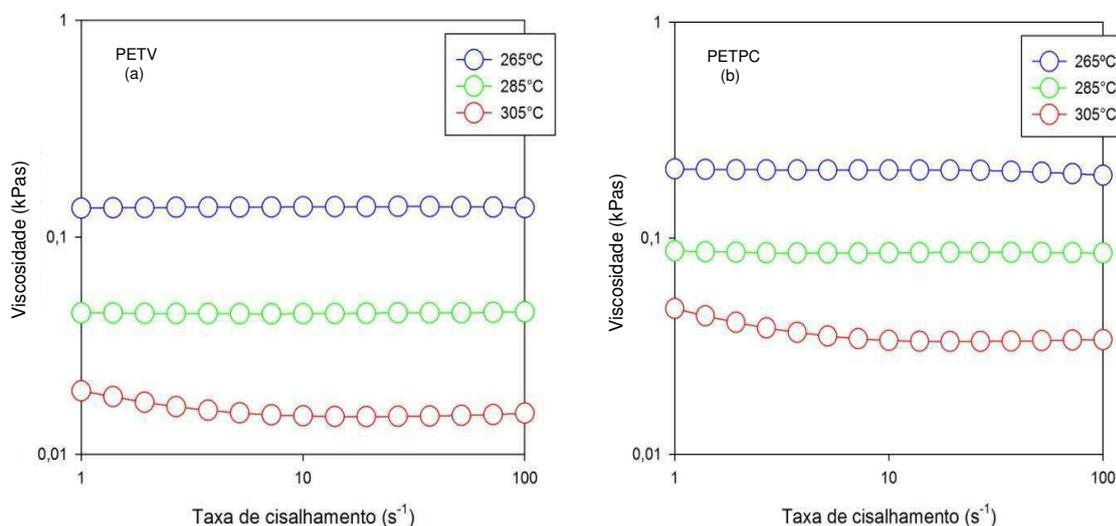


Figura 5.3 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento nas temperaturas testadas para o PETV (a) e PETPC (b).

Conforme observação dos gráficos da viscosidade de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento verificou-se que tanto o PETPC quanto o PETV possuem comportamento semelhante aos fluidos newtonianos nas temperaturas e intervalo de taxa de cisalhamento analisadas, ou seja, com viscosidade independente da taxa de cisalhamento. A Tabela 5.1 apresenta melhor esses resultados obtidos, onde o PETPC, comparado ao PETV, apresentou uma maior viscosidade nas três temperaturas estudadas e quase o dobro na temperatura de 285°C e menor sensibilidade à temperatura (20% a menos na escala logarítmica). Isso pode ser atribuído ao fato de que não se pode garantir que o grade utilizado para a produção do PETPC seja o mesmo do PETV e que pelo simples fato de ser um insumo pós-consumo, ou seja, já ocorreram mudanças em sua cadeia, o PETPC irá apresentar diferentes propriedades, como alta viscosidade e maior sensibilidade a degradação.

Tabela 5.1 - Resultados obtidos das viscosidades do PETV e PETPC nas temperaturas testadas.

T (°C)	Viscosidade η_0 (kPas)	
	PETV	PETPC
265	0,1376 \pm 0,0004	0,2053 \pm 0,0002
285	0,0447 \pm 0,0002	0,0858 \pm 0,0003
305	0,0159 \pm 0,0008	0,0339 \pm 0,0024

Usando a Eq. (4.2) ou (4.3) foi possível realizar uma estimativa do coeficiente de temperatura da viscosidade (β) conforme dados reportados na Tabela 5.2. Com esses dados foi plotado um gráfico do logaritmo da viscosidade newtoniana, $\ln(\eta_0)$ em função da diferença de temperaturas ($T - T_0$) para o PETV (Figura 5.4a) e PETPC (Figura 5.4b), sendo $T_0 = 285^\circ\text{C}$ como referência por estar dentro da faixa de temperatura de processamento do PET.

Tabela 5.2 - Estimativa do coeficiente de temperatura da viscosidade em função do logaritmo da viscosidade newtoniana para o PETV e PETPC.

Amostras	η_0 (kPas)	β ($^\circ\text{C}^{-1}$)
PETV	0,045	0,054
PETPC	0,086	0,045

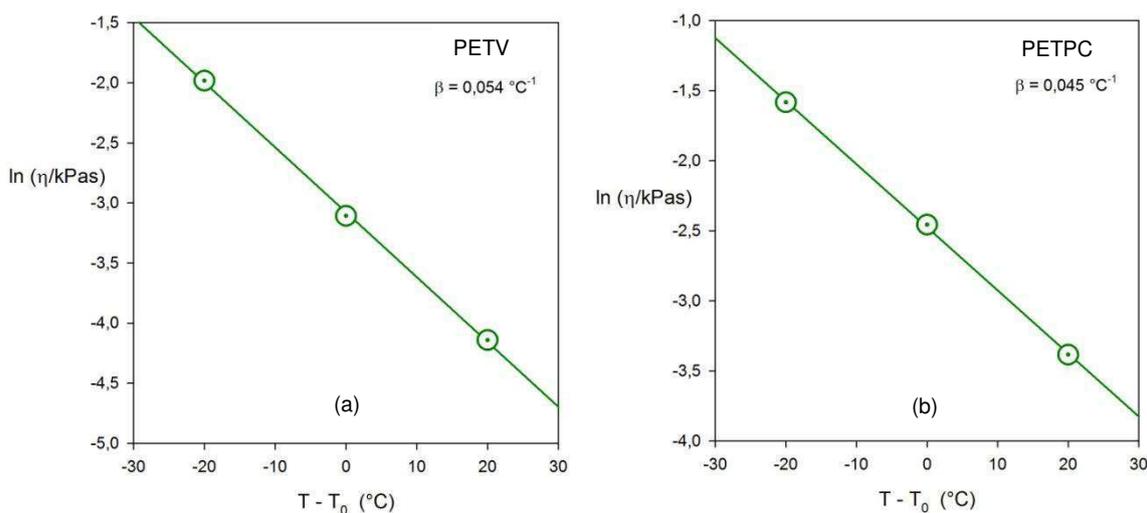


Figura 5.4 - Gráfico de Arrhenius para avaliar o coeficiente de temperatura da viscosidade do PETV (a) e PETPC (b).

Dos testes reológicos ainda podemos tirar a seguinte conclusão: que a massa molar do PET pós-consumo é maior do que a massa molar do PET virgem (14% maior, assumindo uma dependência da viscosidade newtoniana com a potência 3,5 de M_w), visto que o erro experimental nestes testes reológicos é quase nula dada a precisão e consistência dos resultados. Estudos semelhantes foram apresentados por Khanna (1991) e Del Prette (2010).

5.2 Reometria de Torque

Na primeira etapa do processamento as amostras de PET virgem (PETV) e PET pós-consumo (PETPC), sem e com o extensor de cadeia foram processados por 16 min para avaliar o comportamento da massa molar do PET em presença de três concentrações de extensor de cadeia (1,5%, 3% e 5% em massa) a partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento.

O PETV e o PETPC, sem a incorporação do aditivo extensor de cadeia, foram processados em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados. Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) estão apresentados na Figura 5.5. A alimentação do material no reômetro foi realizada intermitentemente (aproximadamente 2 min para o PETV e 3 min para o PETPC), em função do grande volume gerado que preenchia rapidamente a câmara do misturador e impedia a alimentação em uma única etapa. É possível observar aumento nos valores de torque com a alimentação, devido ao atrito entre as partículas e a deformação plástica, seguida da diminuição gradativa (a partir de $t = 3,0$ min). Na medida em que o polímero funde este atua como lubrificante, conseqüentemente o atrito e a deformação são reduzidos até a completa fusão do material com os valores de torque se aproximando de zero para o tempo total de processamento (16 min).

O PETV apresentou uma variação de torque entre as amostras por isso em média podemos considerar que a alimentação deste elevou o torque até um valor máximo de aproximadamente 166 Nm (Figura 5.5a) e depois de $t = 2,5$ min este valor foi reduzido para aproximadamente 24 Nm com a fusão total deste polímero. Após este tempo o torque foi diminuindo gradativamente até

um valor de aproximadamente 3 Nm para o tempo total de processamento empregado neste estudo. O menor valor de torque (1 Nm) para o PETPC no seu estado fundido pode estar relacionado com a origem do material, pois por se tratar de um insumo oriundo de produtos pós-consumo possivelmente se degrada mais do que o PETV durante o processamento resultando em um menor tamanho das cadeias (menor viscosidade). De uma forma geral, observa-se uma boa reprodutibilidade dos dados, sendo a diferença entre as curvas de torque muito pequenas, para ambos os PET's, virgem (PETV) e pós-consumo (PETPC). Resultado análogo foi obtido por Duarte (2013) em estudo semelhante.

