



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



**USO DE EXTENSOR DE CADEIA VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA
MOLECULAR DO PET**

Izabelle da Silva Duarte

Campina Grande
Junho/2013

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

**USO DE EXTENSOR DE CADEIA VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA
MOLECULAR DO PET**

Izabelle da Silva Duarte

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

Junho/2013



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPG

D812u Duarte, Izabelle da Silva.

Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular de PET / Izabelle da Silva Duarte. – Campina Grande, 2013.

56 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2013.

"Orientação: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva, Prof. Dr. Eduardo Luís Canedo".

Referências.

1. PET. 2. Extensor de Cadeia. 3. Massa Molar. 4. Viscosidade Intrínseca. I. Silva, Suédina Maria de Lima. II. Canedo, Eduardo Luís. III. Título.

CDU 678.7(043)

Ao meu pai, ausente fisicamente, mas sempre vivo em meu coração, minha fonte de inspiração.

À minha mãe e aos meus irmãos, pelo amor, companheirismo e força em todos os momentos da minha vida.

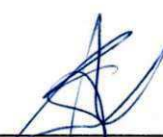
VITAE DO CANDIDATO

- Engenheira de Materiais pela UFCG (2010).

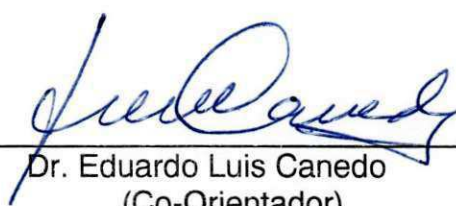
USO DE EXTENSOR DE CADEIA VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA
MOLECULAR DO PET

Izabelle da Silva Duarte

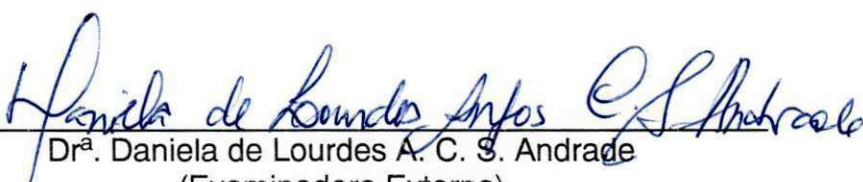
Dissertação Aprovada em 28/06/2013 pela banca examinadora constituída dos
seguintes membros:




Dr^a. Suédina Maria de Lima Silva
(Orientadora)
UAEMa/UFCG



Dr. Eduardo Luis Canedo
(Co-Orientador)
ITEP



Dr^a. Daniela de Lourdes A. C. S. Andrade
(Examinadora Externa)
PRODEP/UFCG



Dr^a. Wilma Sales Cavalcanti
(Examinadora Externa)
Pesquisadora/PPG-CEMat/UFCG

UFCG

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, pela família e pelos amigos.

À Minha família pelo apoio e força em mais essa etapa da minha vida.

Aos Professores Suédina Maria de Lima Silva e Eduardo Luís Canedo agradeço pela orientação, paciência, atenção e amizade. Agradeço principalmente pela confiança em mim depositada.

A banca examinadora por terem aceitado o convite e pelas valiosas contribuições.

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

A Márcia, secretária do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, pela atenção que sempre me dispensou.

A Kaline Rosário pela amizade e pelo tempo disponibilizado na realização das análises de FTIR.

A Sérgio, pelo trabalho e por todas as vezes que me atendeu quando precisei.

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

A Renate Wellen e a Granplast pela doação do PET pós-consumo.

A Daniela, amiga de todas as horas que sempre esteve ao meu lado nos bons e maus momentos.

A Professora Laura Hecker de Carvalho pelos ensinamentos e atenção dispensados.

Aos amigos especiais, pelo companheirismo e carinho durante esta caminhada: Débora, Diego, Edvânia, Tatianny, Renata, Milla, Sr. Fernandes (in memoriam), Michele, Eva Dízya, Ana Daira e D. Dalva.

A Universidade Federal de Campina Grande, pela formação durante a graduação e pós-graduação.

A todos que de alguma forma contribuíram para essa conquista.

USO DE EXTENSOR DE CADEIA VISANDO A MODIFICAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR DO PET

RESUMO

Neste estudo, os polímeros poli(tereftalato de etileno) virgem (PET-V) e pós-consumo (PET-PC) foram aditivados com um oligômero multifuncional estirenico-acrílico-epóxi (Joncryl - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação como o PET, visando compensar a redução da massa molar destes polímeros durante o processamento. O PET-V e PET-PC não aditivados e aditivados com o extensor de cadeia foram processados em misturador interno Haake, com rotores tipo roller. A influência da velocidade dos rotores, do teor de extensor de cadeia e do reprocessamento do PET aditivado na viscosidade e massa molar dos referidos polímeros foi avaliada com base nas medidas de torque e de viscosidade intrínseca. A aditivação do PET-V e do PET-PC resultou no aumento da viscosidade e da massa molar destes polímeros, sendo os maiores valores obtidos quando os mesmos foram processados a 60 rpm e na presença de 1,5 % do extensor de cadeia. O reprocessamento do PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia resultou na diminuição do torque e da viscosidade do material. Entretanto, os valores de massa molar foram superiores ao do PET-V processado sem aditivo, sugerindo que o aditivo não gerou subprodutos que poderiam catalisar a degradação do polímero no reprocessamento. Além disso, quando a mesma quantidade do aditivo (1,5%) foi adicionada ao material reprocessado, a viscosidade e a massa molar do polímero voltaram a aumentar, atingindo patamares próximos ao do polímero aditivado e processado uma única vez. Isto indica que o extensor de cadeia foi eficiente em compensar a redução da massa molar do PET durante o processamento e o reprocessamento. Os valores de massa molar estimados a partir dos dados de processamento foram confirmados experimentalmente, indicando que a análise da curva torque-tempo no misturador interno é uma ferramenta rápida e precisa para avaliar a eficiência da extensão de cadeia do PET processado e reprocessado.

THE USE OF A CHAIN EXTENDER TO MODIFY THE MOLECULAR STRUCTURE OF PET

ABSTRACT

This work is concerned with the effect of a multifunctional styrenic-acrylic-epoxi oligomer (Joncryl - POLYAD PR 002) – marked as a chain extender for condensation polymers – on the molar mass of poly(ethylene terephthalate), in virgin (PET-V) and post-consumer recycled (PET-PC) forms. The purpose of incorporation of additive is to compensate the loss of molar mass of these polymers during processing due to degradation. The PET-V and PET-PC, neat and with the chain extender added, were compounded in a Haake Rheomix 3000 internal mixer, fitted with high intensity rotors. The effect of rotor speed, additive concentration, and reprocessing on the viscosity and molar mass of the polymers was estimated from torque measured during processing and from intrinsic viscosity measured after processing. The addition of chain extender resulted in the increase of viscosity and molar mass, the largest values obtained for resins processed at 60 rpm with 1.5% additive. Reprocessing PET-V with 1.5% additive resulted in a drop of torque and viscosity, but the molar mass of the reprocessed material was superior to the PET-V compounded without chain extender, suggesting that the additive did not generate byproducts that may degrade the polymer on further processing. Moreover, when 1.5% chain extender were added to the reprocessed material, viscosity and molar mass increased again, reaching values close to the ones obtained for the polymer reprocessed once with the additive. The result showed that the chain extender tested compensated the loss of molar mass, not only during processing, but on reprocessing too. The molar mass values estimated from the data processing were confirmed experimentally, indicating that the analysis of the torque-time curve in the internal mixer is a fast and accurate tool for evaluating the efficiency of chain extension of PET processed and reprocessed.

PUBLICAÇÕES

- DUARTE, I. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S; CARVALHO, L. H.; SILVA, S. M. L.; CANEDO, E. L. Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): rapid estimate of molecular weight increase. **71st Annual Technical Conference da SPE (ANTEC 2013)**. In: Proceeding of ANTEC 2013, pp. 947-950.... Cincinnati, Ohio (USA) no dia 22 de abril de 2013.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	v
ÍNDICE DE TABELAS.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	viii
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	xi
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1. Poli (tereftalato de etileno) (PET)	3
2.2. Reciclagem do PET	7
2.3. Processos de Degradação do PET	8
2.4. Extensores de Cadeia	10
2.5. Revisão Bibliográfica Específica.....	12
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1. Materiais	19
3.2. Métodos.....	20
3.3. Caracterização	21
3.3.1 Reometria de Torque	21
3.3.2 Viscosidade Intrínseca	25
3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)	27
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
4.1. Reometria de Torque.....	28
4.2. Viscosidade Intrínseca.....	46
4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR).....	48
5. CONCLUSÕES	50
6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	51
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	52

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Aplicações para o PET em função da viscosidade intrínseca (η). .	5
Tabela 4.1 - Resultados experimentais para o PET-V.	37
Tabela 4.2 - Resultados experimentais para o PET-PC.....	37
Tabela 4.3 - Resultados experimentais para o PET-V.	41
Tabela 4.4 - Resultados experimentais para o PET-PC.....	42
Tabela 4.5 - Variação da massa molar em função do teor de aditivo.	43
Tabela 4.6 - Resultados experimentais para o reprocessamento.	45
Tabela 4.7 - Viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) do PET-V e do PET-PC.....	47

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Método de preparação do PET.....	4
Figura 2.2 - Usos Finais do PET reciclado segundo relatório do 8° Censo da Reciclagem do PET.	6
Figura 2.3 - Mecanismo de reação de extensão de cadeia.....	11
Figura 3.1 - Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde: R1-R5 são H, CH3 ou cadeia alifática; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20.....	19
Figura 3.2 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.	21
Figura 4.1 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b).....	29
Figura 4.2 - Temperatura versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b).	30
Figura 4.3 - Energia mecânica versus tempo para o PET-V (a) e PET-PC (b).	30
Figura 4.4. Torque (a), temperatura (b) e energia mecânica (c) versus tempo para o PET PET-V com 1,5% de aditivo.	32
Figura 4.5 - Torque versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.....	32
Figura 4.6 - Temperatura versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.....	33
Figura 4.7 - Energia mecânica versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120rpm, respectivamente.....	33
Figura 4.8 - Torque versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.	35
Figura 4.9 - Temperatura versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente. ...	35
Figura 4.10 - Energia mecânica versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120rpm, respectivamente.....	35
Figura 4.11 - Massa molar em função da velocidade dos rotores para PET-V e PET-V/1,5% Ad. (a) e para o PET-PC e PET-PC/1,5% Ad. (b).....	37
Figura 4.12 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.....	38
Figura 4.13 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.....	39
Figura 4.14 - Temperatura versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.....	39

Figura 4.15 - Energia mecânica versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.....	39
Figura 4.16 - Massa molar em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PET-V e PET-PC.	43
Figura 4.17 - Torque (a), temperatura (b) e energia mecânica (c) versus tempo do PET-V com 1,5% de aditivo e submetido a um reprocessamento.	44
Figura 4.18 - Diagrama da evolução da massa molar em relação ao reprocessamento.	45
Figura 4.19 - Gráfico da relação entre viscosidade intrínseca e massa molar com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo para PET-V (a) e PET-PC (b).....	46
Figura 4.20 - Espectros de FTIR das amostras de PET-V (a) e PET-PC (b), sem e com o extensor de cadeia.	49

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

η - Viscosidade intrínseca

η_r - Viscosidade relativa

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATG - Análise termogravimétrica

BHET- Bihidroxietil tereftalato

DMT - Tereftalato de dimetila

DRX - Difração de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

E - energia dissipada

EG - Etileno glicol

FTIR - Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier

GPC - Cromatografia por exclusão de tamanho

ISO - International Organization for Standardization

IV - Viscosidade intrínseca

m - Massa de material na câmara de processamento

M - Massa molar

M&G - Gruppo Mossi e Ghisolfi

MET - Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

M_n - Massa molar numérica média

M_w - Massa molar ponderal média

N - Velocidade de rotação

OTR - Permeação ao gás oxigênio

PA6 - Poliamida 6

PBT - Polibutadieno tereftalato

pcr - partes por cem de resina

PE - Polietileno

PEAD - Polietileno de alta densidade
PEBD - Polietileno de baixa densidade
PEBD - Polietileno linear de baixa densidade
PET - Poli (tereftalato de etileno)
PET - V - Poli (tereftalato de etileno) virgem
PET -PC - Poli (tereftalato de etileno) pós-consumo
PET-V/1,5% Ad. - Poli (tereftalato de etileno) virgem aditivado com 1,5% do extensor de cadeia
PET-V/1,5% Ad./Rep₁ - PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia reprocessado
PET-V/1,5% Ad./Rep₂ - PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia reprocessado e readitivado
PLA - Poli (ácido láctico)
PP - Polipropileno
ppm - partes por milhão
PS - Poliestireno
PTA - Ácido tereftálico
PVC - Poli (cloreto de vinila)
PVC - Policloreto de vinila
rpm - Rotações por minuto
SSP - Repolimerização no estado sólido
 t_1 - Tempo inicial
 t_2 - Tempo final
T_g - Temperatura de transição vítrea
T_m - Temperatura de transição vítrea
UAEMa - Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais
UFMG - Universidade Federal de Campina Grande
UV - Ultravioleta
V - volume de polímero na câmara de processamento
 ΔE - Energia mecânica dissipada
 β - é o coeficiente de temperatura da viscosidade
 η_0 - Viscosidade do solvente

η_{inh} - Viscosidade inerente

η_r - Viscosidade relativa

ρ - Densidade

τ - Tensão de atrito viscoso

1. INTRODUÇÃO

Desde o seu surgimento os termoplásticos vem apresentando crescimento considerável nas suas aplicações, devido especialmente às ótimas propriedades que esses materiais apresentam, dentre as quais podemos citar: moldabilidade a quente, baixa densidade, transparência, boa resistência mecânica e baixo custo (Vichessi & Ruvolo Filho, 2008). Além disso, a grande diversidade de propriedades aliada aos baixos custos de produção, de processamento e de transporte são um atrativo para a substituição de materiais como madeira, cerâmicos e metais em muitas aplicações.

Dentre as resinas termoplásticas mais produzidas no mundo destaca-se o poli (tereftalato de etileno) (PET), polímero da família dos poliésteres obtida por meio de uma reação de policondensação entre o etileno glicol e o ácido tereftálico (podendo ser substituído pelo tereftalato de dimetila) e tendo como subproduto de reação a água ou o metanol. Por apresentar uma excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e custo de produção, o PET é bastante empregado na produção 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 (Wellen, 2007).

Por se tratar de um polímero muito aplicado em produtos com um tempo de vida útil curto e por ter como característica a capacidade de ser reciclado várias vezes, o PET ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis (Santos, 2008). O PET pós-consumo pode ser reciclado por processos de reciclagem química e mecânica, sendo este último o mais utilizado no Brasil. A reciclagem mecânica consiste em combinar um ou mais processos de transformação de polímeros para o reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos (Patrizio et al., 2012).

Durante seu ciclo de vida e processo de reciclagem o PET pode sofrer degradação mecânica, hidrolítica, térmica e oxidativa, reduzindo assim sua massa molar, limitando seu uso em muitas aplicações. Uma maneira de minimizar a perda de massa molar é através da aditivação do PET com

extensores de cadeia, os quais possuem sítios ativos que reagem com os grupos terminais das cadeias desses polímeros de condensação, constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida (Bimestre, 2010). A extensão de cadeia e o consequente aumento na massa molar possibilitam ampliar a aplicação do PET pós-consumo reciclado.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a influência de um oligômero multifuncional de estireno-acrílico-epóxi (Joncryl - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação como o poli (tereftalato de etileno) (PET), no aumento da massa molar e, consequentemente, no controle da degradação do PET. Os efeitos da velocidade dos rotores, do teor do extensor de cadeia, do reprocessamento e da readitivação das amostras também foram avaliados. Objetivou-se também estimar a massa molar do PET durante o processamento (determinação *online*) a partir da energia dissipada no misturador.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Poli (tereftalato de etileno) (PET)

O poli (tereftalato de etileno) (PET) foi sintetizado pela primeira vez em 1941 pelos químicos ingleses **J. R. Whinfield e J. T. Dickson** (Wellen, 2007), entretanto sua fabricação em grande escala, com a produção de fibras têxteis, só foi iniciada nos anos 50 nos EUA e Europa. O PET surgiu 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 Segunda Grande 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 (ABIPET, 2012).

A partir de 1970 o PET passou a ser empregado na produção de embalagens. Nessa mesma época a comercialização de fibras PET teve início no Brasil e a partir de 1993, a resina passou a ser amplamente empregada na produção de embalagens. (Romão et al., 2009, Soares Jr., 2010). 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 pode ser obtido pela reação de policondensação por duas rotas distintas:

- a) Esterificação direta, onde o ácido tereftálico (PTA) reage com o etileno glicol, tendo como subproduto de reação a água e;
- b) Transesterificação, onde o tereftalato de dimetila (DMT) reage com o etileno glicol, tendo como subproduto da reação o metanol.

Ambas as reações são reversíveis e o bom rendimento destas dependerá do seu deslocamento na direção dos produtos o que pode ser

alcançado através da destilação da água e do metanol formados na esterificação e transesterificação, respectivamente (Curti, 2007).

A reação de polimerização do PET se inicia 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)) (Romão, et al., 2009). A Figura 2.1 mostra as duas rotas de obtenção do PET (esterificação direta e transesterificação).

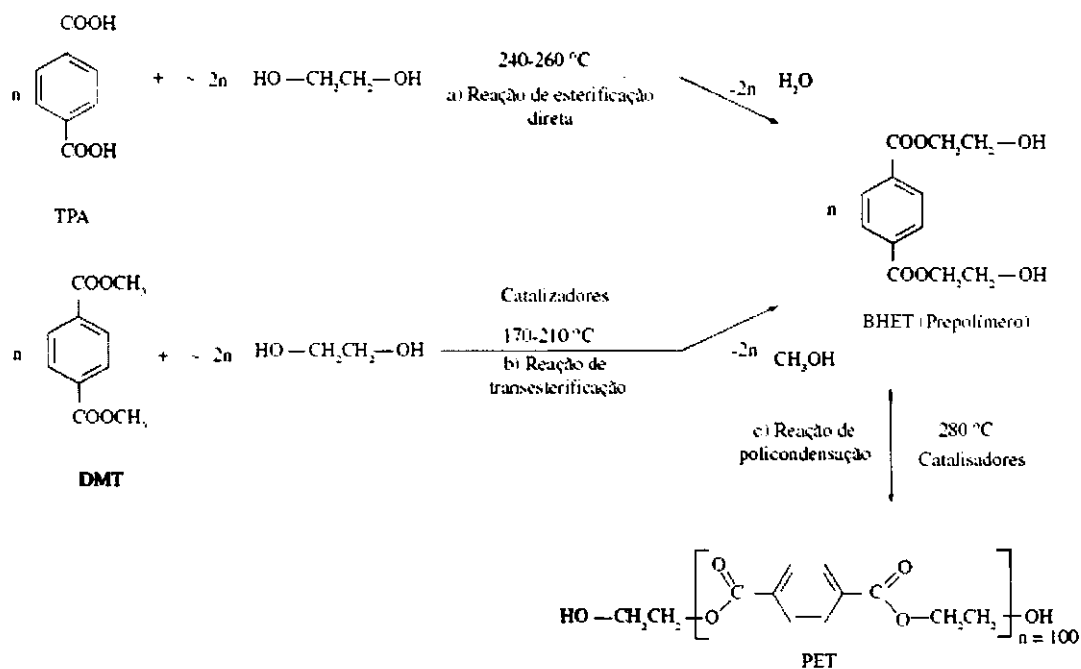


Figura 2.1 - Método de preparação do PET.
Fonte: Romão et al.(2009).

O PET é um polímero termoplástico muito versátil que apresenta inúmeras propriedades como leveza, resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo. Em função de propriedades e versatilidade exibidas por esta resina ela pode ser empregada em uma vasta gama de aplicações, seja na sua forma pura ou aditivada. O uso de métodos para orientação das cadeias (uni e biaxial) e a aplicação de tratamento térmico, também podem

resultar nas mais distintas propriedades diferentes, apropriadas às exigências específicas das máquinas de transformação e do produto final (Soares Jr., 2010).

O poli(tereftalato de etileno) é um polímero cristalizável, pois possui regularidade e polaridade da molécula favorecendo a estruturação cristalina, porém a presença de grupos aromáticos na cadeia principal do PET 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).

Uma das características mais importantes a ser considerada quando da aplicação da resina PET é a sua viscosidade intrínseca (η). Segundo Curti (2007) tanto as reações de esterificação direta quanto a indireta produzem resinas com viscosidade intrínseca que variam entre $0,58 \text{ dLg}^{-1}$ e $0,67 \text{ dLg}^{-1}$. Na Tabela 2.1 estão apresentados algumas aplicações do PET em função dos valores de viscosidade intrínseca.

Tabela 2.1 - Aplicações para o PET em função da viscosidade intrínseca (η).

<i>Aplicação</i>	<i>Viscosidade intrínseca (dLg^{-1})</i>
Fibras têxteis e filmes	0,57 - 0,65
Garrafas	0,72 – 0,85
Bandejas	0,85 – 0,95
Reforço de pneus e plásticos de engenharia	0,95 – 1,09

Fonte: Soares Jr. (2010).

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um dos termoplásticos de engenharia mais produzidos no mundo. Este polímero 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 (Wellen, 2007).

Segundo a ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET) historicamente, 90% do Consumo de PET no Brasil são utilizados para a produção de embalagens para bebidas e alimentos (refrigerantes, água, óleo comestível etc.). Em 2011, este montante alcançou a marca de 515 Ktons¹. (ABIPET, 2013). As estimativas são que em 2014 e 2016 esses números alcancem o volume de produção de 720 e 840 Ktons, respectivamente, o que representa um crescimento de aproximadamente 8% entre os anos de 2011 a 2016. Até 2011 apenas 57,1% do PET produzido no Brasil retornou para a reciclagem, sendo os usos finais distribuídos segundo o oitavo Censo da Reciclagem de PET (ABIPET, 2012) de acordo com a Figura 2.2.

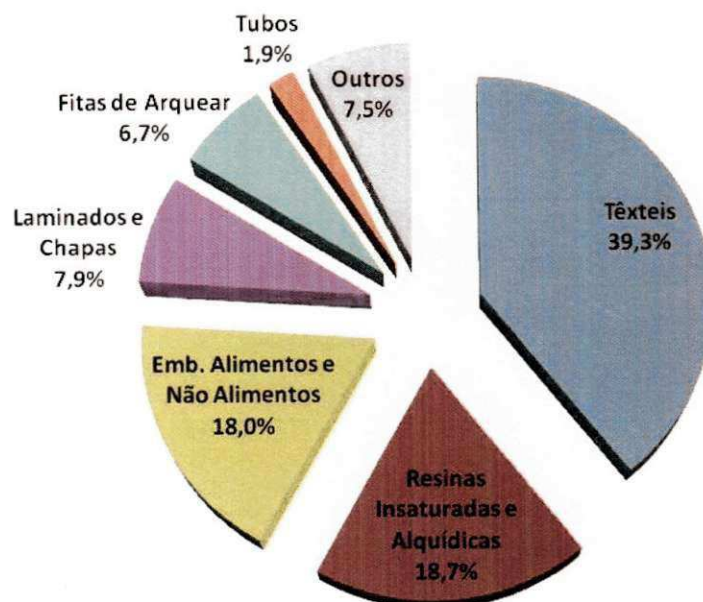


Figura 2.2 - Usos Finais do PET reciclado segundo relatório do 8º Censo da Reciclagem do PET.

Fonte: ABIPET (2013).

¹ Kton = 1,000 tons

2.2. Reciclagem do PET

O uso 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 e inadequado de plásticos pós-consumo (Forlin & Faria, 2002). Desde que os plásticos conquistaram o mercado de embalagens, sua fração nos resíduos sólidos urbanos tornou-se significativa. Segundo Ferreira e colaboradores (2011) a produção de polímeros no mundo em 1999 foi de 168 milhões de toneladas, com previsão estimada em 210 milhões de toneladas em 2010. Preocupados com o crescimento exponencial deste resíduo ao longo do tempo, e com a sua baixa biodegradabilidade, vários estudos vêm sendo realizados visando seu reaproveitamento. A reciclagem de materiais é um fator importante nesse sentido, pois contribui tanto para a redução do volume de plásticos em aterros sanitários como para a diminuição no uso de matéria prima primária.

No Brasil os principais plásticos que constituem os resíduos sólidos urbanos são: o polietileno de alta densidade, baixa densidade e baixa densidade linear (PEAD, PEBD e PELBD); o polipropileno (PP); o poli(cloreto de vinila) (PVC); o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS). Dentre os quais se destaca o PET, muito usado em produtos de vida útil curta como as embalagens (Romão et al., 2009). O PET tem como característica a capacidade de ser reciclado várias vezes, embora alterações em suas propriedades originais ocorram, por esse motivo ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis (Santos, 2008).

Os processos de reciclagem dos plásticos podem ser classificados em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária (Alonso et al. 2005; Di Souza et al. 2008) 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 processos de

reciclagem do PET pós-consumo podem ser divididos em dois grandes grupos, a reciclagem química e a mecânica.

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 na reciclagem do PET incluem água (hidrólise), metanol (metanólise) e etileno glicol (glicólise). Este processo permite a utilização de misturas de diferentes tipos de plásticos, porém tem custo muito elevado, o que explica o número reduzido de plantas em operação no mundo.

A reciclagem mecânica pode ser dividida em dois tipos: resíduos industriais e pós-consumo. A pós-consumo é composta por várias etapas: remoção de contaminantes por classificação, lavagem, secagem, aglutinação, extrusão, granulação e, finalmente, transformação do polímero em produto acabado (Firas & Dumitru, 2005; Bimestre, 2010). No Brasil a reciclagem mais utilizada é a mecânica, que consiste em combinar um ou mais processos de transformação de polímeros para o reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos (Spinacé & De Paoli, 2005). No entanto uma das dificuldades encontradas durante o processo de reciclagem mecânica dos polímeros, principalmente os obtidos por policondensação, é a diminuição das propriedades mecânicas, devido ao processo de degradação por cisão hidrolítica da cadeia polimérica durante a aplicação e, sobretudo, durante o processamento termomecânico. Essa degradação leva a uma redução de massa molar e viscosidade intrínseca, resultado de cisão de cadeias, formação de acetaldeído e certo grau de ligações cruzadas (Zhang et al., 2009; Zhao et al, 2010; Ferreira et al., 2011; Patrizio et al., 2012).

2.3. Processos de Degradação do PET

Apesar do PET apresentar propriedades atrativas, que refletem no seu alto consumo, a ação de agentes como água, oxigênio, gás carbônico, radiação UV, esforços mecânicos e altas temperaturas, que combinados ou não, podem levar a sua degradação química, reduzindo o seu ciclo de vida (processamento,

uso, descarte e reciclagem) (Mancini et al., 1998; Santos, 2008). Os termoplásticos de condensação sofrem degradação por hidrólise, alcoólise, clivagem térmica e outros mecanismos. Isso ocorre principalmente pelo fato desses termoplásticos serem processados em elevadas temperaturas, onde a velocidade dessas reações de degradação são extremamente elevadas. Essas reações resultam em uma grave perda de massa molecular e de propriedades mecânicas e térmicas, reduzindo as possibilidades de reprocessamento dos materiais reciclados sejam eles pós-consumo ou pós-industrial (Haralabakopoulos et al, 1998). Os mecanismos de degradação relacionados ao PET são:

- 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 da cadeia polimérica.
- Degradação térmica que ocorre durante o processamento; a secagem ou a modificação com extensores de cadeia. Onde nestes processos 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 (Lucato, 2005; Firas e Dumitru, 2005).
- Degradação química: pode ser induzida pela presença de ácidos, bases e solventes. A ocorrência de degradação térmica e hidrolítica durante o processamento do PET reciclado é responsável pela redução da massa molar. A presença de água e poli (cloreto de vinila) (PVC) no material reciclado produz cisão de cadeia durante o processo de extrusão. 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.

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).

2.4. Extensores de Cadeia

O aumento do peso molecular do PET é normalmente realizado pelo processo de policondensação em estado sólido ('solid-stating') - SSP, empregando secadores sob alto vácuo e temperaturas elevadas durante longos períodos de tempo (12-20 horas). Esse processo requer investimentos elevados de capital e de custos de produção, uma vez que é realizado em batelada além de ser demorado. Em função disso, muitas pesquisas têm sido realizadas com o intuito de desenvolver meios químicos para melhorar as propriedades de materiais policondensados virgem, reprocessados ou reciclados sem o uso da policondensação em estado sólido.

O principal método químico utilizado tem sido o uso de compostos químicos di ou multi funcionais destinados a reconstruir a massa molar e propriedades físicas dos termoplásticos degradados retomando a funcionalidade terminal das cadeias através de uma reação conhecida como extensão de cadeia. Segundo Scheirs (2003) os extensores de cadeia (ou agentes de acoplamento) podem reverter o dano causado pela hidrólise na massa molar ponderal média (M_w) de poliésteres, ou até mesmo modificar a reologia do polímero para aumentar a resistência do fundido.

Os aditivos extensores de cadeia oferecem muitas vantagens em termos de custo benefício em comparação ao processo de SSP, pois podem ser adicionados ao polímero durante o processamento, além disso, as reações de extensão ocorrem rapidamente e não interferem na distribuição do peso molecular. Assim, as principais vantagens do uso de aditivos de extensão de cadeia em relação ao processo de pós-condensação são: o baixo custo do

sistema, maiores velocidades de reação e principalmente a possibilidade de emprego do aditivo de forma direta sem a necessidade de quaisquer investimentos adicionais (Scheirs, 2003). As reações 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 et al., 1998; Awaja & Daver, 2004).

Os extensores de cadeia são estáveis termicamente e normalmente possuem baixa massa molar e sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias dos polímeros de condensação, no caso do PET os grupos hidroxila (OH) ou carboxila (COOH), constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida como mostrado na Figura 2.2.. A extensão resulta no aumento da massa molar e da viscosidade do polímero (Incarnato et al., 2000; Bimestre, 2010).