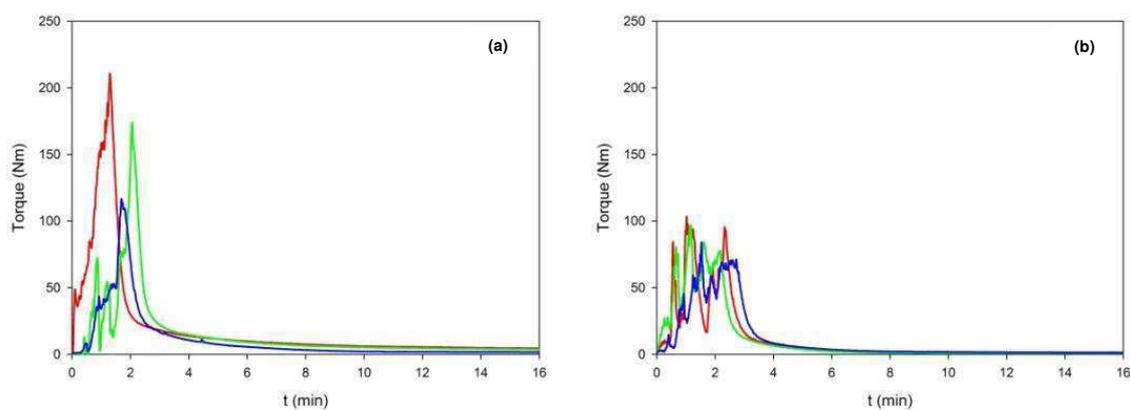


Figura 5.5 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.

Para verificar a influência do teor de extensor de cadeia (1,5%, 3% e 5% em massa) nos valores de torque do PETV e PETPC, inicialmente foram realizados processamentos em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados, porém em alguns casos foi necessária a realização de mais processamentos, visto que em algumas composições a aditivação do PET com extensor de cadeia não aconteceu. Diante deste fato, todos os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) do PETV e PETPC com a incorporação de 1,5%, 3% e 5% de extensor de cadeia estão apresentados nas Figuras 5.6, 5.7 e 5.8, respectivamente, e os resultados foram avaliados nos sistemas em que foi possível identificar a aditivação do PET.

Observam-se, aumentos nos valores de torque no início do processo, quando o material, que se encontra no estado sólido está sendo alimentado seguido da diminuição deste em função da fusão do polímero que leva conseqüentemente à redução da viscosidade. A abertura do pistão em 8 minutos de processamento para a adição do extensor de cadeia resultou numa descompressão e queda do torque. Entretanto, o torque aumenta novamente, sendo a velocidade de extensão dependente do teor de aditivo empregado e do tipo de PET, se virgem (PETV) ou se pós-consumo (PETPC).

O comportamento do torque pode ser atribuído a reações de extensão de cadeia que ocorrem entre os grupos terminais do PET e o aditivo, aumentando o tamanho das cadeias macromoleculares, ou seja, o aumento do tamanho das cadeias eleva a viscosidade do meio e, conseqüentemente o valor de torque. Segundo Raffa e colaboradores (2012), o torque pode ser diretamente relacionado com a viscosidade do fundido e, por conseguinte, com a massa molar do polímero, embora significativos desvios possam ser esperados como resultado de reações secundárias de ramificação.

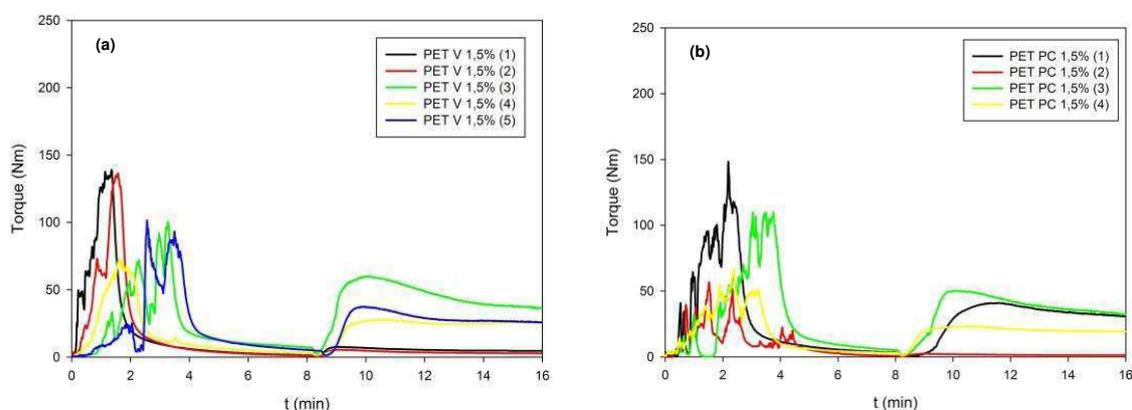


Figura 5.6 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 1,5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.

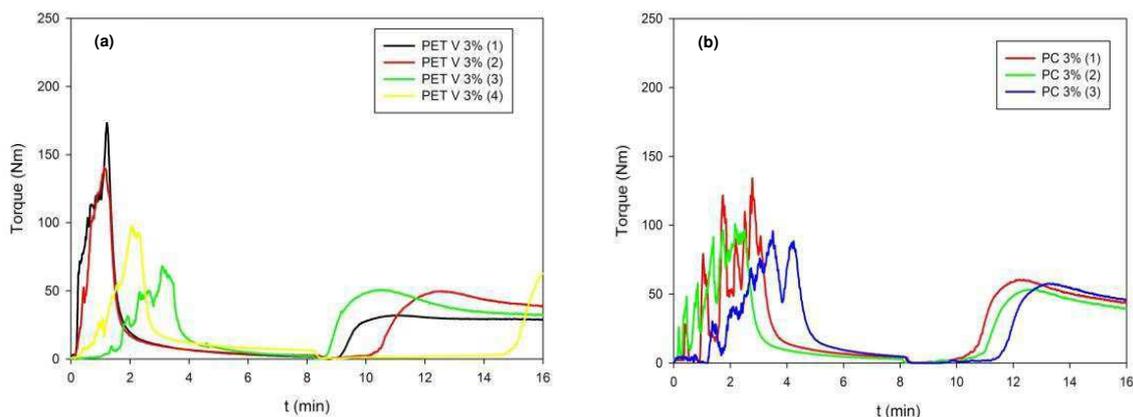


Figura 5.7 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 3% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.

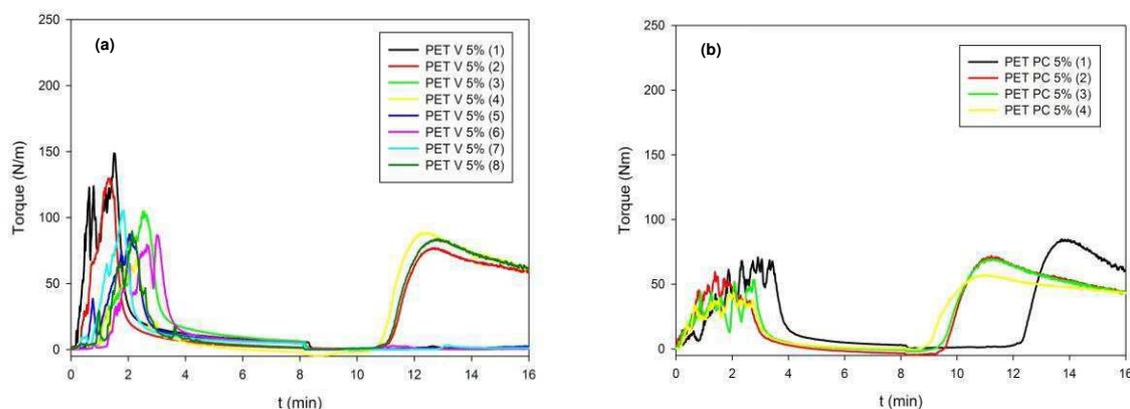


Figura 5.8 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.

Em alguns testes de PET aditivado com extensor de cadeia foi observado que o torque não se recupera imediatamente após a queda, quando o aditivo é incorporado, o que resulta numa curva plana de temperatura-tempo (temperatura da parede da câmara) bem próximo do torque igual a zero. Esta falha peculiar também foi observada em outros sistemas que incorporam Joncryl e que são processadas em um misturador interno (Costa *et al.*, 2014). Fato que pode ser atribuído a instabilidade do PET diante condições ambientais adversas ou pela necessidade de tempos maiores para o acontecimento da reação de extensão do aditivo no PET.

Foi verificado um tempo de indução longo entre a efetiva incorporação do aditivo e recuperação do torque, como pode ser visto no PETV com 5% de extensor de cadeia (Figura 5.8a), o aumento no torque só ocorreu após ter

decorrido 2,5 min da adição do extensor de cadeia. Tal fato pode estar associado à necessidade de tempos mais longos para promover a dispersão total do aditivo quando este foi empregado em maior teor (5%) na matriz de PET o que pode ter resultado em um tempo de indução maior para que ocorresse a reação de extensão. Comportamento semelhante foi observado também para o PETPC quando o teor de 3% do aditivo extensor foi empregado (Figura 5.7b). Para investigar esses fenômenos, foram realizados testes com níveis de 1,5 e 3% em massa de aditivo, durante mais tempo (30 min) como serão apresentados mais a diante no decorrer desta seção.

O aditivo utilizado neste trabalho é um oligômero de baixa viscosidade, de solubilidade limitada no PET fundido. Quando adicionado em certos níveis de concentração, este pode atuar como um lubrificante, reduzindo as pressões na matriz viscosa e dificultando o processo de dispersão. A reação química da extensão da cadeia não é alcançada no sistema, resultando na falha observada nos testes. Um processo de mistura mais intensa é necessário nesses casos para dispersar o aditivo no PET, mesmo com o risco de aumentar a degradação do material durante o processamento (Costa *et al.*, 2014).

A influência do teor de extensor de cadeia (1,5%, 3% e 5%) nos valores de temperatura do fundido (Figura 5.9) do PETV e PETPC, processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min também foi avaliada. A temperatura do fundido dos sistemas como era de esperar aumentaram proporcionalmente ao teor de aditivo. O maior teor de aditivo pode ter resultado em maiores níveis de extensão das cadeias e aumento da viscosidade, necessitando de maiores níveis de energia mecânica para promover o movimento do polímero dentro da câmara do misturador e conseqüentemente causando um aumento da temperatura do sistema.

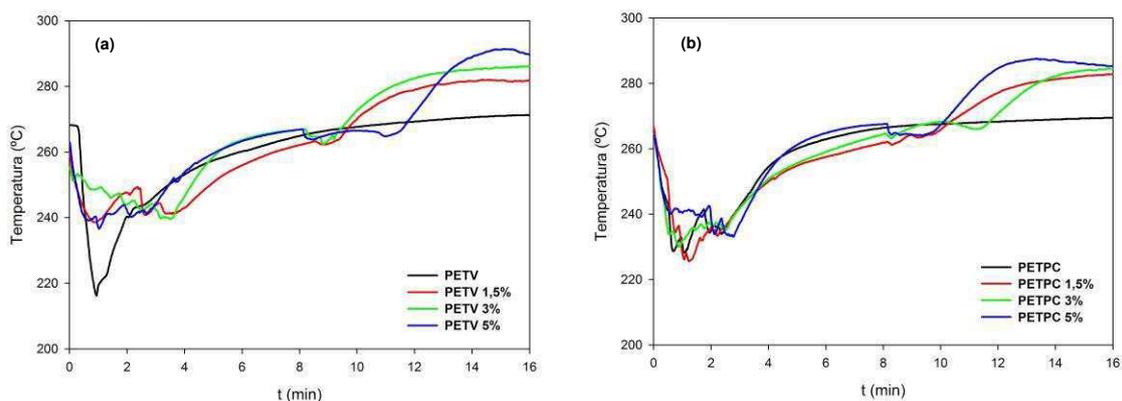


Figura 5.9 - Temperatura versus tempo para o PETV (a) e o PETPC (b) sem e com a incorporação de 1,5%, 3% e 5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.

De forma geral, o aumento do torque e da temperatura com a adição de 1,5%, 3% e 5% do aditivo extensor de cadeia podem estar associados a aumentos na viscosidade e consequentemente nas massas molares do PET. A Figura 5.10 mostra imagens do PETV e do PETPC processados sem e com a presença do extensor de cadeia onde é possível verificar o aumento na viscosidade destes polímeros quando processados na presença do mesmo, sendo o aumento proporcional ao teor de extensor empregado. Resultados semelhantes foram observados por Duarte (2013) empregando o mesmo extensor e por Villalobos e colaboradores (2006) com o Joncryl 4368, o qual compõe juntamente com o Joncryl 4370 o aditivo POLYAD PR 002 utilizado neste estudo.



PETV



PETV 1,5%



PETV 3%



PETV 5%

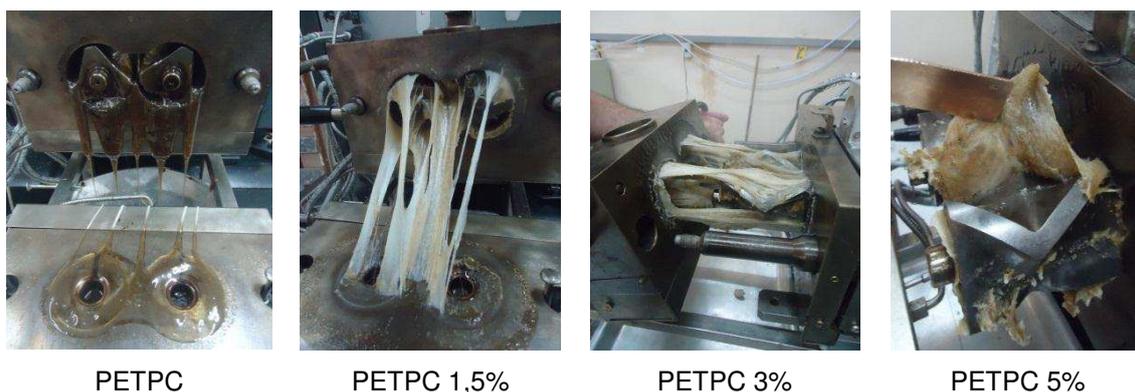


Figura 5.10 - Imagens do PETV e do PETPC processados sem e com a incorporação de 1,5%, 3% e 5% do aditivo extensor de cadeia.

A fim de avaliar o efeito real do teor de extensor de cadeia na massa molar do PET foi feita uma estimativa desta para o PET virgem (PETV) e o PET pós-consumo (PETPC) sem e com o aditivo extensor de cadeia a partir dos dados numéricos fornecidos pelo equipamento (misturador interno) para dois intervalos de tempo: entre 4 e 7,5 min (antes da incorporação do aditivo) e entre 11 e 16 min (depois da incorporação do aditivo). O parâmetro α foi estimado a partir da Eq. 4.12 e permitiu quantificar o aumento relativo da massa molar média do PET após a incorporação do aditivo (Gregory, 1972).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.3 para o PETV e Tabela 5.4 para o PETPC, para isso foi necessário o cálculo dos seguintes dados: temperatura média (T_1) e torque médio (Z_1) no intervalo (4 e 7,5 min) antes da incorporação de aditivo, temperatura média (T_2) e torque médio (Z_2) no intervalo (11 e 16 min) depois da incorporação de aditivo e da média do torque corrigido também em ambos os intervalos de tempo (Z_1^* e Z_2^*) obtidos a partir da Eq. 4.11 a uma temperatura de referência $T_0 = 265^\circ\text{C}$.

Tabela 5.3 - Resultados experimentais para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.

Amostra	T ₁	Z ₁	Z ₁ *	T ₂	Z ₂	Z ₂ *	α
PETV (1)	258,21	10,20	8,32	269,32	5,04	5,74	0,90
PETV (2)	259,24	10,04	8,45	270,00	4,17	4,84	0,85
PETV (3)	261,00	6,42	5,69	269,00	1,73	1,95	0,74
PETV 1,5% (1)	264,00	3,34	3,24	270,30	5,06	5,93	1,19
PETV 1,5% (2)	265,00	2,93	2,93	270,13	3,17	3,70	1,07
PETV 1,5% (3)	256,00	11,30	8,63	284,58	42,92	77,23	1,87
PETV 1,5% (4)	266,00	5,73	5,90	284,73	25,40	45,91	1,80
PETV 1,5% (5)	254,00	11,30	8,12	280,50	27,79	44,24	1,62
PETV 3% (1)	264,00	3,79	3,68	279,84	29,80	46,51	2,06
PETV 3% (2)	266,14	4,29	4,44	280,53	43,43	69,20	2,19
PETV 3% (3)	260,79	6,24	5,50	284,09	37,41	66,33	2,04
PETV 3% (4)	257,86	8,70	7,02	267,35	9,28	9,96	1,10
PETV 5% (1)	259,28	8,50	7,16	268,68	0,90	1,01	0,57
PETV 5% (2)	265,50	3,21	3,26	281,86	60,03	99,55	2,66
PETV 5% (3)	257,00	10,40	8,18	268,72	0,41	0,46	0,44
PETV 5% (4)	262,00	0,94	0,86	284,78	70,93	128,39	4,18
PETV 5% (5)	260,00	6,89	5,93	268,61	1,10	1,23	0,64
PETV 5% (6)	257,00	7,95	6,25	268,19	0,80	0,88	0,57
PETV 5% (7)	262,00	6,48	5,92	269,16	1,04	1,18	0,63
PETV 5% (8)	262,00	4,10	3,75	282,46	65,27	110,20	2,63

*As linhas em vermelho correspondem a $\alpha < 1$ em sistemas aditivados, ou seja, que houve degradação.

Nota-se que os valores dos parâmetros α apresentados pelo PETV e pelo PETPC foram alterados pela incorporação do aditivo. De acordo com os resultados, maiores teores de aditivo resultaram em maiores valores do parâmetro α indicando maiores aumento da massa molar, considerando que se $\alpha < 1$ (isto é, se $M_2 < M_1$) houve degradação no sistema e se $\alpha > 1$ (isto é, se $M_2 > M_1$) houve reação de extensão de cadeia. Onde M_1 é a massa molar média antes da incorporação do aditivo e M_2 é a massa molar média depois da incorporação do aditivo.

Tabela 5.4 - Resultados experimentais para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.