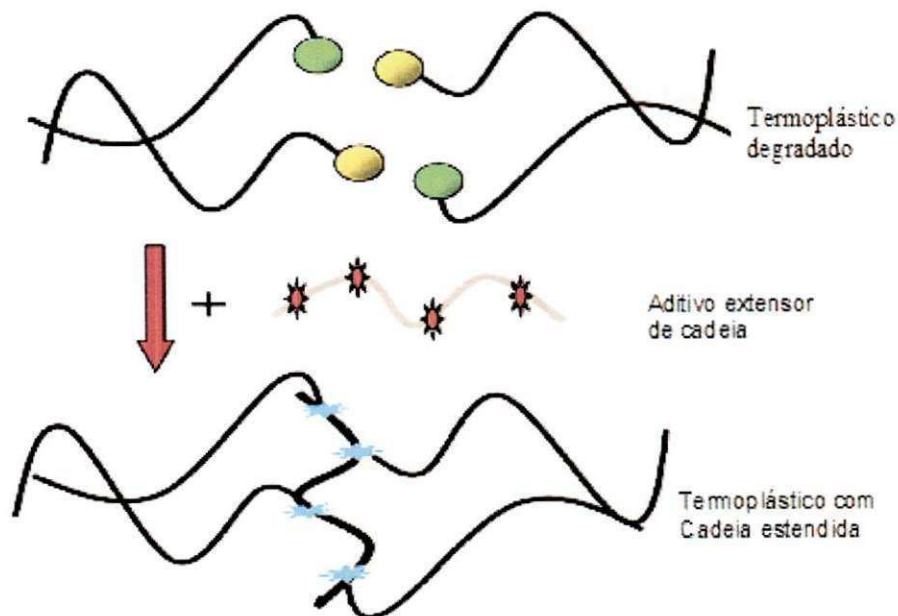


Figura 2.3 - Mecanismo de reação de extensão de cadeia.
Fonte: Villalobos et al. (2006).

Em princípio, qualquer substância química bifuncional (ou de funcionalidade superior) que reage rapidamente com os grupos terminais dos

policondensados pode ser utilizada para a extensão de cadeia. No entanto, na prática a maioria dos compostos sofrem reações secundárias ou produzem subprodutos indesejáveis que limitam a sua aplicabilidade o que podem até mesmo catalisar o processo degradativo.

Em geral os extensores de cadeia para o PET são compostos do tipo bis-anidridos, bis-oxazolininas, bis-epóxidos, etc. que quando empregados em teores adequados possibilitam o aumento da massa e conseqüentemente da viscosidade do PET durante o processamento por fusão. O termo extrusão reativa também é empregado para descrever o processamento de poliésteres como o PET com extensores de cadeia. Nesse caso, o cisalhamento e o aquecimento durante o processamento por extrusão promovem a plastificação do material e geram as condições de temperatura necessárias para a ocorrência das reações de extensão de cadeia (Daver et al., 2008).

Existe uma vasta gama de extensores de cadeia disponíveis comercialmente para o PET dentre os quais podemos citar: o dianidrido piromelítico (PMDA), o bisoxazolinina fenileno (PBO), o trifenil fosfito (TPP). Extensores de cadeia bifuncionais promovem a extensão da cadeia linear, enquanto os extensores de cadeia de tri e tetra-funcionais promovem a ramificação de cadeia. Estes compostos reativos também são conhecidos como "aditivos de reparação", uma vez que podem inverter a perda de massa molar do PET hidroliticamente danificado (Scheirs, 2003).

2.5. Revisão Bibliográfica Específica

Torres et. al., (2000) estudaram a modificação química do PET virgem e reciclado através da adição de extensores de cadeia durante o processamento. Para esse estudo fizeram uso de PET virgem (PETV) grau garrafa de viscosidade intrínseca 0,76 g/dl e PET pós-consumo (PETRc) proveniente de depósitos heterogêneos, onde se tem uma mistura de garrafas de várias cores, e com elevados níveis de contaminação de PVC (6000 ppm). A princípio foram avaliados cinco tipos de extensores de cadeia: o 4,4'- Bisfenil metileno isocianato (MDI), o Fenileno bis-1,4-oxazolinina, o 2,2'-Bis-oxazolinina, o Hexametileno diisocianato (HMDI) e o Bisfenol A diglicidil éter (DGEBA). As

reações de extensão de cadeia ocorreram em um misturador interno Rheocord Haake operando com velocidade de 64 rpm, a 270 °C por 5 min. Os testes preliminares, com os cinco extensores, mostraram que os diisocianatos foram mais reativos com os grupos terminais do PET virgem que os bis-oxazolinas e os diepóxidos, sendo, assim, o MDI e HMDI foram escolhidos para dar continuidade aos estudos. As amostras aditivadas com estes extensores foram caracterizadas por viscosimetria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (ATG) e propriedades mecânicas. Para determinação das propriedades mecânicas corpos de prova injetados (ISO 1) do PETV e do PETRc contendo 0,9% em peso de HMDI foram ensaiados segundo as normas ISO 527 (propriedades tenseis) e ISO 179 (teste de impacto Charpy). Os autores observaram que a modificação química do PET reciclado empregando os diisocianatos resultou em aumentos no peso molecular de 30.000 a 51.000 g/mol, na viscosidade intrínseca de 0,60 a 0,84 g/dl, e alongamento na ruptura de 5 a 300%. Segundo os autores, o isocianato alifático foi mais reativo com os grupos terminais do PET que o isocianato aromático e as reações de acoplamento ocorrem em tempos de residência curtos (2 min).

Villalobos e colaboradores (2006) avaliaram o efeito da adição do oligômero funcional ($f > 4$) de estireno-acrílico-epóxi, Joncryl-ADR-4368 em promover reações de extensão de cadeia no reprocessamento e reciclagem de plásticos de condensação. Foram empregadas 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 $T_m = 280 \text{ }^\circ\text{C}$. 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 tensesis e cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) de acordo com o tipo de matriz. De acordo com 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%). Os materiais resultantes do processo de extensão de cadeia apresentaram propriedades mecânicas e reológicas similares, ou até mesmo superiores às suas respectivas resinas virgens com um mínimo de custo, dado o pequeno teor de aditivo empregado.

Zhang et. al. (2010) estudaram a extensão de cadeia do PET grade industrial (viscosidade intrínseca $0,68 \text{ dL / g}$) com o aditivo extensor de cadeia bisfenol-A dicianato (BADCy). As reações de extensão foram realizadas em um misturador interno Haake Rheomix 600 empregando velocidade de 60rpm, a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 18 minutos. O aditivo foi adicionado após a fusão total do polímero ($t=8 \text{ min}$) em teores correspondes 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 peso molecular foi elevado de acordo com o aumento do teor de aditivo, o que resultou em maiores 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. 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, confirmado por DSC.

Bimestre e Sarona (2012) estudaram a extensão da cadeia do PET por extrusão reativa com um estabilizador secundário. Nesse estudo os autores utilizaram resíduos de PET gerados durante a moldagem por extrusão de flocos de PET reciclado de embalagens de bebidas utilizadas para produção de TNT (tecido não tecido) e dois aditivos, o estabilizador secundário Bis- (2,4-di-*t*-butilfenol) pentaeritritol difosfito (Irgafos® 126) e o extensor de cadeia 1,2,3,5-benzenotetracarboxílico anidrido (PMDA), nas concentrações de 0,05, 0,15 e 0,30% em peso. Para obtenção das amostras o PET foi moído, seco e em seguida os aditivos foram incorporados ao PET através de uma pré-mistura em um recipiente fechado de polietileno, essa mistura foi processada em extrusora monorosca Imacon operando a uma velocidade de 40 rpm e utilizando um perfil de temperatura de 200, 290, 310 e 260 °C, nas zonas de alimentação, compressão, mistura e da matriz, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que o Irgafos® 126 promoveu a extensão de cadeia do PET elevando o peso molecular de acordo com a concentração utilizada, assim como no PMDA. A cristalinidade foi reduzida quando os teores de 0,15 e 0,30% de aditivo foram empregados, segundo os autores isso ocorreu provavelmente devido a formação de ramificações que dificultaram a organização das cadeias e conseqüentemente a cristalização. Os autores concluíram que uso do Irgafos® 126, como extensor de cadeia pode representar uma nova aplicação para este aditivo e é uma alternativa para recuperar várias propriedades mecânicas de PET que foram depreciados pela degradação, favorecendo a reciclagem mecânica dos resíduos de PET.

Patrizio e colaboradores (2012) avaliaram o efeito de quatro extensores de cadeia disponíveis comercialmente com funcionalidade e grupos reativos diferentes (epóxidos e isocianatos) no peso molecular, arquitetura molecular e viscosidade de um poli (etileno tereftalato) 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%, 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 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 do peso molecular e da distribuição de pesos moleculares 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.

Najafi e colaboradores (2012) prepararam nanocompósitos de poliácido láctico (PLA)/argila (Cloisite 30B) em presença do aditivo extensor de cadeia Joncryl ADR-4368F. As misturas foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotativa (CICO-TSE) empregando a velocidade de 150 rpm e perfil de temperatura de 175, 180, 185, 190, 195, 195 °C. Os autores empregaram diferentes protocolos de misturas visando avaliar o efeito do extensor de cadeia

e as condições de processamento na dispersão da argila nos nanocompósitos baseados em Joncryl. Corpos de prova (Tipo I), segundo ASTM D638, foram preparados por compressão sob temperatura de 190 °C e pressão de 25 Mpa e em caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e TEM), propriedades reológicas, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e permeabilidade ao gás oxigênio. Os resultados de DRX, MET e MEV revelaram que o protocolo de mistura afetou a dispersão e homogeneidade da argila na matriz bem como as propriedades reológicas. Melhores resultados foram obtidos quando o Joncryl foi adicionado durante a diluição do masterbatch de PLA/argila na matriz de PLA. Segundo os autores, a melhor dispersão da argila afetou as propriedades reológicas dos nanocompósitos particularmente na região de baixa frequência, elevando a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento. Como era de se esperar, a melhor dispersão também resultou em melhoramento nas propriedades mecânicas e de barreira.

Ghanbari e colaboradores (2013) estudaram uma nova abordagem para controlar a degradação térmica e melhorar a esfoliação das argilas em nanocompósitos de PET/argila organofílica. Para esse estudo utilizaram um PET grau garrafa de viscosidade intrínseca 0,8 dL/g, dois tipos de montmorilonitas comerciais organicamente modificadas, a C30B e a N28E, e o extensor de cadeia Joncryl ADR-4368F, utilizado para compensar a redução de peso molecular durante o processamento. As amostras foram preparadas em duas etapas: na primeira os grânulos de PET foram moídos e misturados a seco com 6% em peso de C30B ou N28E, em seguida processados em uma extrusora dupla corrotativa, onde se obteve masterbatches. Na segunda etapa, os masterbatches foram diluídos no PET puro e aditivados, de modo a se obter amostras contendo 5% de argila organofílica e 1% em peso do Joncryl. As amostras foram caracterizadas por: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades reológicas, propriedades mecânicas e permeação ao gás oxigênio (OTR). Não foi observada nos espectros de FTIR variações das

bandas características dos segmentos do PET após a adição do extensor de cadeia, a razão para isto, segundo os autores, se deve a possíveis reações químicas entre os grupos epóxi do aditivo com os grupos terminais do PET, grupos carboxílicos e hidroxílicos. A presença do aditivo Joncryl afetou a temperatura de cristalização e reduziu a cristalinidade do PET. Os autores observaram ainda que o uso do extensor promoveu a melhoria nas propriedades viscoelásticas e auxiliou na esfoliação da argila, de acordo com os dados de DRX e MET, o que resultou em melhores propriedades mecânicas e de barreira.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Neste estudo foram utilizados dois tipos de poli (tereftalato de etileno) – PET: PET virgem (PET-V) e PET pós-consumo (PET-PC). O PET-V, grau garrafa, de nome comercial Cleartuf® Turbo™ foi fornecido pelo Gruppo Mossi e Ghisolfi (M&G)/PE/Brasil. Segundo o fornecedor, este polímero tem uma viscosidade intrínseca ($[\eta]$) de 0,88 dL/g e é indicado para fabricação de embalagens sopradas para o setor de alimentos. O PET-PC, na forma de flocos, proveniente de garrafas de refrigerantes foi fornecido pela empresa Granplast/PE. A viscosidade intrínseca ($[\eta]$) desse polímero, conforme medidas realizadas segundo norma ASTM D 4603, é igual a 0,73 dL/g.

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 PET-V e PET-PC. Esta mistura de aditivos maximiza a viscosidade do fundido pela formação de ramificações onde elevada resistência do fundido é necessária, como por exemplo, na moldagem por sopro e na fabricação de espumas (Sokolowski, 2010).

O Joncryl é composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi) em composições patenteadas (Sokolowski, 2010). A estrutura química geral deste extensor de cadeia está apresentada na Figura. 3.1.

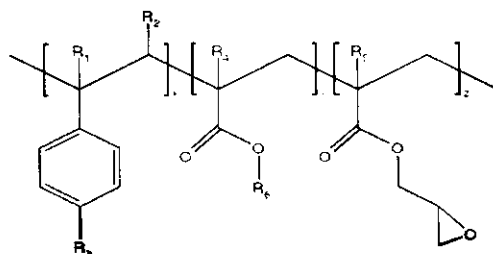


Figura 3.1 - Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde: R1-R5 são H, CH₃ ou cadeia alifática; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Fonte: Villalobos et al. (2006); Sokolowski (2010).

Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes grades de Joncryl são possíveis. Segundo o fornecedor o Joncryl 4368 e o Joncryl 4370, que compõem o aditivo POLYAD PR 002, apresentam massa molar (Mw) de 6800 g/mol; transição vítrea de 54°C; massa de Epóxi equivalente a 285 g/mol; funcionalidade de 4; faixa de temperatura de uso compreendida entre 170 a 300°C e dosagem de aplicação recomendada entre 0,1 a 2,0% (BASF, 2012).

Fenol cristal PA (C₆H₆O) e 1,1,2,2-tetracloreto (Cl₂CHCHCl₂), 98% de pureza produzidos pela Nuclear e Sigma-Aldrich, respectivamente, foram empregados como recebidos na determinação da viscosidade intrínseca dos polímeros.

3.2. Métodos

Os polímeros (PET-V e PET-PC) foram secos, antes da etapa de processamento, em estufa a 160°C por um período de 6 h, permanecendo sob vácuo por mais 16 h a 30°C. Este procedimento foi necessário em função da alta higroscopicidade do PET. Em seguida, as amostras de PET-V e PET-PC, 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 3.2), utilizando rotores do tipo *roller* operando a 260°C por 20 min. Foram avaliadas três velocidade de processamento (30 rpm, 60 rpm e 120 rpm). Esse equipamento também foi empregado nos estudos reológicos das amostras. As quantidades de extensor de cadeia empregadas neste estudo foram de 0,5%, 1,0% e 1,5%.

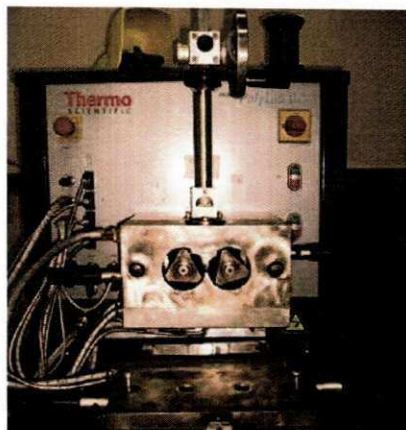


Figura 3.2 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.