Amostra	T₁	Z₁	Z₁*	T₂	Z₂	Z₂*	α
PETPC (1)	261,73	3,87	3,51	268,82	1,29	1,45	0,78
PETPC (2)	263,82	2,98	2,88	269,69	0,90	1,04	0,75
PETPC (3)	258,55	4,35	3,58	269,35	1,46	1,66	0,80
PETPC 1,5% (1)	256,46	6,56	5,08	279,68	35,52	55,17	1,98
PETPC 1,5% (2)	251,06	4,98	3,28	268,39	1,44	1,59	0,81
PETPC 1,5% (3)	251,45	13,47	8,97	282,01	38,23	63,68	1,75
PETPC 1,5% (4)	255,45	5,18	3,89	273,93	20,24	26,46	1,73
PETPC 1,5% (5)	253,57	4,25	3,02	264,01	2,64	2,56	0,95
PETPC 3% (1)	256,96	7,83	6,15	281,48	51,16	83,88	2,11
PETPC 3% (2)	258,27	5,17	4,22	277,97	43,78	64,60	2,18
PETPC 3% (3)	248,67	21,26	13,03	275,23	42,30	57,49	1,53
PETPC 5% (1)	253,23	6,29	4,42	274,54	1,30	1,73	0,77
PETPC 5% (2)	261,26	0,99	0,88	285,84	56,09	104,81	3,91
PETPC 5% (3)	262,99	1,22	1,15	285,39	55,23	101,82	3,60
PETPC 5% (4)	261,04	1,74	1,55	285,44	49,16	90,77	3,20

*As linhas em vermelho correspondem a $\alpha < 1$ em sistemas aditivados, ou seja, que houve degradação.

Para todos os sistemas aditivados foram selecionados apenas os resultados para valores de $\alpha > 1$ e avaliadas as suas médias. Pois nos casos onde a incorporação do extensor de cadeia não resultou em aumento da massa molar ($\alpha < 1$), foi atribuída a alguma falha na condição de secagem do material, devido a instabilidade do PET diante das condições ambientais, já que nesta etapa as amostras foram processadas em dias e turnos diferentes. Como será mostrado na 2ª etapa deste trabalho, apesar de todas as amostras terem seguido as mesmas condições de processamento (temperatura e tempo de secagem). Estes dados, portanto estão apresentados na Tabela 5.5 para o PETV e Tabela 5.6 para o PETPC.

Tabela 5.5 - Resultados do parâmetro α para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.

	PETV	PETV 1,5%	PETV 3%	PETV 5%
	0,9000	1,19	2,06	2,66
	0,8500	1,87	2,19	4,18
	0,7400	1,80	2,04	2,63
		1,62		
Média	0,83 ± 0,08	1,62 ± 0,30	2,10 ± 0,08	3,16 ± 0,88

Tabela 5.6 - Resultados do parâmetro α para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5; 3 e 5%.

	PETPC	PETPC 1,5%	PETPC 3%	PETPC 5%
	0,7800	1,98	2,11	3,91
	0,7500	1,75	2,18	3,60
	0,8000	1,73	1,53	3,20
Média	0,78 ± 0,02	1,82 ± 0,14	1,94 ± 0,36	3,57 ± 0,35

A partir dos dados do parâmetro α foi possível representar graficamente a relação deste parâmetro com o teor de aditivo. Conforme Figura 5.11 o teor de aditivo (1,5%, 3% e 5% em massa) influenciou na massa molar do PETV e do PETPC, ou seja, o aumento da massa molar e consequentemente da extensão da cadeia é fortemente dependente do teor de aditivo. Não se observa diferenças significativas entre a resposta do extensor de cadeia quando comparamos o PETV com o PETPC, confirmando que o PETPC aditivado pode substituir o virgem em diversas aplicações.

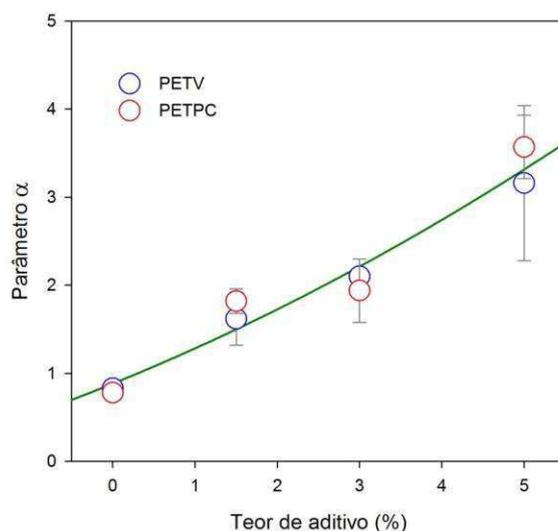
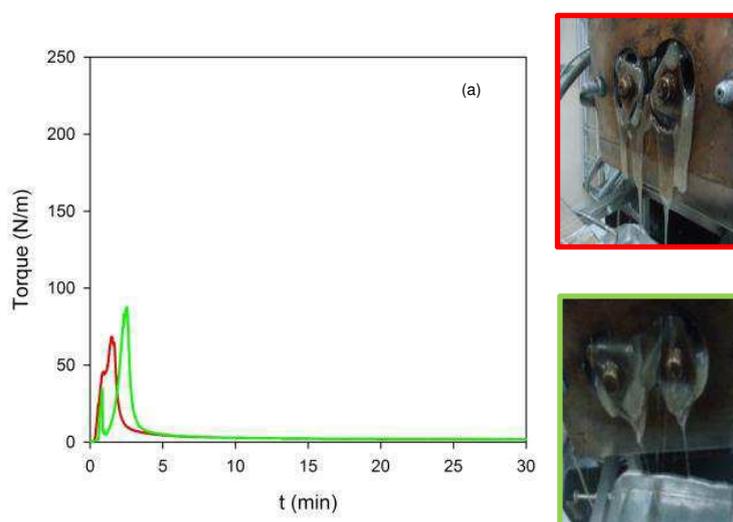


Figura 5.11 - Parâmetro α em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PETV e PETPC processado a 16 min.

Na segunda etapa do processamento as amostras de PET virgem (PETV) e PET pós-consumo (PETPC), sem e com o extensor de cadeia foram processados por 30 min para avaliar o comportamento da massa molar do PET em presença de duas concentrações de extensor de cadeia (1,5% e 3% em massa) a partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento. Esta fase aconteceu em decorrência do comportamento das curvas de torque em alguns testes de PET aditivado com extensor de cadeia durante o processamento de 16 min. O torque não se recuperou após a queda, quando o aditivo foi incorporado, com valores bem próximos a zero, então novos testes foram realizados aumentando o tempo de processamento para melhor avaliação dos resultados, já que o mau desempenho apresentado pelo PET em alguns casos pode estar associado à necessidade de tempos mais longos para promover a dispersão total do aditivo. Todos os testes realizados nesta etapa foram fotografados e anexados junto aos gráficos para melhor visualizar o comportamento do torque com a viscosidade apresentada pelo material, as cores usadas nas curvas de torque são usadas como referências nas molduras das fotografias.

O PETV e o PETPC, sem a incorporação do aditivo extensor de cadeia, foram processados em duplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados. Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) estão apresentados na Figura 5.12. A alimentação do material no reômetro foi

realizada intermitentemente (aproximadamente gastou-se um tempo de 3 min para o PETV e 4 min para o PETPC), houve o aumento de 1 min na alimentação dos materiais quando comparado à primeira etapa do trabalho no tempo total de processamento (16 min) devido ao grande volume gerado na câmara do equipamento. As curvas de torque apresentaram uma boa reprodutibilidade em ambos os casos. O PETV apresentou um valor de torque máximo na sua alimentação de aproximadamente 87 Nm (Figura 5.12a) e depois de $t = 3,5$ min este valor foi reduzido para aproximadamente 10 Nm com a fusão total deste polímero. Após este tempo o torque foi diminuindo gradativamente até um valor de aproximadamente 2 Nm para o tempo total de processamento empregado nesta etapa. O PETPC apresentou menor valor de torque na alimentação (aproximadamente de 70 Nm) quando comparado ao PETV (Figura 5.13b), fato já esperado e explicado anteriormente na primeira etapa deste estudo. Em seguida o torque foi diminuindo gradativamente até se manter instável no tempo total de processamento em 1Nm.



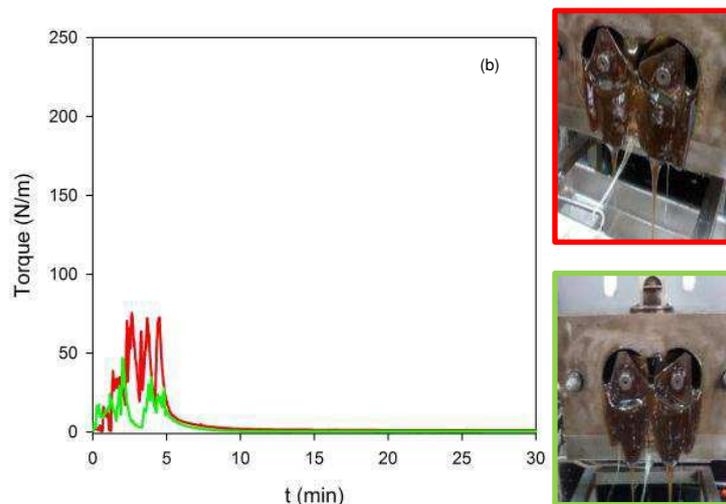


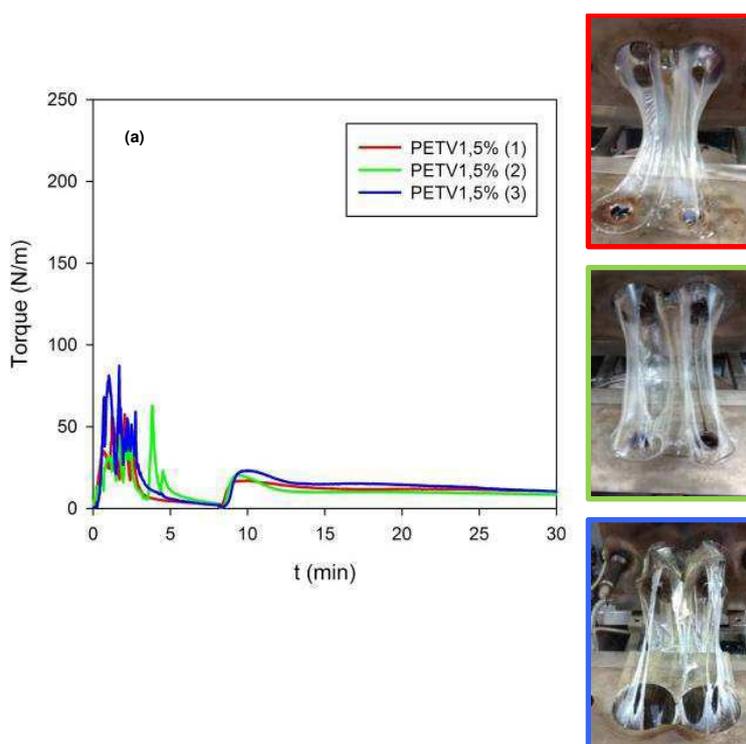
Figura 5.12 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.

Para verificar a influência do teor de extensor de cadeia (1,5% e 3% em massa) nos valores de torque do PETV e PETPC, foi realizado processamento em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados. Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) do PETV e PETPC com a incorporação de 1,5% e 3% de extensor de cadeia estão apresentados nas Figuras 5.13 e 5.14, respectivamente.

Tanto para o PETV quanto para o PETPC aditivado com 1,5% de extensor de cadeia observam-se aumentos nos valores de torque no início do processo, no momento da alimentação do material, aproximadamente de 80 Nm. Com a abertura da câmara de processamento para a incorporação do extensor de cadeia (8 min) houve uma descompressão e queda do torque. Entretanto, para o PETPC aditivado com 1,5% de extensor de cadeia observa-se uma discreta variação entre as curvas de torque após a incorporação do aditivo diante disto podemos considerar que em média o valor de recuperação do torque foi de 14 Nm e que se manteve estável até o tempo total de processamento (30 min) em aproximadamente 9 Nm. Para o PETV as curvas foram bem reprodutivas garantindo um valor máximo de torque logo após a incorporação do aditivo de aproximadamente 22 Nm mantendo-se a estabilidade até o fim do processamento em cerca de 10 Nm.

Como se sabe a velocidade de extensão depende do teor de aditivo empregado e do tipo de PET, se virgem (PETV) ou se pós-consumo (PETPC) por isso os PET's aditivados com 3% de extensor de cadeia apresentaram um discreto aumento nos valores de torque quando comparado com as curvas de torque dos PET's com 1,5% de extensor de cadeia. Após a incorporação do aditivo com 3 % de extensor de cadeia ao PETV este apresentou em média um torque de 27 Nm mantendo estável até o fim do processamento em aproximadamente 15 Nm. Para o PETPC aditivado com 3% em massa do aditivo observou-se uma boa reprodutibilidade das curvas com valor máximo de recuperação do torque após a incorporação do aditivo de 21 Nm mantendo sua estabilidade até o fim do processamento em aproximadamente 14 Nm.

Outro aspecto encontrado nesta etapa do processamento foi a coloração apresentada pelo PET pós-consumo aditivado com o extensor de cadeia, é possível observar que com o aumento da concentração do aditivo este atua no “clareamento” do PET pós-consumo, já que este quando processado sem a presença do extensor apresenta uma coloração bem escura (Figura 5.12b) e quando é aditivado com 3% em massa do extensor apresenta uma cor mais límpida (Figura 5.14b). Fato que pode ser primordial quando se deseja aplicar o PET pós-consumo para determinado fim.



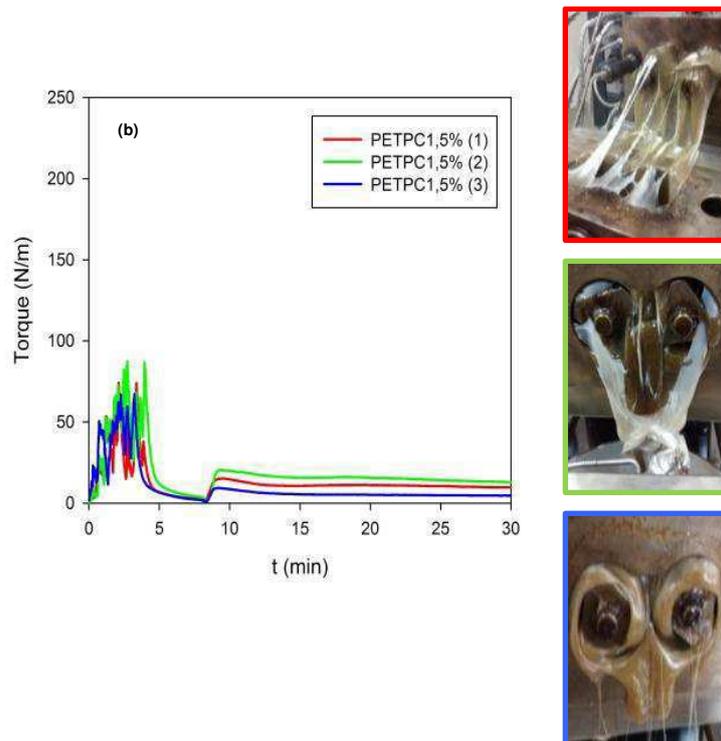
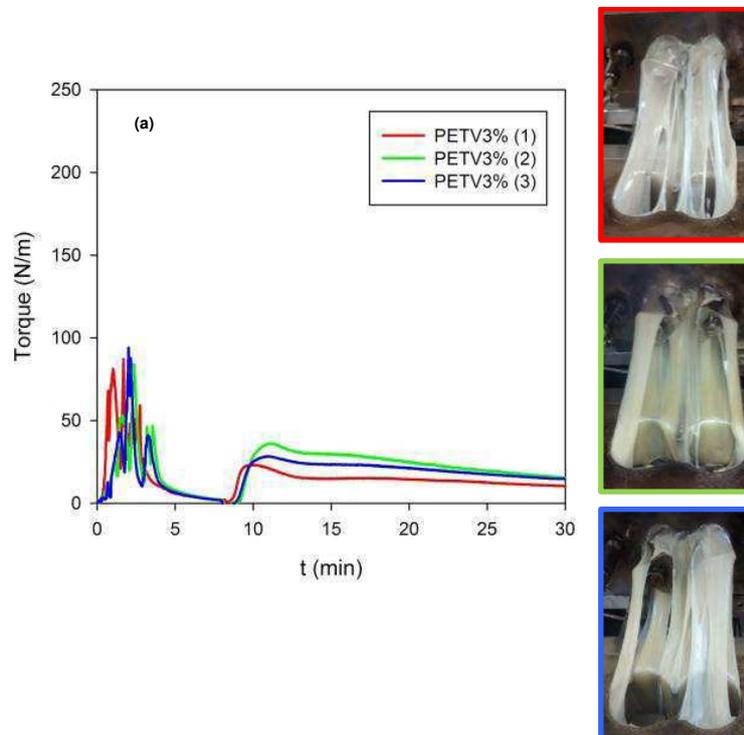


Figura 5.13 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 1,5% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.



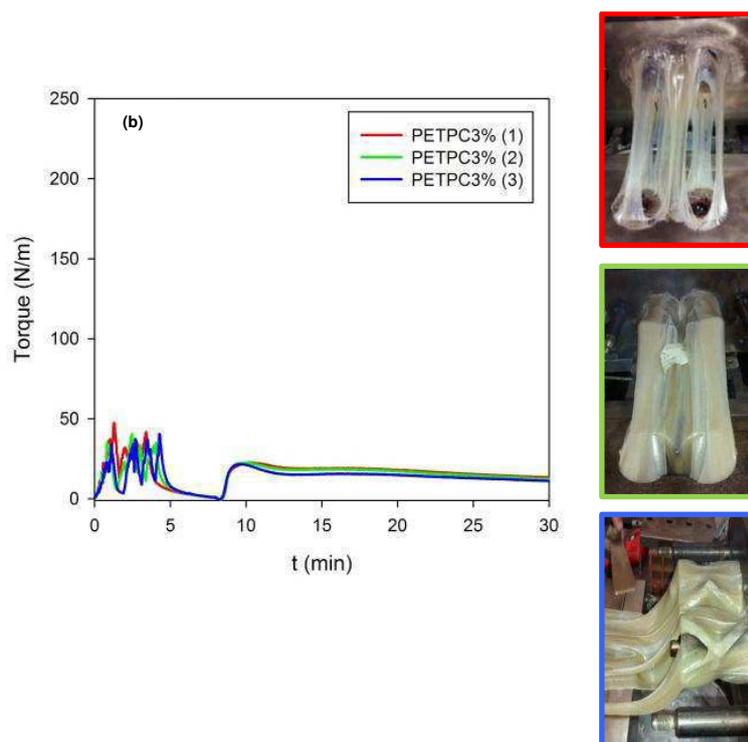


Figura 5.14 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV (a) e do PETPC (b) com a incorporação de 3% de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.