3.3. Caracterização

3.3.1 Reometria 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 durante ensaio aumenta resultando na elevação dos valores de torque. 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 $Z = Z(t)$. Integrando durante o intervalo de tempo $t_1 \leq t \leq t_2$ para um teste conduzido a velocidade constante N (rpm):

$$\Delta E = 2\pi N \int_{t_1}^{t_2} Z(t') dt' \quad (3.1)$$

Nesta expressão de validade geral (isto é, independente do material processado e das condições de processamento) ΔE é a energia mecânica total dissipada no intervalo de tempo. O sistema de controle do misturador fornece o torque total em função do tempo, na forma de gráfico ou de uma tabela de valores numéricos. O *software* do misturador Haake Rheomix 3000 fornece

diretamente a energia dissipada como função do tempo, $E = E(t)$. Nesse caso, a energia mecânica dissipada no intervalo de tempo em questão é simplesmente:

$$\Delta E = E(t_2) - E(t_1) \quad (3.2)$$

Por outro lado, a taxa de dissipação da energia por unidade de volume num ponto da câmara de processamento do misturador, durante o processamento do PET fundido é:

$$\dot{E}_v = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (3.3)$$

onde, τ é a tensão de atrito viscoso, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η é a viscosidade. Integrando no tempo e no espaço se obtém a energia dissipada no misturador no intervalo de tempo Δt :

$$\Delta E = \eta \dot{\gamma}^2 V \Delta t \quad (3.4)$$

onde V é o volume de polímero na câmara de processamento; tanto a viscosidade quanto a taxa de cisalhamento são valores médios em todo o material. A taxa de cisalhamento média depende da velocidade de rotação dos rotores e da geometria da câmara de processamento. Para testes conduzidos a velocidade constante, uma vez que o polímero funde, a taxa de cisalhamento média é independente do tempo. Sendo a massa m de material na câmara de processamento fixa o volume ocupado $V = m/\rho$ depende da temperatura através da densidade; porém, para variações moderadas da temperatura a dependência da densidade com a temperatura pode ser desconsiderada e o volume também resulta independente do tempo. Portanto, se escolhermos dois intervalos de tempo da mesma duração, antes (1) e depois (2) da incorporação do aditivo:

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (4.5)$$

onde ΔE_1 e ΔE_2 são as energias dissipadas no misturador nos intervalos de tempo $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t$, estimadas a partir da Eq.(3.1), η_1 e η_2 são as viscosidades antes e depois da incorporação de aditivo. Para utilizar a Eq.(3.5) temos que nos assegurar que o material está completamente fundido nos intervalos de tempo analisados.

É conveniente avaliar o aumento de viscosidade à temperatura constante, visto que, a mesma pode dificultar a interpretação quantitativa do aumento de viscosidade em termos da massa molar do polímero. Assumindo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e a temperatura, válida aproximadamente para os limitados intervalos de temperatura envolvidos:

$$\ln \eta = \ln \eta_R - \beta(T - T_R) \quad (3.6)$$

onde η_R é a viscosidade à temperatura de referência T_R e β é o coeficiente de temperatura da viscosidade:

$$\beta = -\frac{d \ln \eta}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad (3.7)$$

O coeficiente β pode ser determinado experimentalmente a partir de dados da viscosidade em função do tempo. No momento utilizamos o valor aproximado para PET citado na literatura (Rauwendaal, 2001), $\beta \approx 0.03^\circ\text{C}^{-1}$. A razão das viscosidades (antes e depois a incorporação de aditivo), Eq.(3.5), pode ser corrigida para temperatura constante multiplicando pelo fator:

$$a_T = \exp\{\beta(T_2 - T_1)\} \quad (3.8)$$

para obter:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a_T \quad (3.9)$$

Para polímeros de elevada massa molar a relação entre a viscosidade e a massa molar obtida experimentalmente é:

$$\eta = KM^\alpha \quad (3.10)$$

para $M > M_c$, um valor crítico da massa molar (da ordem de 1 a 20 kg/mol, dependente do polímero). A constante α é virtualmente independente do tipo de polímero ou das condições da medição. A literatura mais antiga (Fox et al., 1956) cita o valor $\alpha = 3.4$, reciclado na maioria dos textos de reologia e ciência de polímeros posteriores. Discussões mais recentes (Dealy & Larson, 2006) preferem $\alpha = 3.5 \pm 0.2$, discretamente dependente da natureza do material. A constante K depende do sistema, mas é virtualmente independente da temperatura.

A Eq.(3.10) tem sido verificada experimentalmente para diversos polímeros, polares e apolares, lineares e ramificados, seja no estado fundido ou em soluções concentradas. Ainda que foi estabelecida com amostras de polímeros virtualmente monodispersos, a evidência experimental mostrou sua validade para polímeros polidispersos quando a massa molar média em peso M_w for utilizada.

O PET grau garrafa (Fakirov,1997) é um polímero essencialmente linear, com massa molar $M_w > 80$ kg/mol e índice de polidispersão $M_w/M_n \approx 2$. Experimentalmente, foi determinado (Gregory,1972; ASTM D4603) que a viscosidade do PET fundido pode ser representada pela Eq.(3.10) com $\alpha = 3.5$. Temos, portanto:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left(\frac{M_{w2}}{M_{w1}} \right)^{3.5} \quad (3.11)$$

Em geral, a Eq.(3.10) foi estabelecida a partir de medições de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, e considerada válida para viscosidades no platô newtoniano (da relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento). Porém, a Eq.(3.11) não tem essa limitação, desde que as viscosidades η_1 e η_2 correspondam à mesma taxa de cisalhamento (como é o caso). Para PET processado no misturador interno a moderadas velocidades de rotação, pode não ser necessária esta última consideração. O PET fundido

se comporta como um fluido newtoniano para tensões de cisalhamento $\tau < 500$ kPa (que correspondem a taxas de cisalhamento $\dot{\gamma} < 100 \text{ s}^{-1}$ para uma viscosidades $\eta \approx 100$ kPas, típica do PET grau garrafa) (Fakirov, 1997). Substituindo a Eq.(3.11) na Eq.(3.9) obtemos finalmente:

$$\alpha = \frac{M_{w2}}{M_{w1}} = \left(\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a_T \right)^{\frac{1}{3.5}} \quad (3.12)$$

A Eq.(3.12) permite avaliar o aumento relativo da massa molar média do PET após a incorporação do aditivo com base nos dados experimentais (energia dissipada e temperatura no misturador, coeficiente de temperatura da viscosidade). O parâmetro α pode ser utilizado para *quantificar* o efeito do tipo de PET (virgem, reciclado), tipo e teor de aditivo, e condições de processamento.

3.3.2 Viscosidade Intrínseca

As medidas de viscosidade intrínseca, $[\eta]$, dos polímeros como recebidos (PET-V e PET-PC) e após processados sem e com o extensor de cadeia (POLYAD PR 002), foram realizadas segundo norma ASTM D 4603 empregando um viscosímetro Ubbelohde 1B. Este método permite determinar a viscosidade intrínseca de poli (tereftalato de etileno) (PET) medindo o tempo de fluxo da solução com uma única concentração. Isto significa que não existe a necessidade de medidas adicionais de tempos de fluxo fazendo sucessivas diluições da solução original. Uma mistura de solventes composta de fenol/tetracloroetano em uma razão de 60:40 em massa foi necessária para preparar as soluções dos polímeros. Os polímeros foram previamente triturados e soluções com concentrações de 0,5 % (0,1247 - 0,1262 g de polímero/50 mL de solução) foram preparadas. Cada amostra de polímero foi dissolvida na mistura de solventes a $110 \pm 10^\circ\text{C}$, por um tempo máximo de 10 min, e após completa solubilização, cada solução foi filtrada, colocada no viscosímetro e as medidas conduzidas em banho ultratermostático SL 152/10 da SOLAB a 30°C .

Na medição da viscosidade com este tipo de instrumento, o tempo t necessário para que um volume de *solução* escoe através de um capilar devido a uma diferença de pressão é comparado com o tempo t_0 necessário para que o mesmo volume de *solvente* escoe através do mesmo capilar, sob efeito da mesma diferença de pressão. Nessas condições, as viscosidades são inversamente proporcionais aos tempos de escoamento; portanto a *viscosidade relativa* (ou *razão de viscosidades*) η_r da solução de polímero em relação à viscosidade do solvente é avaliada como:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (3.13)$$

onde η é a viscosidade da solução e η_0 é a viscosidade do solvente. A viscosidade relativa assim avaliada é adimensional e depende do polímero, da massa molar do mesmo, do solvente, da concentração e da temperatura. A *viscosidade inerente* (ou *número de viscosidade logarítmico*), η_{inh} é definida como:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (3.14)$$

onde c é a concentração da solução, usualmente expressa em g/cm^3 (g/mL) ou g/dL ($1 \text{ g/dL} = 0.01 \text{ g/cm}^3$).

No limite da concentração $c \rightarrow 0$ a viscosidade da solução tende à viscosidade do solvente, $\eta \rightarrow \eta_0$; portanto $\eta_r \rightarrow 1$. Porém, a viscosidade inerente tende a um valor finito, que chamamos *viscosidade intrínseca* $[\eta]$:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{inh} \quad (3.15)$$

A viscosidade intrínseca é um parâmetro material, com unidades de cm^3/g ou dL/g , que depende do sistema polímero/solvente, da massa molar do polímero e da temperatura. A viscosidade intrínseca pode ser obtida extrapolando valores de $\eta_{inh}(c)$ medidos em soluções diluídas ($c \leq 0,5 \text{ g/dL}$) para $c = 0$. Billmeyer sugeriu a expressão aproximada:

$$[\eta] \approx \frac{1}{4}(\eta_r - 1) + \frac{3}{4} \ln \eta_r \quad (3.16)$$

Que permite avaliar a viscosidade intrínseca a partir de uma única medição da viscosidade relativa (por exemplo, $c \approx 0,5$ g/mL). Neste estudo a viscosidade intrínseca foi determinada empregando a Eq. (3.16).

Os resultados de viscosidade intrínseca foram transformados em massa molar numérica (M_n) segundo a equação de Mark-Houwink-Sakurada, (Eq.3.17):

$$M_n = a[\eta]^b \quad (3.17)$$

Onde os parâmetros a e b para o sistema PET/fenol-tetracloroetano (60:40) são iguais $a = 3,29 \times 10^4$ e $b = 1,54$ (Berkowitz, 1984).

A massa molar ponderal média foi calculada a partir do índice de polidispersividade, $M_w/M_n = 2$, normalmente encontrado para o PET.

3.3.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As amostras de PET-V e PET-PC, na forma de filmes prensados com espessura de 0,14 mm, contendo 0%, 0,5%, 1% e 1,5% do extensor de cadeia POLYAD PR 002, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho usando um equipamento Spectrum 400 (FT-IR/FT-NIR) operando no modo ATR, da Perkin Elmer, em uma faixa de $650 - 4000 \text{ cm}^{-1}$, com uma resolução de 2 cm^{-1} . Os espectros foram coletados após 16 varreduras (scans). A moldagem, por compressão, das amostras para obtenção dos filmes usados no ensaio de FTIR foi realizada em uma prensa hidráulica (marca Somar) aquecida eletricamente. O procedimento consistiu na pré-prensagem da amostra, sem aplicação de carga, por 30 seg a $230 \text{ }^\circ\text{C}$ seguida de prensagem, sob uma carga de 0,3 MPa, com alívio imediato da carga.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Reometria de Torque

As Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 mostram as curvas de torque, temperatura e energia mecânica obtidas para o PET virgem (PET-V) e para o PET pós-consumo (PET-PC), processados em misturador interno do reômetro de torque Haake operando a 260°C, com velocidade dos rotores de 60 rpm e durante 20 min. A fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados, o PET-V foi processado em triplicata e o PET-PC foi processado em duplicata.

A alimentação do PET-V, que foi realizada em uma única etapa, elevou o torque até um valor máximo de aproximadamente 175 Nm (Figura 4.1a) e depois de $t = 2,5$ min este valor foi reduzido para aproximadamente 25 Nm devido à fusão total do polímero e após este tempo foi diminuindo gradativamente até um valor de aproximadamente 4 Nm para o tempo total de processamento (20 min). Por outro lado, o PET pós-consumo (PET-PC) foi alimentado intermitentemente, em função da sua forma (flocos) gerar um grande volume o qual preenchia rapidamente a câmara do misturador impedindo a alimentação ser realizada de uma única vez. Por esta razão os valores de torque aumentaram e diminuíram no início do processamento—até 4 min (Figura 4.1 b) e só depois deste tempo houve a fusão total do polímero, seguida da diminuição gradativa até um valor aproximadamente zero para o tempo total de processamento (20 min). O menor valor de torque apresentado pelo PET-PC no tempo total de processamento (20 min), quando comparado ao PET-V, pode estar relacionado com a menor viscosidade do PET-PC, pois como este já foi submetido a um ciclo de processamento pode ter ocorrido cisão das cadeias poliméricas e conseqüentemente diminuição da viscosidade.

Com relação a temperatura do fundido (Figura 4.2), observa-se que inicialmente ocorre uma diminuição da mesma, atribuída às trocas de calor com o ambiente ocorrido durante a abertura da câmara para alimentação do polímero e a absorção de calor pelo polímero durante a sua fusão. Em seguida, a temperatura aumenta e atinge um platô em aproximadamente 10 min tanto para o PET-V quanto para o PET-PC.

A energia mecânica (Figura 4.3), energia para movimentar o material viscoso na câmara de processamento, foi maior para o PET-V do que para o PET-PC indicando que o PET-V é mais viscoso que o PET-PC. Este resultado era esperado, pois como PET-PC já foi submetido a um ciclo de processamento pode ter ocorrido cisão das cadeias poliméricas e consequentemente diminuição da viscosidade. Segundo a literatura, a energia mecânica, pode ser utilizada como parâmetro para avaliar a viscosidade de materiais poliméricos isto porque, após o polímero se apresentar substancialmente fundido, a taxa de dissipação de energia mecânica na câmara de processamento do misturador é diretamente proporcional à viscosidade do fundido (Tadmor & Gogo, 2006).

Observa-se uma boa reprodutibilidade dos dados, sendo a diferença entre as curvas de torque, temperatura e energia muito pequenas, especialmente para o PET virgem (PET-V), realizado em triplicata.

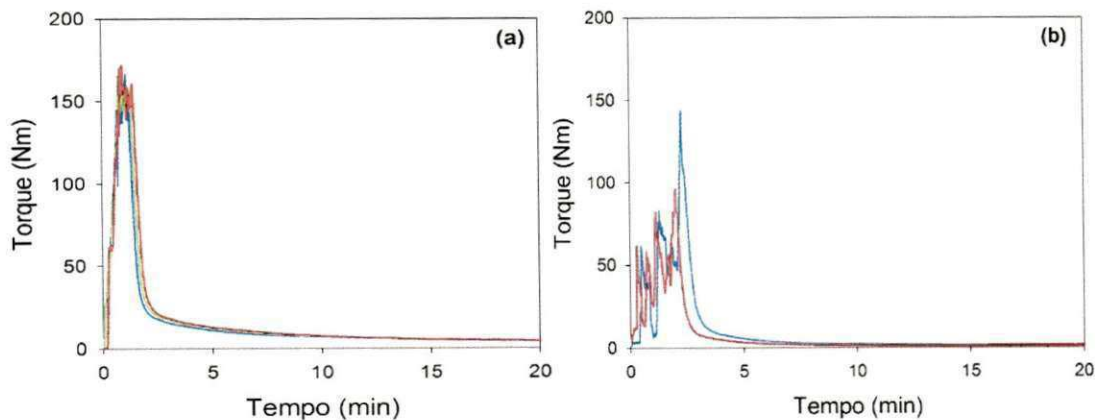


Figura 4.1 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b).

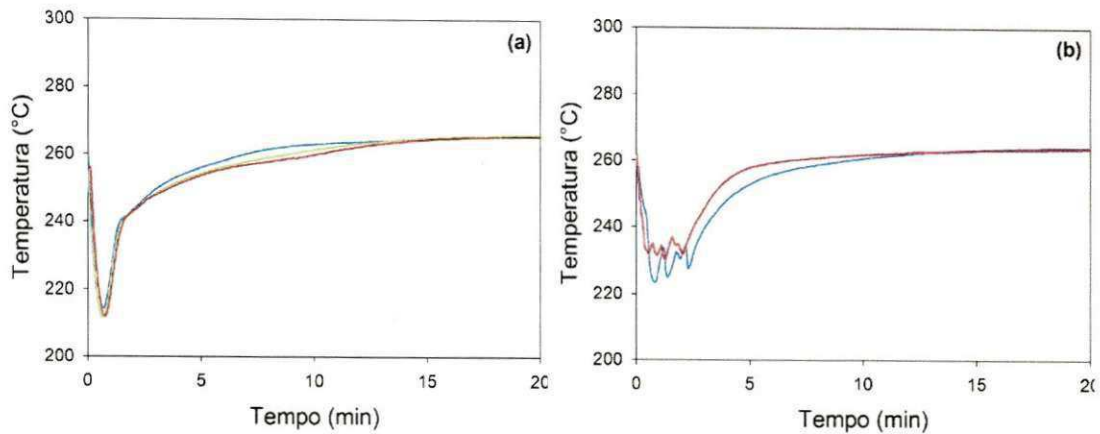


Figura 4.2 - Temperatura versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b).

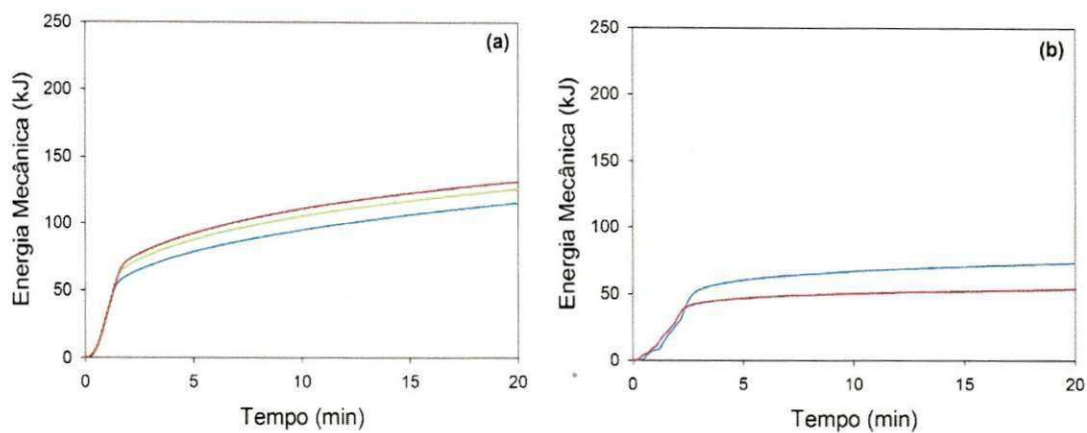


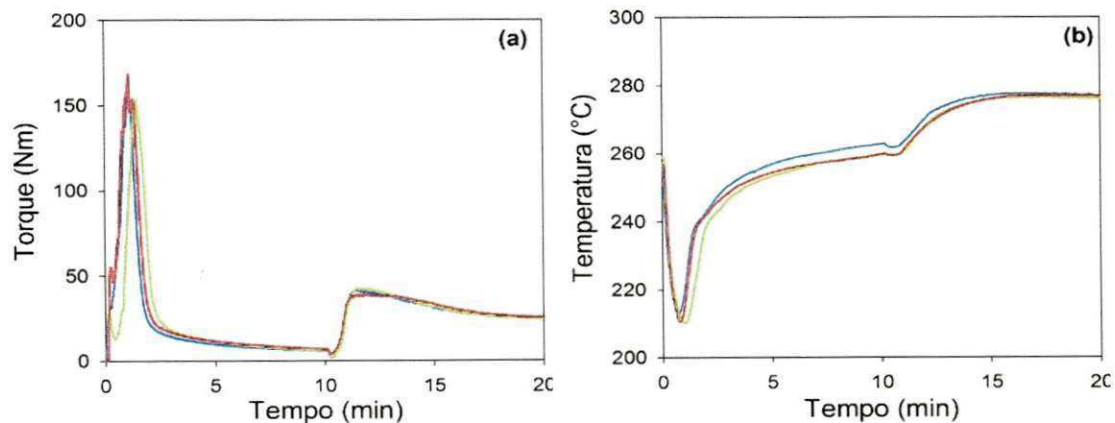
Figura 4.3 - Energia mecânica versus tempo para o PET-V (a) e PET-PC (b).

A Figura 4.4 mostra as curvas de torque (a), temperatura (b) e energia mecânica (c) para o PET virgem (PET-V) processado em misturador interno do reômetro de torque Haake a 260°C com uma velocidade de 60 rpm durante 20 min, com a adição de 1,5% do aditivo extensor de cadeia, Joncryl POLYAD PR 002, após 10 min de processamento. Este teor de aditivo foi escolhido conforme sugerido na literatura (Villalobos et al. 2006). Os testes foram realizados em triplicata para avaliar a reprodutibilidade dos dados. As curvas mostram as alterações ocorridas com a incorporação do aditivo extensor de cadeia. Observa-se uma pequena queda no torque e na temperatura após a adição do extensor de cadeia, em $t = 10$ min, devido à fusão e mistura do aditivo com a matriz polimérica de PET virgem (PET-V); logo após, se observa aumentos tanto do torque quanto da temperatura, atribuídos a reações de

extensão de cadeia promovidas pelo aditivo e por fim, após 1 a 1,5 min, o decaimento exponencial do torque e estabilização da temperatura. A pequena queda inicial do torque (~ 4 Nm) pode estar associada à diminuição da pressão interna quando o pistão que fecha a porta de alimentação é liberado para introduzir o aditivo. A queda inicial da temperatura ($\sim 1^\circ\text{C}$) é provavelmente devida ao calor sensível necessário para levar temperatura do aditivo até a temperatura de processamento e ao calor latente de fusão do mesmo. Observa-se também uma mudança significativa na inclinação da curva de energia mecânica em função do tempo (taxa de dissipação de energia), sugerindo que o aditivo reagiu quimicamente com o PET resultando no aumento da massa molar e consequentemente da viscosidade.

O aumento do torque (~ 40 Nm), da temperatura (10 a 20°C), e da taxa de dissipação de energia com a adição de 1,5% do aditivo extensor de cadeia estão associados a um significativo aumento da massa molar do PET.

Observa-se uma boa reprodutibilidade dos dados visto que não houve variação significativa das medidas obtidas, o que é de grande importância, pois garante a confiabilidade dos resultados alcançados.



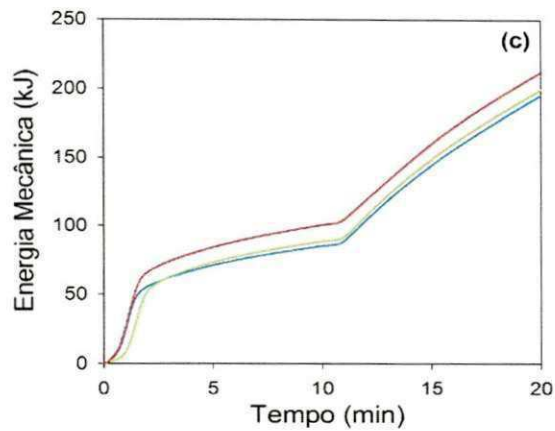


Figura 4.4. Torque (a), temperatura (b) e energia mecânica (c) versus tempo para o PET PET-V com 1,5% de aditivo.

As Figuras de 4.5 a 4.7 mostram o efeito da velocidade de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm) no torque, na temperatura e na energia mecânica do PET-V, não aditivado e aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, processado a 260°C durante 20 min.

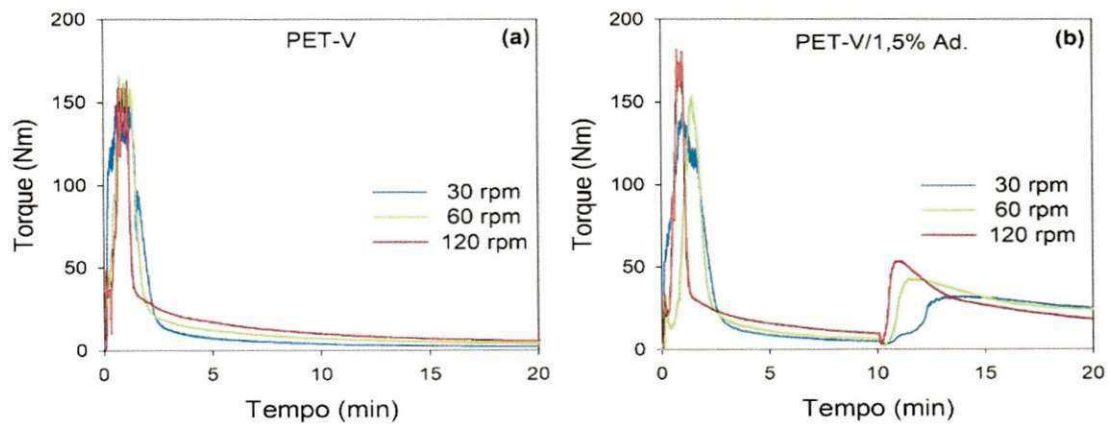


Figura 4.5 - Torque versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.

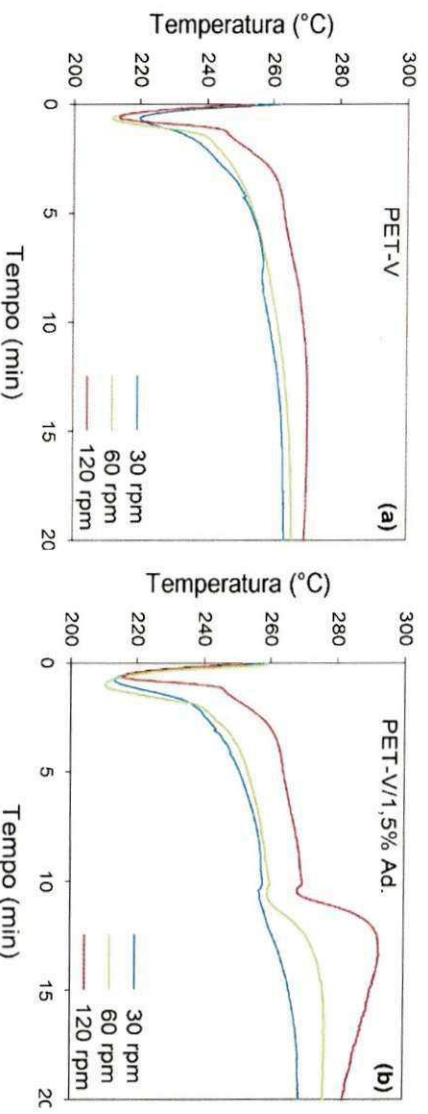


Figura 4.6 - Temperatura versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.

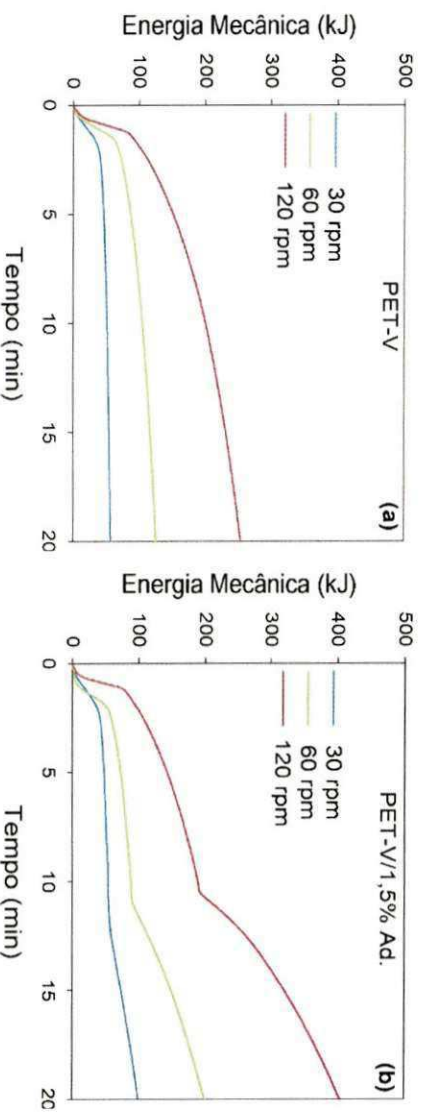


Figura 4.7 - Energia mecânica versus tempo para as amostras do PET-V (a) e do PET-V/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120rpm, respectivamente.

De acordo com as Figuras 4.5a os valores de torque para o PET-V não aditivado praticamente não variaram com a velocidade de processamento. Por outro lado, a temperatura do fundido (Figura 4.6a) e a energia mecânica (Figura 4.7a) aumentaram com a velocidade de processamento. Conforme descrito por Canedo (2013), o aumento da velocidade de rotação dos rotores resulta no aumento da taxa de dissipação de energia, que resulta no aumento da temperatura do fundido e consequentemente na diminuição da viscosidade do polímero.

Para o PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, observa-se que o aumento da velocidade de rotação dos rotores resultou, por um lado, na maior velocidade de extensão de cadeia e por outro lado, no menor valor de

torque no tempo total de processamento (20 min), conforme Figura 4.5b. A razão para a maior velocidade de extensão de cadeia com o aumento da velocidade dos rotores pode ser atribuída ao maior contato entre os sítios reativos do polímero e do aditivo devido diminuição da viscosidade do fundido (Dias & Silva, 2001). Da mesma forma, que a diminuição do torque no tempo total de processamento pode também ser atribuída a menor viscosidade do fundido quando o mesmo foi processado na maior velocidade.

O comportamento da temperatura do fundido (Figura 4.6b) e da energia mecânica (Figura 4.7b) apresentado pelo PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, foi semelhante ao apresentado pelo PET-V não aditivado; houve aumento da temperatura do fundido e da energia mecânica com o aumento da velocidade de processamento. A explicação é a mesma descrita para o PET-V não aditivado.

Em função da extensão de cadeia, reação química responsável pelo aumento da viscosidade do fundido, os valores de torque, temperatura e energia mecânica apresentados pelo PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia (Figura 4.6 a 4.7b) foram superiores aos do PET-V não aditivado (Figura 4.6 a 4.7a).

O efeito da velocidade de rotação dos rotores (30, 60 e 120 rpm) no torque, na temperatura e na energia mecânica do PET-PC, não aditivado e aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, processado a 260°C durante 20 min, também foi avaliado e os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 4.8 a 4.10.

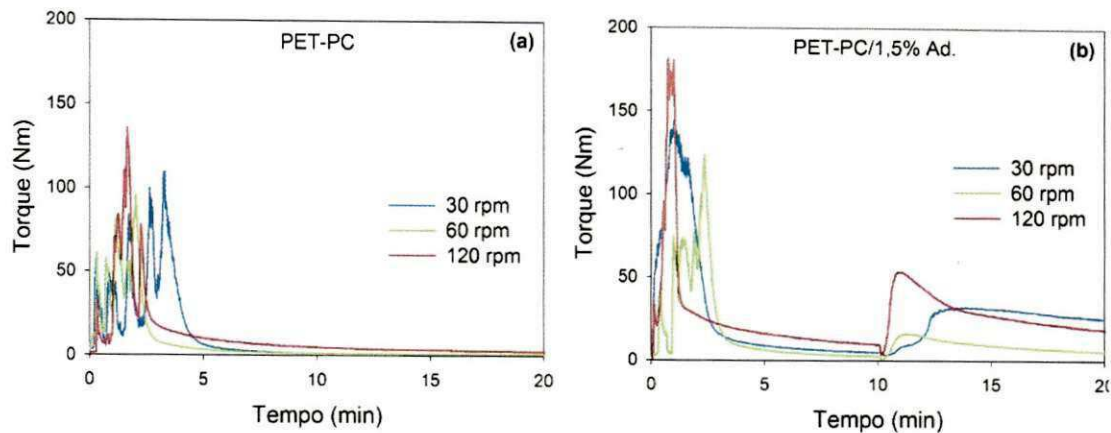


Figura 4.8 - Torque versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.