De forma geral as curvas de torque apresentadas nesta etapa apresentaram boa reprodutibilidade dos dados, todas as amostras tiveram tempo de indução semelhante e reagiram na presença do extensor de cadeia o que não foi observado na primeira etapa do estudo. Este fato pode estar associado à instabilidade do PET diante as condições ambientais antagônicas, por não se ter um controle preciso sobre as questões de umidade, por exemplo, no ambiente do laboratório, esta pode afetar diretamente as propriedades do PET. As condições de processamento foram as mesmas em ambas as etapas, o que diferiu da primeira para a segunda foi o tempo de processamento e a concentração do aditivo, pois não se utilizou a concentração de 5% de extensor de cadeia. Porém na primeira etapa os PET's foram processados em dias alternados já na segunda as mesmas composições foram realizadas no mesmo turno, por exemplo, as curvas de torque obtido do PETPC aditivado com 1,5% de aditivo extensor de cadeia foram realizadas em uma única manhã uma seguida da outra. Isto pode ter sido uma das causas de

que na primeira etapa não se obteve a reação de extensão de cadeia em todos os processamentos.

A fim de avaliar o efeito real do teor de extensor de cadeia na massa molar do PET foi feita uma estimativa desta para o PET virgem (PETV) e o PET pós-consumo (PETPC) sem e com o aditivo extensor de cadeia a partir dos dados numéricos fornecidos pelo equipamento (misturador interno). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.7 para o PETV e Tabela 5.8 para o PETPC, seguindo os mesmos cálculos usados para o PET processado a 16 min.

Nota-se que os valores dos parâmetros α apresentados pelo PETV e pelo PETPC foram alterados pela incorporação do aditivo. De acordo com os resultados, maiores teores de aditivo resultaram em maiores valores do parâmetro α indicando maiores aumento da massa molar, em todos os sistemas α apresentou valores maiores que 1 indicando que houve reação de extensão de cadeia.

Tabela 5.7 - Resultados experimentais para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.

Amostra	T₁	Z₁	Z₁*	T₂	Z₂	Z₂*	α
PETV (1)	259,43	4,14	3,47	269,53	2,03	2,33	0,89
PETV (2)	255,88	4,59	3,44	269,24	2,26	2,57	0,92
PETV 1,5% (1)	258,79	3,98	3,25	272,60	11,80	14,82	1,54
PETV 1,5% (2)	253,52	9,30	6,00	270,32	10,07	11,81	1,21
PETV 1,5% (3)	260,29	5,09	4,20	276,09	14,98	20,89	1,58
PETV 3% (1)	260,29	5,09	4,20	276,09	14,99	20,89	1,58
PETV 3% (2)	257,31	6,44	4,75	282,13	27,16	45,41	1,91
PETV 3% (3)	258,63	5,33	4,13	278,80	22,49	34,03	1,83

Tabela 5.8 - Resultados experimentais para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.

Amostra	T ₁	Z ₁	Z ₁ *	T ₂	Z ₂	Z ₂ *	α
PETPC (1)	245,87	16,64	7,82	267,93	1,20	1,31	0,60
PETPC (2)	246,00	8,74	4,34	268,09	0,39	0,43	0,52
PETPC 1,5% (1)	252,74	6,43	4,02	269,63	11,11	12,76	1,39
PETPC 1,5% (2)	250,04	13,41	7,31	272,42	15,90	19,87	1,33
PETPC 1,5% (3)	258,00	5,39	4,11	269,01	5,23	5,90	1,11
PETPC 3% (1)	257,79	4,25	3,14	277,34	18,68	27,05	1,85
PETPC 3% (2)	254,27	6,39	3,76	276,91	17,96	25,68	1,73
PETPC 3% (3)	250,30	8,3	4,17	275,46	15,37	21,04	1,59

Para todos os sistemas aditivados foram avaliadas as suas médias. Estes dados estão apresentados na Tabela 5.9 para o PETV e Tabela 5.10 para o PETPC.

Tabela 5.9 - Resultados do parâmetro α para o PETV sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.

	PETV	PETV 1,5%	PETV 3%
	0,89	1,54	1,58
	0,92	1,21	1,91
		1,58	1,83
Média	0,91 ± 0,02	1,44 ± 0,20	1,77 ± 0,17

Tabela 5.10 - Resultados do parâmetro α para o PETPC sem e com a incorporação do aditivo nas proporções 1,5 e 3 %.

	PETPC	PETPC 1,5%	PETPC 3%
	0,60	1,39	1,85
	0,52	1,33	1,73
		1,11	1,59
Média	0,56 ± 0,06	1,28 ± 0,15	1,73 ± 0,13

A partir dos dados do parâmetro α foi possível representar graficamente a relação deste parâmetro com o teor de aditivo. Seguindo a mesma escala usada na Figura 5.11 para o processamento a 16 min, a Figura

5.15 apresenta um aumento do parâmetro α conforme o teor de aditivo (1,5%, 3% em massa), ou seja, o aumento da massa molar e consequentemente da extensão da cadeia é fortemente dependente do teor de aditivo como já confirmado anteriormente na primeira etapa do estudo. Observa-se também que os valores do parâmetro α para o PETPC aditivado com 1,5 e 3 % do aditivo nesta etapa foram próximos aos do PETV aditivados com a mesma massa do extensor de cadeia indicando que o PETPC poderá ser utilizado em aplicações que substituem o PETV.

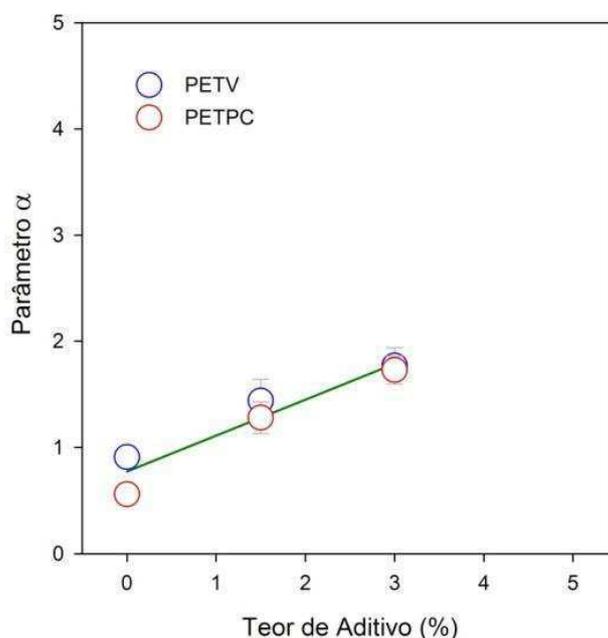


Figura 5.15 - Parâmetro α em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PETV e PETPC processado a 30 min.

Para avaliar ainda mais o comportamento dos PET's foi realizado um reprocessamento com as composições da segunda etapa do trabalho. Todas as composições, cada qual em sua classificação foram trituradas e misturadas para serem processadas. Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) do PETV e PETPC sem e com a incorporação de 1,5% e 3% de extensor de cadeia estão apresentados na Figura 5.16. É possível observar que o reprocessamento destes materiais seria inviável, sendo necessário a readitivação das composições para que sua massa molar e consequentemente sua viscosidade voltasse a aumentar e assim obter um controle na degradação do PET.