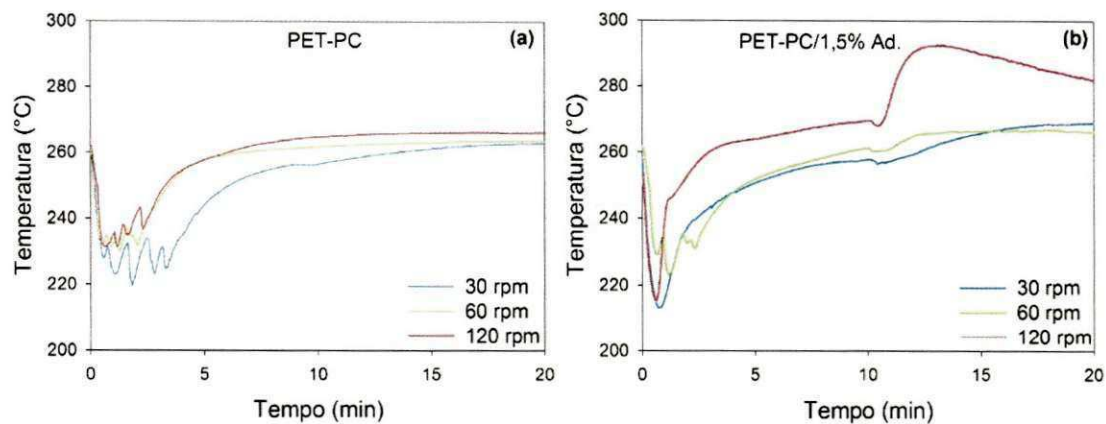


Figura 4.9 - Temperatura versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120 rpm, respectivamente.

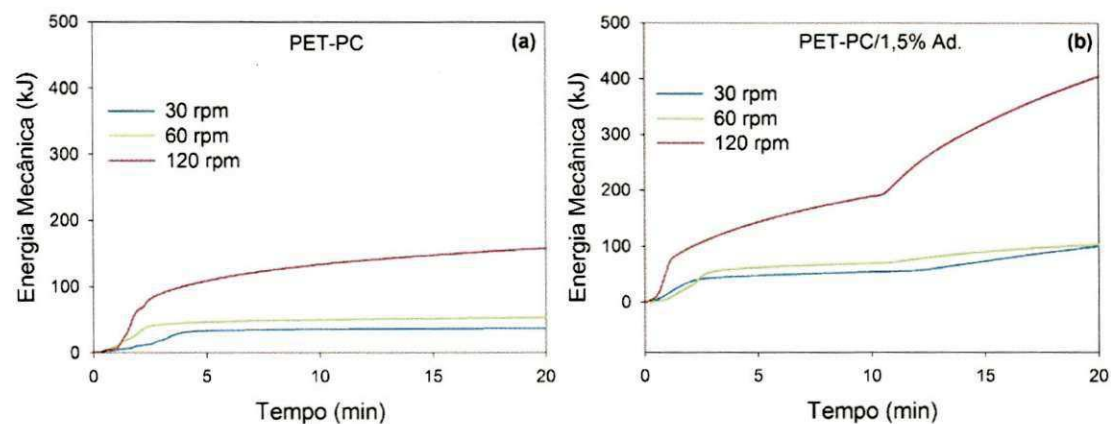


Figura 4.10 - Energia mecânica versus tempo para as amostras do PET-PC (a) e do PET-PC/1,5% Ad. (b), nas velocidades de 30, 60 e 120rpm, respectivamente.

A influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de torque, temperatura do fundido e energia mecânica do PET-PC foi semelhante ao observado para o PET-V. De acordo com as Figuras 4.8a os valores de torque para o PET-PC não aditivado praticamente não variaram com a velocidade de processamento. Por outro lado, a temperatura do fundido (Figura 4.9a) e a energia mecânica (Figura 4.10a) aumentaram com a velocidade de processamento. Para o PET-PC aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, observa-se que o aumento da velocidade de rotação dos rotores resultou, por um lado, na maior velocidade de extensão de cadeia e por outro lado, no menor valor de torque no tempo total de processamento (20 min), conforme Figura 4.8b. A razão para a maior velocidade de extensão de cadeia com o aumento da velocidade dos rotores, conforme descrito anteriormente, pode ser atribuída ao maior contato entre os sítios reativos do polímero e do aditivo devido diminuição da viscosidade do fundido (Dias e Silva, 2001). Da mesma forma, que a diminuição do torque no tempo total de processamento pode também ser atribuída a menor viscosidade do fundido quando o mesmo foi processado na maior velocidade.

O comportamento da temperatura do fundido (Figura 5.9b) e da energia mecânica (Figura 4.10b) apresentado pelo PET-PC aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, foi semelhante ao apresentado pelo PET-PC não aditivado; houve aumento da temperatura do fundido e da energia mecânica com o aumento da velocidade de processamento. A explicação é a mesma descrita para o PET-V e PET-PC não aditivados.

Em função da extensão de cadeia, reação química responsável pelo aumento da viscosidade do fundido, os valores de torque, temperatura e energia mecânica apresentados pelo PET-PC aditivado com 1,5% do extensor de cadeia (Figura 4.8 a 4.10b) foram superiores aos do PET-PC não aditivado (Figura 4.8 a 4.10a).

A influência da velocidade dos rotores nos valores de massa molar do PET-V e do PET-PC, não aditivado e aditivado com 1,5% do extensor de cadeia, processados a 260°C durante 20 min, também foi avaliada e os valores

determinados a partir do parâmetro α (Eq. 3.12) estão reportados na Figura 4.11 e Tabelas 4.1 e 4.2.

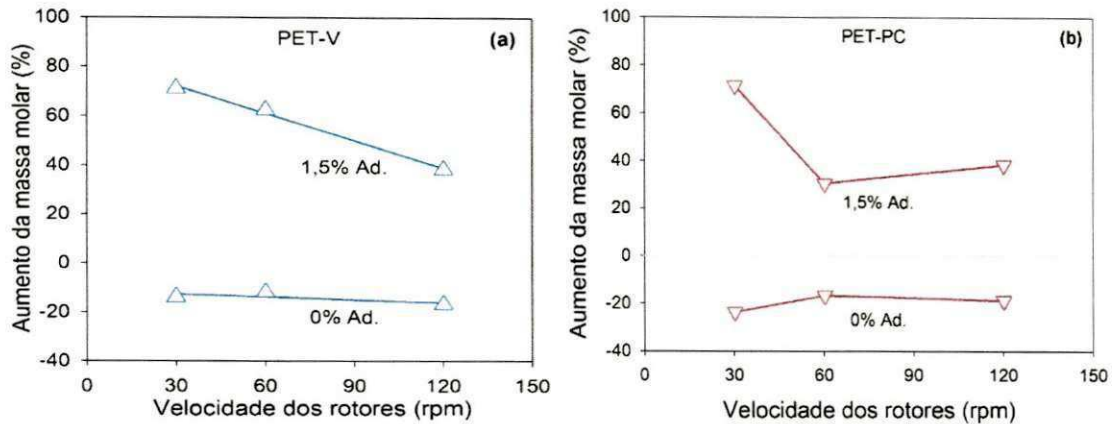


Figura 4.11 - Massa molar em função da velocidade dos rotores para PET-V e PET-V/1,5% Ad. (a) e para o PET-PC e PET-PC/1,5% Ad. (b).

Tabela 4.1 - Resultados experimentais para o PET-V.

	Velocidade (rpm)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔE_1 (kJ)	ΔE_2 (kJ)	α
PET-V	30	257,3	263,5	3,86	1,90	0,86
	60	259,1	265,8	13,36	7,00	0,88
	120	267,1	270,1	36,60	17,70	0,83
PET-V/1,5% Ad.	30	256,2	268,4	4,52	20,62	1,71
	60	257,7	276,4	11,36	39,10	1,63
	120	267,7	285,1	34,40	63,80	1,39

Tabela 4.2 - Resultados experimentais para o PET-PC.

	Velocidade (rpm)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔE_1 (kJ)	ΔE_2 (kJ)	α
PET-PC	30	254,5	262,5	1,54	0,47	0,76
	60	260,7	263,5	2,48	1,20	0,83
	120	262,8	266,0	18,00	7,90	0,81
PET-PC/1,5% Ad.	30	256,2	268,4	4,52	20,62	1,71
	60	258,3	266,6	4,93	9,74	1,30
	120	267,7	285,1	34,40	63,80	1,38

Pode-se observar que a velocidade dos rotores praticamente não influenciou na massa molar do PET não aditivado, mas influenciou na massa molar do PET aditivado (Figura 4.11). As massas molares do PET-V e do PET-PC aditivados diminuíram com o aumento da intensidade da velocidade de rotação dos rotores. Para o PET-PC esse decaimento foi mais acentuado, entretanto permaneceu praticamente inalterado para as velocidades de 60 e 120 rpm. A redução na massa molar confirma a dependência da viscosidade com a velocidade de rotação, corroborando os valores de torque. No geral, maior velocidade de rotação dos rotores resultou na maior velocidade de extensão de cadeia e nos menores valores de massa molar do PET; por esta razão foi utilizada a velocidade intermediária, correspondente a 60 rpm, para dar prosseguimento a esse estudo, visando obter um equilíbrio entre velocidade de extensão de cadeia e massa molar.

A influência do teor de extensor de cadeia (0,5, 1,0 e 1,5%) nos valores de torque (Figuras 4.12 e 4.13), temperatura do fundido (Figura 4.14) e energia mecânica (Figura 4.15) do PET-V e PET-PC, processados a 260 °C e 60 rpm durante 20 min, foi avaliada.

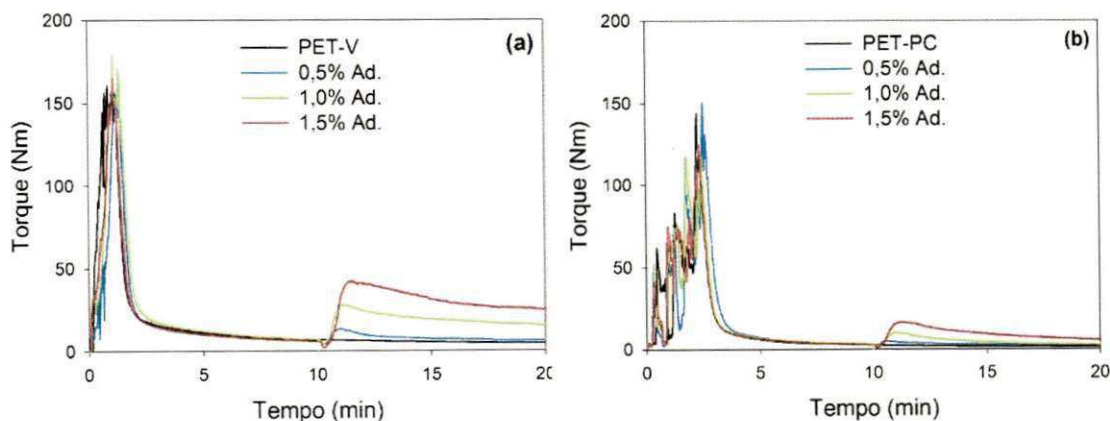


Figura 4.12 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.

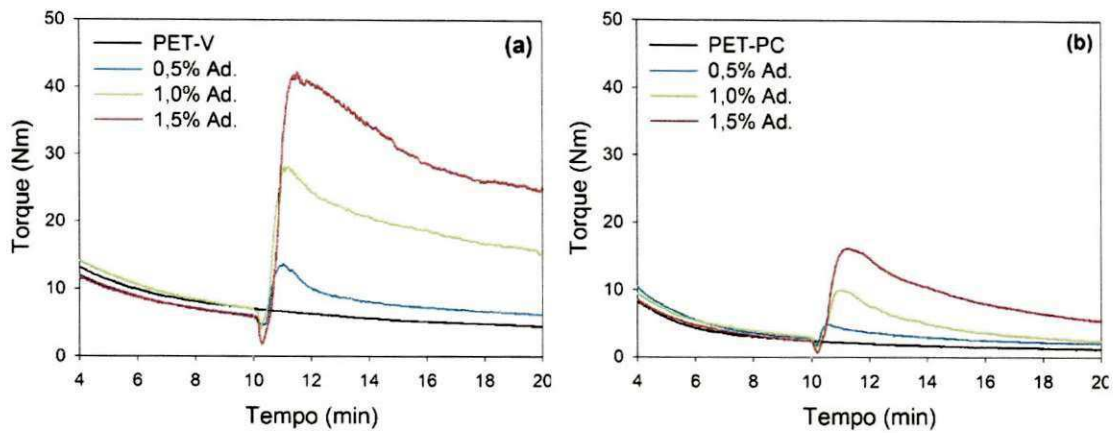


Figura 4.13 - Torque versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.

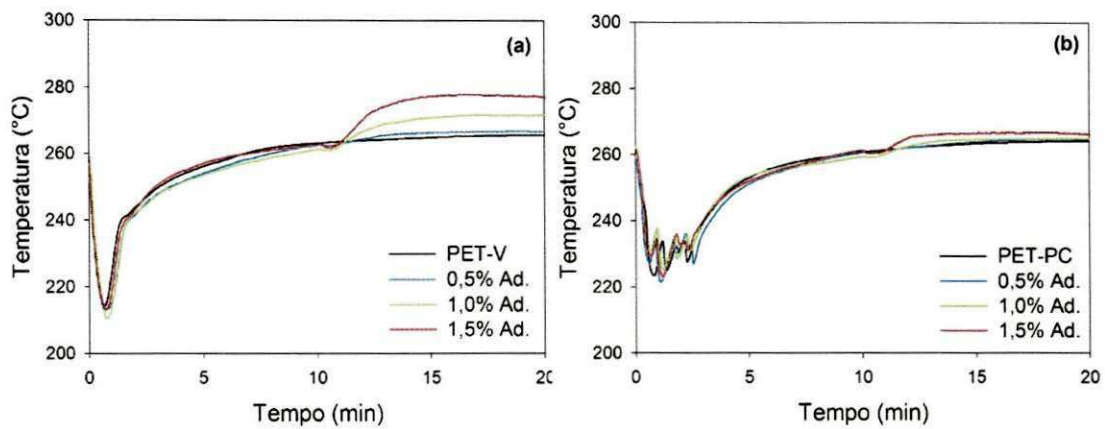


Figura 4.14 - Temperatura versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.

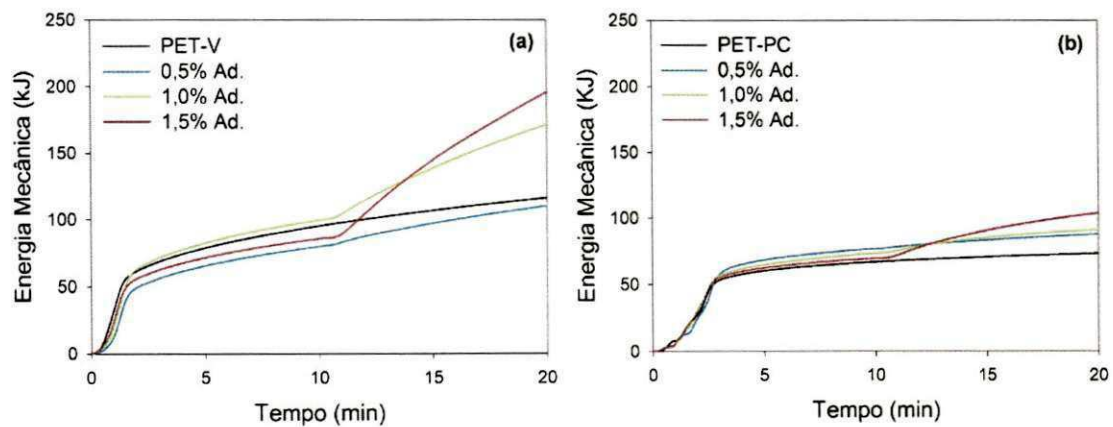


Figura 4.15 - Energia mecânica versus tempo para o PET-V (a) e o PET-PC (b), com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo.

Pode-se observar um aumento significativo no torque no início do processo, quando o material está sendo alimentado, devido à amostra se encontrar no estado sólido. À medida que o polímero começa a fundir a viscosidade começa a diminuir e conseqüentemente o torque também. Segundo Patrizio e colaboradores (2012), o torque pode ser diretamente relacionado com a viscosidade do fundido e, por conseguinte, com a massa molecular do polímero, embora significativos desvios possam ser esperados como resultado de reações secundárias de ramificação. A abertura da câmara de processamento para a adição do extensor de cadeia ($t = 10$ min) resultou numa descompressão e conseqüente queda do torque, visualizada na ampliação das curvas (Figura 4.13). Logo em seguida, o torque aumenta novamente proporcionalmente ao teor de extensor empregado. A velocidade de extensão é independente do teor de aditivo. 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 torque.

Embora o PET pós-consumo (PET-PC) apresente comportamento de torque semelhante ao PET virgem (PET-V), ou seja, aumento do torque proporcional ao teor de extensor de cadeia (Figura 4.12 e 4.13), os níveis de extensão de cadeia foram inferiores para o PET-PC, o que era de se esperar visto que esse material em função de sua origem possivelmente apresenta certo nível de degradação e conseqüentemente cadeias de tamanhos distintos.

A temperatura do fundido (Figura 4.14) dos sistemas, assim como a energia mecânica (Figura 4.15) também aumentaram proporcionalmente ao teor de aditivo. O maior teor de aditivo pode ter resultado em maiores níveis de extensão das cadeias e conseqüente aumento da viscosidade e massa molar o que necessita de maiores níveis de energia mecânica para promover o movimento do polímero dentro da câmara do misturador. Resultados semelhantes foram observados por Villalobos e colaboradores (2006) empregando o aditivo extensor de cadeia Joncryl 4368, o qual compõe

juntamente com o Joncryl 4370 o aditivo POLYAD PR 002 utilizado neste estudo.

A temperatura média e a energia mecânica dissipada na câmara de processamento, registradas no misturador interno em intervalos de 1 s, foram avaliadas a partir dos dados numéricos fornecidos pelo equipamento para dois intervalos de tempo de 4 min: entre 6 e 10 min (antes da incorporação do aditivo) e entre 16 e 20 min (depois da incorporação do aditivo). O parâmetro α foi estimado a partir da Eq. 3.12 e permitiu quantificar o aumento relativo da massa molar média do PET após a incorporação do aditivo. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 4.3 e 4.4. Nota-se que os valores dos parâmetros α apresentados pelo PET-V e pelo PET-PC foram afetados pela incorporação do aditivo. Maiores teores de aditivo resultaram em maiores valores do parâmetro α indicando que maiores valores de massa molar foram obtidos.

Tabela 4.3 - Resultados experimentais para o PET-V.

w_{ad} (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔE_1 (kJ)	ΔE_2 (kJ)	α
0	259,4	265,5	13,27	7,10	0,88
0.5	259,9	266,8	10,76	10,16	1,04
1.0	258,6	271,6	12,83	25,60	1,36
1.5	261,8	276,9	11,45	39,77	1,63

Tabela 4.4 - Resultados experimentais para o PET-PC.

w_{ad} (%)	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔE_1 (kJ)	ΔE_2 (kJ)	α
0	259,7	263,8	4,84	3,75	0,88
0,5	257,8	266,6	4,11	2,32	0,90
1,0	259,0	264,6	5,60	4,62	1,00
1,5	257,1	267,0	6,25	13,15	1,34

A Figura 4.16 mostra como o teor de aditivo (0, 0,5, 1,0 e 1,5%) influenciou na massa molar do PET-V e do PET-PC. As massas molares apresentadas pelo PET-V e pelo PET-PC não aditivados foram semelhantes e apresentaram um decréscimo na medida em que o tempo de processamento foi aumentando, provavelmente devido à degradação. Esse decréscimo foi da mesma ordem tanto para o PET-V quanto para o PET-PC, de 12% (Tabela 4.5). A adição de 0,5% do extensor de cadeia ao PET-V estabilizou o polímero, isto é, o nível de extensão promovida pelo aditivo apenas compensou a perda na massa molar sofrida. Por outro lado, o acréscimo de 1,0 e 1,5% do aditivo resultou em aumentos na massa molar de 36% e 63%, respectivamente, sugerindo a necessidade de adição de um teor mínimo do aditivo (nesse caso 1,0%) para promover um incremento na massa molar do PET virgem (PET-V). Para o PET pós-consumo (PET-PC) esse teor mínimo foi de 1,5% que correspondeu a um incremento de 34%. Todos estes resultados estão resumidos na Tabela 4.5.

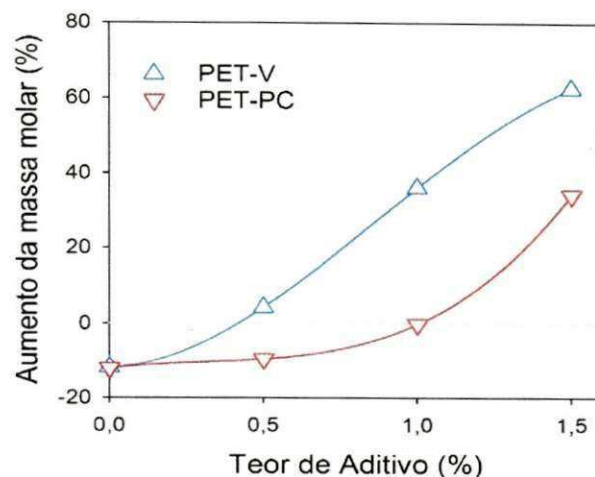


Figura 4.16 - Massa molar em função do teor do aditivo extensor de cadeia para o PET-V e PET-PC.

Tabela 4.5 - Variação da massa molar em função do teor de aditivo.

Aditivo	Mudança na massa molar	
	PET-V	PET-PC
0	-12%	-12%
0,5%	0	-10%
1,0%	36%	0
1,5%	63%	34%

Embora a literatura reporte o uso do Joncryl como um aditivo eficiente em promover a extensão de cadeia do PET (Ghanbari et al., 2013; Patrizio et al., 2012; Vilallobos et al., 2006), até o momento o comportamento desse aditivo durante o reprocessamento não foi avaliado. Portanto, decidiu-se reprocessar o PET virgem contendo 1,5% do aditivo (PET-V/1,5% Ad.) e os dados obtidos estão apresentados na Figura 4.17.

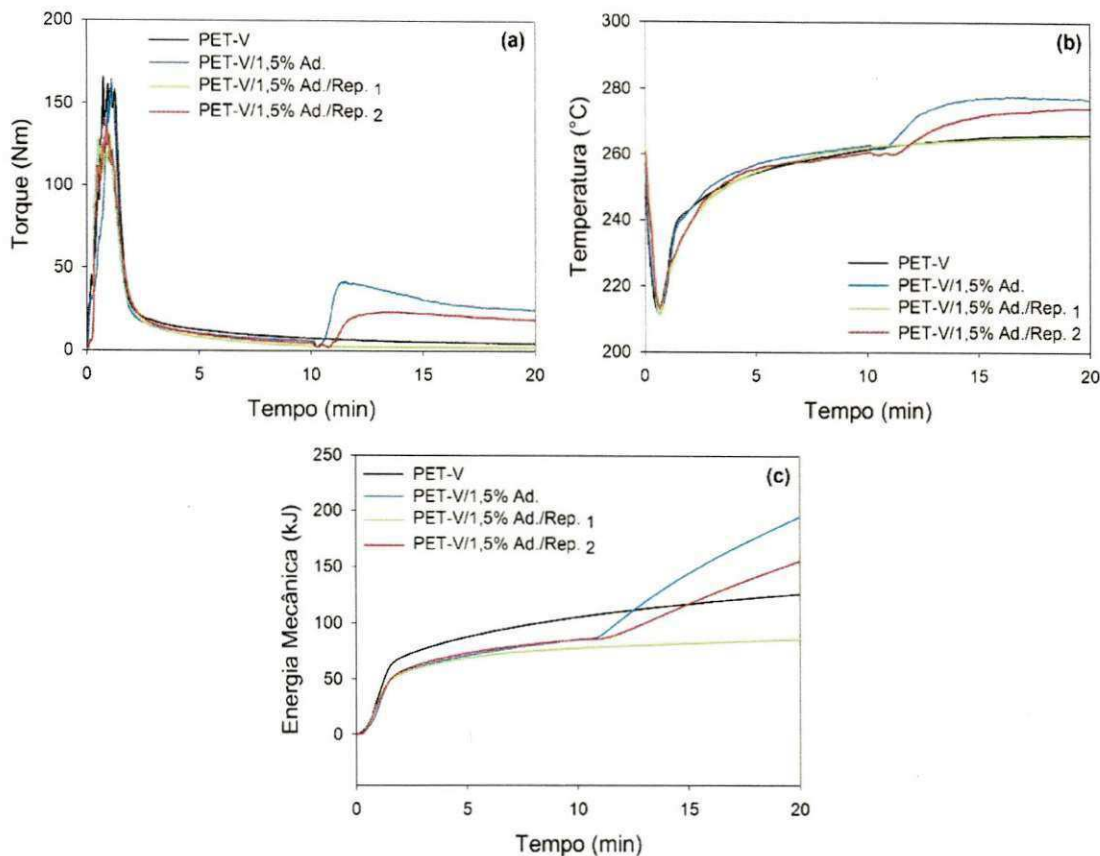


Figura 4.17 - Torque (a), temperatura (b) e energia mecânica (c) versus tempo do PET-V com 1,5% de aditivo e submetido a um reprocessamento.

Como mostra a Figura 4.17, a incorporação de 1,5% do aditivo resultou no aumento do torque (que é proporcional a massa molar) de 6 vezes sobre o valor obtido sem a presença do aditivo. O reprocessamento desse material levou a uma forte queda do torque (metade do valor do torque original), porém, o reprocessamento com 1,5% do extensor de cadeia resultou em torques um pouco menores (75%) dos valores obtidos no processamento do material virgem aditivado. Estes resultados sugerem que o aditivo não gerou subprodutos que poderiam catalisar a degradação do polímero no reprocessamento. Cavalcanti e colaboradores (2007) realizaram o reprocessamento do PET aditivado com o extensor de cadeia Fosfito de Trifenila e obtiveram valores de torque e de massa molar inferiores ao do PET sem o aditivo. Os autores concluíram que nesse caso subprodutos gerados a partir do aditivo catalisaram a degradação do PET no reprocessamento, o que não ocorreu nesse estudo mostrando que o Joncryl é adequado para ser

empregado no PET quando reprocessado. Os resultados semelhantes foram obtidos considerando a taxa de dissipação de energia mecânica. A Tabela 4.6, apresenta os resultados obtidos, que foram bastante satisfatórios, mostrando ser possível obter novas reações de extensão após a aditivação durante o reprocessamento para o PET já aparentemente degradado.

Tabela 4.6 - Resultados experimentais para o reprocessamento.

<i>Amostras</i>	T_1 (°C)	T_2 (°C)	ΔE_1 (kJ)	ΔE_2 (kJ)	α
PET-V	259,1	265,8	13,36	7,00	0,881
PET-V /1,5% Ad.	260,9	277,5	10,58	39,50	1,680
PET-V /1,5% Ad./Rep ₁	260,0	265,2	6,18	3,02	0,852
PET-V /1,5% Ad./Rep ₂	258,5	273,6	8,66	29,80	1,620

A Figura 4.18 reitera estas observações; nela está apresentado o diagrama da evolução da massa molar em relação ao reprocessamento, os valores estão descritos em termos percentuais, onde a referência (M=100) corresponde ao PET-V em grânulos. É possível perceber que o processamento e o reprocessamento na presença do aditivo (1,5%) resultaram em aumentos na massa molar quando comparados à amostra referência confirmando o que foi dito anteriormente.



Figura 4.18 - Diagrama da evolução da massa molar em relação ao reprocessamento.

4.2. Viscosidade Intrínseca

A extensão de cadeia do PET virgem (PET-V) e do PET pós-consumo (PET-PC) foi avaliada através de medidas da viscosidade intrínseca e os dados obtidos estão apresentados na Figura 4.19 e Tabela 4.7. Também foram realizadas medidas de amostras dos polímeros como recebido (PET-V na forma de grânulos e o PET-PC na forma de flocos) para estimar o efeito do processamento na cisão das cadeias. As determinações foram realizadas em triplicata para reduzir possíveis erros experimentais.

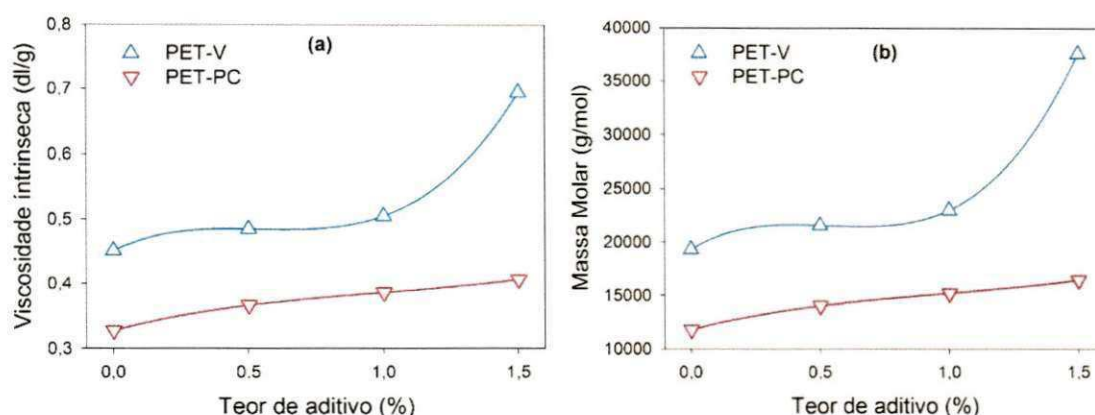


Figura 4.19 - Gráfico da relação entre viscosidade intrínseca e massa molar com 0, 0,5, 1,0 e 1,5% de aditivo para PET-V (a) e PET-PC (b).

O valor da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) do PET-V, Cleartuf® Turbo™, é de 0,80 dL/gl (BASF, 2012) e o valor de $[\eta]$ obtido experimentalmente neste estudo (Tabela 4.7) para os grânulos do PET-V de 0,82 dL/gl. Verifica-se que o mesmo apresenta-se dentro da faixa estabelecida, sendo então considerado um valor consistente. O PET pós-consumo (PET-PC) exibiu um valor de $[\eta]$ inferior à apresentada pelo PET-V, a razão para isto, segundo Torres et al. (2000) e Barbosa (2008), está relacionada a presença simultânea de umidade retida nos flocos do PET-PC, já que estes têm uma área superficial específica maior do que a dos grânulos, e de contaminantes que induziriam o processo de cisão de cadeia das macromoléculas resultando na redução da viscosidade e da massa molar do PET pós-consumo.