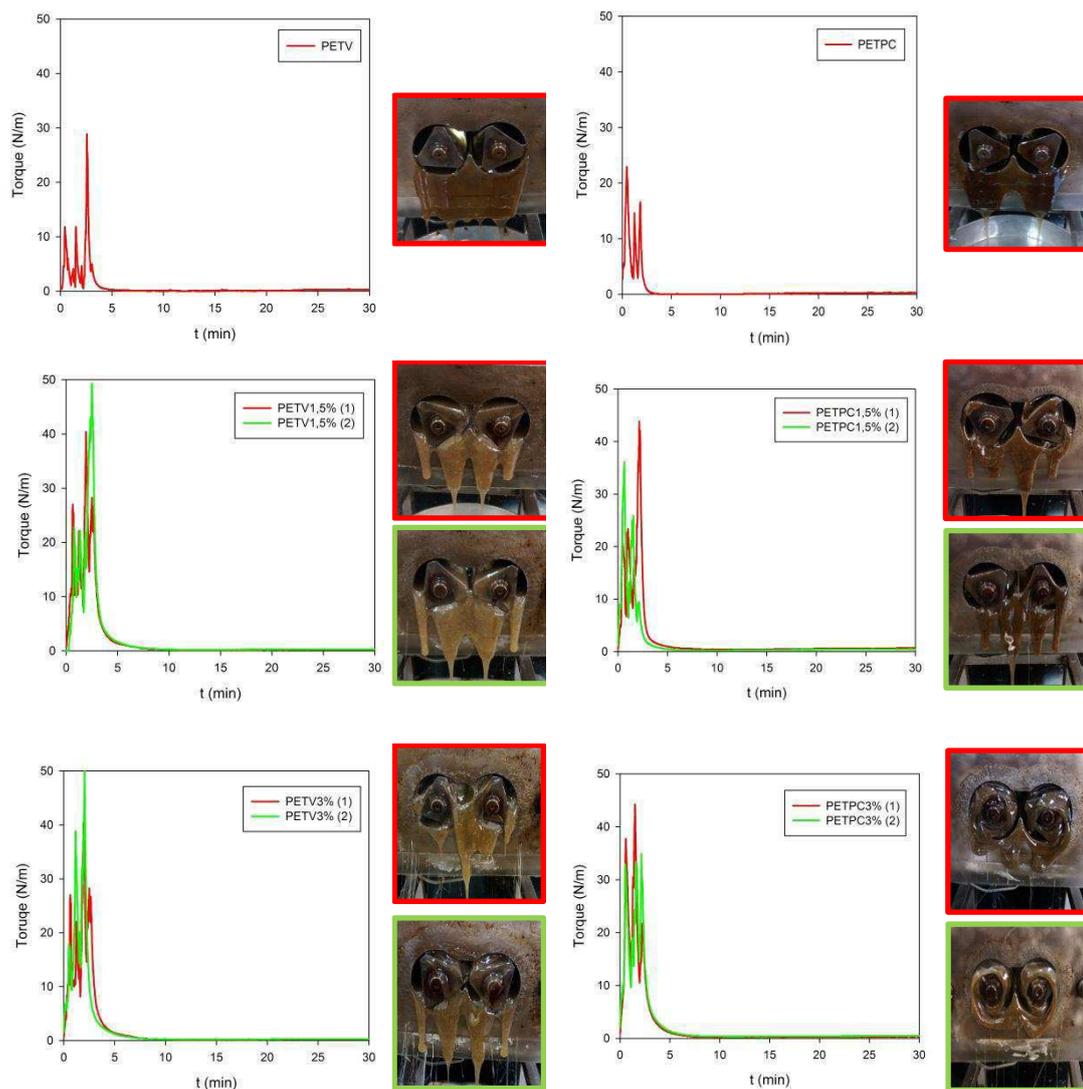


Figura 5.16 - Curvas torque em função do tempo (t) do PETV e do PETPC sem e com a incorporação de 1,5 e 3% de extensor de cadeia reprocessados a 265°C e 60 rpm durante 30 min.

6. CONCLUSÕES

O extensor de cadeia multifuncional de estireno-acrílico-epóxi, denominado Joncryl - POLYAD PR 002 foi adicionado, nos teores de 1,5; 3 e 5% em massa, ao PET pós-consumo (PETPC) oriundo de garrafas incolores do estado da Paraíba, bem como no PET virgem (PETV) para um parâmetro comparativo. Este enfoque visou aumentar a massa molar e restituir as propriedades reológicas do PET pós-consumo e assim obter um possível controle em sua degradação para que este pudesse apresentar propriedades semelhantes ao do virgem. Os polímeros foram processados em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC. A partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento foi possível realizar uma avaliação das massas molares. A reação de extensão de cadeia é fortemente dependente da concentração do aditivo, por isso de acordo com os resultados ficou comprovado que os maiores valores de torque e consequentemente da massa molar foram obtidos quando os polímeros foram processados na presença de maiores concentrações em massa do extensor de cadeia, porém quando se aumenta muita esse teor de aditivo o sistema se torna inviável pela necessidade de se ter uma boa resistência do fundido para determinadas aplicações ou processos. Com o uso do extensor de cadeia, a massa molar do PET pós-consumo se aproximou da apresentada pelo PET virgem, indicando que o PET pós-consumo poderá substituir o PET virgem em diversas aplicações quando aditivado com o referido extensor de cadeia. Observou-se também que o reprocessamento dos polímeros aditivados com o extensor de cadeia resultou na degradação dos mesmos conforme dados de torque obtido. De forma geral os resultados evidenciam que as estimativas com base em medições de torque em tempo real são indicadores rápidos e precisos da eficácia da extensão da cadeia no PET e que a incorporação do aditivo ao PETV e ao PETPC teve uma forte influência no aumento da sua massa molar e consequentemente da sua viscosidade.

SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- ✓ Determinar a massa molar do PET aditivado com extensor de cadeia;
- ✓ Propor o mecanismo de reação entre PET e extensor de cadeia;
- ✓ Avaliar o efeito da readitivação do PET durante o reprocessamento;
- ✓ Estimar a eficiência da extensão de cadeia a partir de dados de processamento de outros equipamentos, por exemplo, em uma extrusora;
- ✓ Testar diferentes condições de processamento em um reômetro (temperatura e velocidade dos rotores);
- ✓ Determinar o efeito da adição do aditivo extensor de cadeia nas propriedades mecânicas do PET;
- ✓ Testar a partir de filmes de PET suas propriedades de uso, como por exemplo, propriedades de barreira.
- ✓ Realizar viscosimetria das amostras estudadas para confrontar com os resultados obtidos pelo reômetro de torque.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. 2014a. Disponível em: < <http://www.abipet.org.br> >. Acesso em: Maio de 2014.

ABIPET. Nono Censo da Reciclagem do PET no Brasil. 2014b. Disponível em: < www.abipet.org.br/indexAjax.html?method=baixarArquivo&id=437 >. Acesso em: Maio de 2014.

ABU-ISA, I. A.; JAYNES, C. B.; O'GARA, J. F. High-impact-strength poly (ethylene terephthalate)(PET) from virgin and recycled resins. **Journal of applied polymer science**, v. 59, n. 13, p. 1957-1971, 1996. ISSN 1097-4628.

AL-ITRY, R.; LAMNAWAR, K.; MAAZOUZ, A. Improvement of thermal stability, rheological and mechanical properties of PLA, PBAT and their blends by reactive extrusion with functionalized epoxy. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 10, p. 1898-1914, 2012. ISSN 0141-3910.

ALONSO, J. G. et al. Modificação química de poli (tereftalato de etileno) pós-consumo por reação com ácido sulfúrico: estrutura e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 27-32, 2005. ISSN 0104-1428.

ALVES, T. S. **Efeito do tipo de polipropileno e das condições de processamento na formação e propriedades de compósitos com argila organofílica**. 2012. Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

ALVES, T. S. et al. **Engineering modeling of laboratory internal mixer**. 72th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2014). Las Vegas NV, USA 2014.

ASSADI, R.; COLIN, X.; VERDU, J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. **Polymer**, v. 45, n. 13, p. 4403-4412, 6// 2004. ISSN 0032-3861.

AWAJA, F.; DAVER, F.; KOSIOR, E. Recycled poly (ethylene terephthalate) chain extension by a reactive extrusion process. **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 8, p. 1579-1587, 2004. ISSN 1548-2634.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005a. ISSN 0014-3057.

_____. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-1477, 2005b.

BADIA, J. D. et al. The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 1, p. 98-107, 1// 2012. ISSN 0141-3910.

BASF. **Ficha técnica do produto impressa**. 2012.

BEDIA, E. L. et al. Structural development and mechanical properties of polyethylene naphthalate/polyethylene terephthalate blends during uniaxial drawing. **Polymer**, v. 42, n. 17, p. 7299-7305, 2001. ISSN 0032-3861.

BIMESTRE, B. H. **Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(tereftalato de etileno) reciclado**. 2010. 119 ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

BIMESTRE, B. H.; SARON, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive extrusion with secondary stabilizer. **Materials Research**, v. 15, n. 3, p. 467-472, 2012. ISSN 1516-1439.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport phenomena**. John Wiley & Sons, 2007. ISBN 0470115394.

BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0080514081.

CANEDO, E. L. **Comunicação Pessoal** 2014.

CANEDO, L. **Notas de Aula Mini Curso Processamento no Misturador Interno**. Campina Grande, Universidade Federal de Campina Grande. 2013.

CARDI, N. et al. Chain extension of recycled poly (ethylene terephthalate) with 2, 2'-Bis (2-oxazoline). **Journal of applied polymer science**, v. 50, n. 9, p. 1501-1509, 1993. ISSN 1097-4628.

CAVALCANTI, F. et al. Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 12, p. 2155-2163, 2007. ISSN 1548-2634.

CHARRIER, J.-M. **Polymeric materials and processing: plastics, elastomers, and composites**. Hanser publishers, 1991. ISBN 3446141987.

CHILTON, T.; BURNLEY, S.; NESARATNAM, S. A life cycle assessment of the closed-loop recycling and thermal recovery of post-consumer PET. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1241-1249, 10// 2010. ISSN 0921-3449.

COSTA, A. R. M. et al. **Chain extension in poly(butylene-adipate-terephthalate). Real time analysis in a laboratory internal mixer**. European Regional Conference of the Polymer Processing Society (PPS-29). Tel Aviv, Israel 2014.

CURTI, P. S. **Estudos da reação de despolimerização do poli (tereftalato de etileno), PET, pós-consumo em meio alcalino anidro: parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2007. Dissertação (Mestrado em química), 2007. Universidade Federal de São Carlos, São Paulo

DEALY, J. M.; LARSON, R. G. Structure and rheology of molten polymers. **Hanser, Munich**, 2006.