O processamento reduziu a viscosidade e a massa molar do PET, sendo essa mais significativa para o PET pós-consumo (PET-PC). Entretanto, após a adição do aditivo extensor de cadeia Joncryl houve um aumento destas propriedades em função da concentração de aditivo empregado (Figura 4.19). Esse aumento pode ser atribuído a reações entre os grupos terminais, hidroxílicos e carboxílicos, do PET e os grupos epóxi do aditivo, os quais segundo Villalobos e seus colaboradores (2006) promove a extensão das cadeias revertendo a perda na massa molar decorrente de processos de degradação, mesmo em níveis muito pequenos de uso (inferior a 1,5%). Resultados semelhantes foram obtidos por Ghanbari et al. (2013) e Patrizio et al. (2012).

Tabela 4.7 - Viscosidade relativa (η_r), viscosidade intrínseca ($[\eta]$), massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) do PET-V e do PET-PC.

Amostra	t (s)	η_r	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)
PET-V Grânulos	95,83±0,01	1,4770±0,0002	0,8236±0,0002	24399,23	48798,47
PET-V	80,79±0,01	1,2452±0,0002	0,4516±0,0004	9671,41	19342,82
PET-V/0,5% ad.	82,08±0,04	1,2650±0,0007	0,4852±0,0012	10801,89	21603,77
PET-V/1,0%	82,87±0,01	1,2773±0,0001	0,5057±0,002	11514,51	23029,02
PET-V/1,5% ad.	90,45±0,03	1,3941±0,0004	0,6954±0,006	18805,22	37610,45
PET-PC Flocos	92,07±0,04	1,4191±0,0007	0,7346±0,0010	20461,58	40923,16
PET-PC	76,16±0,00	1,1738±0,0001	0,3273±0,0001	5890,87	11781,75
PET-PC/0,5% ad.	77,60±0,01	1,1960±0,0001	0,3665±0,0002	7011,83	14023,67
PET-PC/1,0% ad.	78,33±0,01	1,2073±0,0001	0,3862±0,0002	7602,49	15204,97
PET-PC/1,5% ad.	79,08±0,01	1,2189±0,0002	0,4063±0,0004	8219,45	16438,89

4.3. Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

Segundo a literatura (Bimestre, 2010) uma das ferramentas mais sensíveis para avaliar a presença ou modificação de grupos químicos em compostos orgânicos é a técnica de FTIR, pois seu uso viabiliza a verificação de mudanças químicas ocorridas nas amostras estudadas. Para o PET essa técnica tem sido amplamente empregada para avaliar o grau de degradação sofrida, pois possibilita a identificação e quantificação dos grupos terminais carboxílicos oriundos dos processos degradativos.

De acordo com a literatura, o PET apresenta bandas características em 720 cm^{-1} atribuída à deformação fora do plano de duas carbonilas substituintes no anel aromático; em 1402 cm^{-1} referente aos grupos CH do anel aromático; em 1714 cm^{-1} atribuída ao estiramento da ligação do grupo carbonila (C=O), a qual se encontra predominantemente nos segmentos éster da cadeia polimérica do PET, ou nos grupos aromáticos para amostras degradadas; e em 3432 cm^{-1} correspondente aos grupos terminais hidroxílicos O-H (Curti, 2007). Na Figura 4.20 estão assinaladas as principais bandas de absorção para as amostras aqui estudadas. Tanto para o PET virgem (PET-V) quanto para o PET pós-consumo (PET-PC) não foi observada variações das bandas características dos segmentos do PET, após a adição do extensor de cadeia, independente do teor empregado. Segundo Ghanbari e colaboradores (2013) a razão para isto se deve a possíveis reações químicas entre os grupos epóxi do aditivo Joncryl com os grupos terminais do PET, grupos carboxílicos e hidroxílicos, após a extensão de cadeia. Patrizio e colaboradores (2012) afirmam que os grupos epoxídicos do Joncryl reagem preferencialmente com os radicais carboxila, que conduz à formação de ésteres e um grupo hidroxila secundário, que pode eventualmente participar nas reações de transesterificação, com outras cadeias de PET, o que resulta na formação de ramificações e cisão de cadeia (Esquema 1). Assim o número de grupos carboxílicos permanece inalterado após a reação de extensão de cadeia.

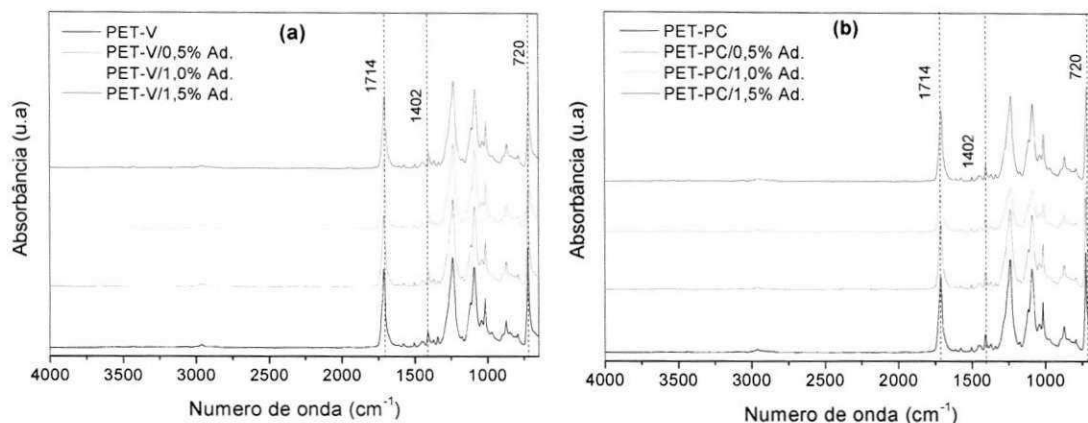
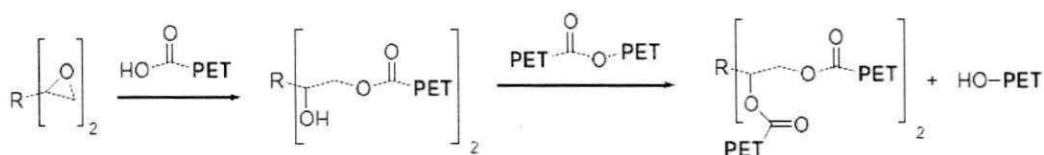


Figura 4.20 - Espectros de FTIR das amostras de PET-V (a) e PET-PC (b), sem e com o extensor de cadeia.



Esquema 1. Reações de extensão da cadeia e de ramificações secundárias entre o PET e grupos epóxi do Joncryl.

Fonte: Patrizio et al. (2012).

5. CONCLUSÕES

O poli(tereftalato de etileno) se degrada durante o processamento e o resultado é uma diminuição das propriedades físicas do mesmo devido a redução da sua massa molar. Para compensar este efeito, um extensor de cadeia multifuncional de estireno-acrílico-epóxi, denominado Joncryl - POLYAD PR 002, foi adicionado ao poli(tereftalato de etileno) virgem e pós-consumo (PET-V e PET-PC) em três teores (0,5; 1,0 e 1,5%) durante o processamento dos mesmos em misturador interno do reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC. Esta abordagem resultou no controle da degradação destes polímeros durante o processamento, conforme indicado pelos aumentos da viscosidade e da massa molar dos mesmos. Os maiores valores foram obtidos quando os polímeros foram processados a 60 rpm e na presença de 1,5 % do extensor de cadeia. Resultou também no controle da degradação da massa molar destes polímeros durante o reprocessamento, pois quando a mesma quantidade do aditivo foi adicionada ao material reprocessado, a viscosidade e a massa molar do polímero voltaram a aumentar, atingindo patamares próximos ao do polímero aditivado e processado uma única vez. Isto indica que o extensor de cadeia usado neste estudo foi eficiente em compensar não só a redução da massa molar do PET durante processamento, mas também durante o reprocessamento. Os valores de massa molar estimados a partir dos dados de processamento foram confirmados experimentalmente, indicando que a análise da curva torque-tempo no misturador interno é uma ferramenta rápida e precisa para avaliar a eficiência da extensão de cadeia do PET processado e reprocessado.

6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Algumas sugestões para continuar a pesquisa do presente trabalho:

- Testar o efeito de diferentes teores do aditivo extensor de cadeia na viscosidade intrínseca do material processado em extrusora dupla rosca;
- Generalizar o procedimento para estimar a eficiência da extensão de cadeia a partir de dados de processamento para outros equipamentos (extrusora, etc);
- Testar maiores teores de aditivos, especialmente para o PET pós-consumo;
- Testar o efeito da adição do aditivo extensor de cadeia nas propriedades termomecânicas do PET.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET – Indústria do PET no Brasil: mercado, perspectivas e reciclagem. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em junho de 2013.

ABIPET – Oitavo Censo da Reciclagem de PET. Disponível em: www.abipet.org.br. Acesso em dezembro de 2012.

ALONSO, J. G.; MOLINA, E. C.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. & CARVALHO, G. M. Modificação Química de Poli(Tereftalato de Etileno) Pós-Consumo por Reação com Ácido Sulfúrico: Estrutura e Propriedades. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 15, p.27-32, 2005.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) / ASTM D4603**, Philadelphia, v. 8.1, 1994.

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

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453–1477, 2005.

BARBOSA, H. D. C. **Limpeza química do pet pós-consumo visando uma reciclagem diferenciada**. 2008, 97f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Centro de Ciências e Tecnologia. Universidade Federal de Campina Grande.

BASF - Ficha técnica do produto impressa, 2012.

BERKOWITZ, S. Viscosity-Molecular Weight Relationships for Poly(ethylene Terephthalate) in Hexafluoroisopropanol-Pentafluorophenol Using SEC-LALLS. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, p. 4353-4361, 1984.

BILLMEYER JR., F. W. **Textbook of Polymer Science**, 3rd. ed. Wiley, 1984.

BILLMEYER, JR. F. W. Methods for Estimating Intrinsic Viscosity. **Journal of Polymer Science**. v. 4, p. 83-86, 1949.

BIMESTRE, B. H.. **Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli (tereftalato de etileno) reciclado**. 2010. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo – USP, Lorena,SP, 2010.

BIMESTRE, B. H.; SARONA, C.. Chain Extension of Poly (Ethylene Terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. **Materials Research**, v. 15(3), p. 467-472, 2012.

BLAIS, P.; DAY, M. & WILES, D. M. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate). IV. Surface changes **Journal of Applied Polymer Science** Volume 17, Issue 6, June 1973, Pages: 1895–1907, Article first published online : 9 MAR 2003, DOI: 10.1002/app.1973.070170622.

CANEDO, E. L. Comunicação Pessoal, 2013.

CANEDO, E. L. **Fenômenos de Transporte**. 1º edição, Ed. LTC, Rio de Janeiro, 2010.

CAVALCANTI, F.N.; TEÓFILO, E.T.; RABELLO, M.S.; SILVA, S.M.L. Chain Extension and Degradation During Reactive Processing of PET in the Presence of Triphenyl Phosphite. **Polymer Engineering and Science**, p. 2155-2163, 2007.

CURTI, P. S. **Estudos da reação de despolimerização do poli(tereftalato de etileno), PET, pós consumo em meio alcalino anidro: parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2007.175f. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

DAVER, F.; GUPTA, R.; KOSIOR, E. Rheological characterisation of recycled poly(ethylene terephthalate) modified by reactive extrusion. **Materials Processing Technology**, v. 204, p. 397-402, 2008.

DEALY J. M.; R. G. LARSON, **Structure and Rheology of Molten Polymers**. Editora Carl Hanser, Munich, 2006; pp. 130ss.

DI SOUZA, L.; TORRES, M. C. M. & FILHO, A. C. R. Despolimerização do Poli (Tereftalato de Etileno) - PET: Efeitos de Tensoativos e Excesso de Solução Alcalina. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v.18, p.334- 341, 2008.

DIAS, M.L.; SILVA, A. P. F. Extensão de Cadeia em Poli(Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.. 11, n. 3, p. 102-108, 2001.

FAKIROV, S. **Polyethylene terephthalate**, in: O. Olabisi (ed), Handbook of Thermoplastics. Marcel Dekker, p. 449-489, New York, 1997.

FERREIRA, C. T.; FONSECA, J. B. DA; 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: Ciências e Tecnologia**, v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.

FIRAS A. & DUMITRU P. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453–1477, 2005.

FORLIN, F. J.; FARIA, J. DE A. F. Considerações sobre a reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2002.

FOX, T. G.; GRATCH, S.; LOSHAEK, S. Viscosity relationships for polymers in bulk and in concentrated solution, in: F. R. Eirich (ed): **Rheology - Theory and Applications**, v 1. Academic Press, p.431- 493, New York, 1956.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J.; Ton-That, M.T. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**, v. 54, p. 1361-1369, 2013.

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

HARALABAKOPOULOS, A. A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. M.. Chain extension of poly(ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, p. 2121–2127, 1999.

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; ACIERNO, D.. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v.41 p.6825–6831, 2000.

LUCATO, M. U. **Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de fourier e utilização de calibração multivariada**. 2005. 260 f. Tese (Doutorado em Química Analítica) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2005.

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, p. 68-75, 1998.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.C.; CARREAU, P.J. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 608–615, 2012.

PATRIZIO, R.; COLTELLI, M. B.; SAVI, S.; BIANCHI, S.; CASTELVETRO, V. Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study. **Reactive & Functional Polymers**, v. 72, p. 50–60, 2012.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion**, ed. 4, p.206, editora Carl Hanser, Munich, 2001.

RECICLAGEM MECÂNICA: CONCEITOS E TÉCNICAS. Disponível em http://www.institutodopvc.org/reciclagem/interf/pdf/reciclagem_mecanica.pdf. Acesso: Janeiro de 2013.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A.. 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.

SAMMON C. et al. An FT±IR study of the effect of hydrolytic degradation on the structure of thin PET films. **Polymer Degradation and stability**, v.67, p.149-158, 2000.

SANTOS, C. A. **Estudo da reciclagem do poli (tereftalato de etileno) – PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN, São Paulo, SP, 2008.

SCHEIRS, J. Additives for the modification of poly (ethylene terephthalate) to produce engineering-grade polymers. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**, Edited by J. Scheirs and T. E. Long John Wiley & Sons, Ltd ISBN: 0-471-49856-4, 2003.

SILVERSTEIN, R. M. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**, 5º Ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1994.

SOARES JR., A. B. Produção do poli(tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados. 2010. 79f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SOARES JÚNIOR, A. B. **Produção do poli (tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados**. 2010. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Química) - COPPE/ Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

SOKOLOWSKI, A., BASF Corporation, USA - Enhancing Properties of Recycled PET with Multi-Functional Polymeric Epoxy Additives. In: SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies) p. 10-11, Sao Paulo, 2010.

SPINACÉ, M. A. S.; DE PAOLI, M. A. A tecnologia da reciclagem de polímero, **Química Nova**. v. 28, n. 1, p. 65-72, 2005.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of Polymer Processing**, 2º ed., Editora Wiley-Interscience, New York, 2006.

TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) by Adding of Chain Extenders during Processing. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 79, p. 1816–1824, 2000.

VICHESSI, R.B; FILHO, A.C.R. Estudo do efeito do envelhecimento sob radiação UV no transporte de água em filmes de pet reciclados de bebidas carbonatadas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, n. 4, p. 326-333, 2008.

VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A.; GREELEY, T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, p. 3227–3234, 2006.

WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 2007. 278 f. Tese (Doutorado Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB, 2007.

ZHANG, Y. et. al. Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) with Bisphenol-A Dicyanate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 117, p. 2003–2008, 2010.

ZHANG; Y.; GUO, W.; ZHANG, H.; WU C. 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, p.1135–1141, 2009.

ZHAO, L.; SUN, Z.; TATIBOUE, J.; JEN, C. Ultrasonic diagnoses of melting and degradation of poly(ethylene terephthalate). **Institute of Measurement and Control**, v. 32, p. 756–766, 2010.