DEL PRETTE, L. Caracterização físico-química de PET ramificado e de suas blendas com PET reciclado. 2010.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M.; RUVOLO FILHO, A. C. Depolymerization of waste polyethylene terephthalate-PET: effects of surfactants and excess of alkaline solutions. **Polímeros**, v. 18, n. 4, p. 334-341, 2008. ISSN 0104-1428.

DIMITROV, N. et al. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, n. 5, p. 972-979, 5// 2013. ISSN 0141-3910.

DIMITROV, N. et al. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. **Polymer degradation and stability**, 2013. ISSN 0141-3910.

DUARTE. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular do PET**. 2013. (Mestrado). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

DUARTE, I. S. et al. **Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): rapid estimate of molecular weight increase**. 71st Annual Technical Conference da SPE (ANTEC 2013). Cincinnati, Ohio (USA) 2013.

EHRIG, R. J. Plastics recycling: products and processes. **Carl Hanser Verlag, Kolbergerstr. 22, D-8000 Munchen 80, Germany, 1992. 289**, 1992.

FAMECHON, R. Separation of poly (vinyl chloride) from poly (ethylene terephthalate) by micronyl process. Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia, 1992, Wiley Online Library. p.95-102.

FERREIRA, C. T.; FONSECA, J. B.; SARON, C. Reciclagem de Rejeitos de Poli (tereftalato de etileno)(PET) e de Poliamida (PA) por meio de Extrusão Reativa para a Preparação de Blendas. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. D. A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002. ISSN 0104-1428.

GHANBARI, A. et al. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**, v. 54, n. 4, p. 1361-1369, 2013.

GIANNOTTA, G. et al. Processing effects on poly (ethylene terephthalate) from bottle scraps. **Polymer Engineering & Science**, v. 34, n. 15, p. 1219-1223, 1994. ISSN 1548-2634.

GOTTESMAN, R. T. Separation of poly (vinyl chloride) from poly (ethylene terephthalate) and other plastics using automatic sortation devices. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 1992, Wiley Online Library. p.133-143.

GRANT, C. A. et al. Nano-scale temperature dependent visco-elastic properties of polyethylene terephthalate (PET) using atomic force microscope (AFM). *Micron*, v. 44, n. 0, p. 174-178, 1// 2013. ISSN 0968-4328.

GREGORY, D. Rheological properties of molten poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, v. 16, n. 6, p. 1479-1487, 1972. ISSN 1097-4628.

HARALABAKOPOULOS, A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. *Journal of applied polymer science*, v. 71, n. 13, p. 2121-2127, 1999. ISSN 1097-4628.

HEINS, B. B.; CLODOALDO, S. **Chain Extension of Poly (Ethylene Terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer**. *Materials Research* 2012.

HU, Y. et al. Improving gas barrier of PET by blending with aromatic polyamides. *Polymer*, v. 46, n. 8, p. 2685-2698, 2005. ISSN 0032-3861.

INCARNATO, L. et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer*, v. 41, n. 18, p. 6825-6831, 2000. ISSN 0032-3861.

JACQUES, B. et al. Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly (ethylene terephthalate)/poly (butylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behaviour. *Polymer*, v. 37, n. 7, p. 1189-1200, 1996. ISSN 0032-3861.

JAPON, S. et al. Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer*, v. 41, n. 15, p. 5809-5818, 2000. ISSN 0032-3861.

KANG, D. H. et al. An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets. *Polymer Testing*, v. 30, n. 1, p. 60-68, 2011. ISSN 0142-9418.

KARAYANNIDIS, G. P.; PSALIDA, E. A. Chain extension of recycled poly (ethylene terephthalate) with 2, 2'-(1, 4-phenylene) bis (2-oxazoline). *Journal of applied polymer science*, v. 77, n. 10, p. 2206-2211, 2000. ISSN 1097-4628.

KHANNA, Y. Dynamic melt rheology. I: Re-examining dynamic viscosity in relationship to the steady shear flow viscosity. *Polymer Engineering & Science*, v. 31, n. 6, p. 440-444, 1991. ISSN 1548-2634.

KUCZENSKI, B.; GEYER, R. Material flow analysis of polyethylene terephthalate in the US, 1996–2007. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1161-1169, 10// 2010. ISSN 0921-3449.

LUCATO, M. U. **Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de Fourier e utilização de calibração multivariada**. 2005. INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 8, n. 2, 1998.

MARK, H. F.; KROSCWITZ, J. I. **Encyclopedia of polymer science and engineering**. Wiley, 1989. ISBN 0471809489.

MASSEY, S. et al. Mass spectrometry investigation of the degradation of polyethylene terephthalate induced by low-energy (100 eV) electrons. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 7, p. 889-897, 7// 2008. ISSN 0969-806X.

MONDADORI, N. M. D. L. Processamento de compósitos de poli (tereftalato de etileno) reciclado reforçado com fibras de vidro. 2014.

NAIT-ALI, L. K.; COLIN, X.; BERGERET, A. Kinetic analysis and modelling of PET macromolecular changes during its mechanical recycling by extrusion. **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 2, p. 236-246, 2// 2011. ISSN 0141-3910.

NAJAFI, N. et al. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 554-565, 2012. ISSN 0141-3910.

NASCIMENTO, C. R. et al. Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2, 2'-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 6, p. 3177-3188, 2010. ISSN 1097-4628.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of thermoplastics**. CRC press, 1997. ISBN 0824797973.

PACI, M.; LA MANTIA, F. Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 61, n. 3, p. 417-420, 1998. ISSN 0141-3910.

PAWLAK, A. et al. Characterization of scrap poly (ethylene terephthalate). **European Polymer Journal**, v. 36, n. 9, p. 1875-1884, 2000. ISSN 0014-3057.

RAFFA, P. et al. Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate)(PET) with di-and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 1, p. 50-60, 2012. ISSN 1381-5148.

RAVINDRANATH, K.; MASHELKAR, R. Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. **Chemical Engineering Science**, v. 41, n. 9, p. 2197-2214, 1986. ISSN 0009-2509.

RODRIGUEZ, F. et al. **Principles of polymer systems**. Taylor & Francis Washington, DC, 1996.

ROLIM, S. P. **Prós e contras de reciclar plásticos**. Revista Plástico Moderno. São Paulo. 8: 40-43 p. 2008.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M.-A. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

RUTHARDT. **Comunicação Pessoal** 2012.

RUVOLO-FILHO, A.; DE FÁTIMA BARROS, A. Correlation between thermal properties and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 3, p. 467-470, // 2001. ISSN 0141-3910.

SANTOS, A.; SILVA, L. Reciclagem do PET Pós-Consumo e Estudo do Efeito da Radiação Ionizante em suas Propriedades. 2008.

SCHEIRS, J. **Polymer recycling: science, technology, and applications**. Wiley New York, 1998. ISBN 0471970549.

_____. Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**, p. 495-540, 2003. ISSN 0470090685.

SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters**. John Wiley & Sons, 2005. ISBN 0470090677.

SHEN, L.; WORRELL, E.; PATEL, M. K. Open-loop recycling: A LCA case study of PET bottle-to-fibre recycling. **Resources, conservation and recycling**, v. 55, n. 1, p. 34-52, 2010. ISSN 0921-3449.

SIDDIQUI, M. N.; REDHWI, H. H.; ACHILIAS, D. S. Recycling of poly (ethylene terephthalate) waste through methanolic pyrolysis in a microwave reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2012. ISSN 0165-2370.

SOKOLOWSKI, A. **Enhancing Properties of Recycled PET with Multi-Functional Polymeric Epoxy Additives.** SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies). CORPORATION, B. USA 2010.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. G. **Principles of polymer processing.** John Wiley & Sons, 2006. ISBN 0471792764.

TEÓFILO, E. T. et al. Falha por Stress Cracking em Híbridos PET/Argila. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 694-702, 2014.

TORRES, N.; ROBIN, J.; BOUTEVIN, B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 10, p. 2075-2080, 2000. ISSN 0014-3057.

_____. Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. **Journal of applied polymer science**, v. 79, n. 10, p. 1816-1824, 2001. ISSN 1097-4628.

VIANA, J. C.; ALVES, N. M.; MANO, J. F. Morphology and mechanical properties of injection molded poly (ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, v. 44, n. 12, p. 2174-2184, 2004. ISSN 1548-2634.

VILLAIN, F.; COUDANE, J.; VERT, M. Thermal degradation of polyethylene terephthalate: study of polymer stabilization. **Polymer degradation and stability**, v. 49, n. 3, p. 393-397, 1995. ISSN 0141-3910.

VILLALOBOS, M. et al. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3227-3234, 2006. ISSN 0360-5442.

WELLEN, R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN.** 2007. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil

XANTHOS, M. et al. Reactive modification of polyethylene terephthalate with polyepoxides. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 4, p. 643-655, 2001. ISSN 1548-2634.

ZHANG, Y. et al. Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1135-1141, 2009. ISSN 0141-3910.

ZHANG, Y. et al. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) with bisphenol-A dicyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, n. 4, p. 2003-2008, 2010. ISSN 1097-4628.

ZHAO, L. et al. Ultrasonic diagnoses of melting and degradation of poly (ethylene terephthalate). **Transactions of the Institute of Measurement and Control**, v. 32, n. 6, p. 756-766, 2010. ISSN 0142-3312.