



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS



RAQUEL MARQUES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDA DE PET
PÓS-CONSUMO/PEAD COMPATIBILIZADAS COM PE-*g*-MA E
EXTENSOR DE CADEIA EPOXÍDICO**

Campina Grande – PB

2020

RAQUEL MARQUES DOS SANTOS

**CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA E TÉRMICA DE BLENDA DE PET
PÓS-CONSUMO/PEAD COMPATIBILIZADAS COM PE-*g*-MA E
EXTENSOR DE CADEIA EPOXÍDICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima

Campina Grande – PB

2020

S237c

Santos, Raquel Marques dos.

Caracterização reológica e térmica de blendas de pet pós-consumo/PEAD compatibilizadas com PE-g-MA e extensor de cadeia epoxídico / Raquel Marques dos Santos. - Campina Grande, 2021. 185 f. : il. Color

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2020.

"Orientação: Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima".

Referências.

1. Poliéster. 2. Poliolefina. 3. Reometria de Torque. I. Lima, Antonio Gilson Barbosa de. II. Título.

CDU 678.7(043)

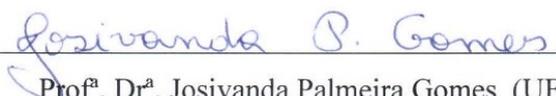
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **RAQUEL MARQUES DOS SANTOS** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS DO CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE.

Tese de Doutorado **aprovada** em 28 de fevereiro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Antonio Gilson Barbosa de Lima (UFCG)
Orientador



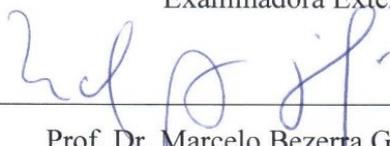
Prof.ª Dr.ª Josivanda Palmeira Gomes (UFCG)
Examinadora Interna



Prof.ª Dr.ª Suédina Maria Silva (UFCG)
Examinadora Externa



Prof.ª Dr.ª Ana Raffaela Matos Costa (UFPE)
Examinadora Externa



Prof. Dr. Marcelo Bezerra Grilo (UFCG)
Examinador Externo

Campina Grande, Fevereiro de 2020.

Dedico ao Professor Dr. Eduardo Luis Canedo, in memoriam, pelo profissional, pelo professor, pela paciência em passar seus grandes conhecimentos com dedicação, cuidado e carinho, pelo psicólogo que por tantas vezes foi, me escutando com atenção, pela força que sempre me deu para continuar nesse caminho da pesquisa me incentivando e me mostrando que somos capazes quando somos movidos pela força motriz chamada vontade, por sempre tentar nos mostrar o lado bom das coisas, pelo exímio amigo que se tornou demonstrando o verdadeiro sentido de amizade. Vou sempre se lembrar e te cuidar em oração ELC...saudades sem fim e até o céu se Deus quiser conforme a Sua vontade e misericórdia!

Nada te perturbe, nada te amedronte. Tudo passa, a paciência tudo alcança. A quem tem Deus nada falta. Só Deus basta! (Santa Teresa D'Ávila).

AGRADECIMENTOS

A Santíssima Trindade pelo dom da vida, pelas oportunidades de estudar, pela infinita misericórdia, pelas graças diárias, e por se mostrar sempre presente.

A Santíssima Virgem Maria por me conduzir sempre a Ele seu filho amado Jesus Cristo e por me carregar no colo sempre e por me ajudar a terminar esse trabalho que sem a Sua ajuda não seria possível, a batalha espiritual foi grande, mas Ela me sustentou e lutou comigo desde sempre!

Ao meu orientador Prof. Dr. Antonio Gilson, minha eterna gratidão por ter me acolhido em um dos piores momentos da minha vida com paciência e dedicação e ensinamentos profissionais e humanos.

A Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida, pelo acolhimento, pelos ensinamentos, por toda confiança, amizade, força e cuidado no mestrado, por me apresentar ao Professor Eduardo Canedo para o doutorado.

Ao Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo que acolheu-me como filha, por toda dedicação, segurou em minha mão e ensinou-me a trilhar os caminhos dessa pesquisa com paciência, docilidade, risos, trabalho, por todos os conselhos na pesquisa e na vida, tornou-se uma grande parte da minha família, além de exímio mestre foi um amigo, um pai, protegeu minhas emoções, me levantou quando pensava que não daria conta, sempre positivo mostrou-me os meus pontos fortes, altruísta, aproveitou o que de melhor eu tinha para esse trabalho. Para ele todo mundo tinha um ponto forte e ele sabia usar isso a favor de tudo. Palavras são efêmeras para descrever minha gratidão. Nos planos de Deus eu tinha que te conhecer para descobrir o verdadeiro sentido de amizade. Amigo é casa, amigo é família e você foi casa e família.

A Banca Examinadora por ter aceito o convite com docilidade, paciência, compreensão e pelas valiosas contribuições.

As Professoras Suédina Silva e Josivanda Gomes por ter me acompanhado desde o começo, desde o Seminário I, pelas valiosíssimas contribuições.

A Professora Glória Vinhas que cuidou tão bem de mim no mestrado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da UFCG e todos que fizeram e fazem parte de sua secretaria.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, pela disponibilização dos laboratórios de processamento e caracterização dos materiais.

A Profa. Dra. Laura Hecker pela disponibilização do laboratório e do equipamento para o processamento de todas essas blendas que não foram poucas, o meu infinito obrigada.

Ao Laboratório de Petroquímica (LPQ) (LITIPEG) do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) pela disponibilização do uso do DSC.

A CAPES pelo incentivo financeiro através da concessão da bolsa de pesquisa, sem a qual seria impossível concluir essa pesquisa.

Aos meus maiores tesouros nessa vida meus pais Marly Marques dos Santos e Lourival Alves dos Santos por todo amor, cuidado, dedicação, oração, educação e muita força em todos os momentos da minha vida.

Aos meus irmãos Marcondes Marques e Leonardo Marques, pelo amor, por me suportar nos meus piores momentos com carinho, pelo companheirismo e incentivo em todos os projetos em que me envolvi, nas conquistas e nos desânimos. Sem vocês eu não teria conseguido nada.

Ao meu avô Júlio Bezerra dos Santos, in memoriam, por ter sido pai dobrado e um avô fantástico, minha eterna gratidão e saudades eternas, aguardando o nosso reencontro no céu conforme a vontade de Deus.

Aos meus tios Benedito Marques e Roberto Marques por todo apoio e incentivo.

Aos amigos que mesmo de longe sempre me deram forças e incentivos para continuar nessa busca por conhecimentos: Larissa, Gelsomina, Elielza, Kennety, Dilane, Rozeane, Adélia, Dayse e Alceu.

As amigas que fiz na UEPB Amanda Borges e Hemily Oliveira.

Aos amigos do Cursinho do grupo Santa Maria e Decolores.

A Anna Raffaella Matos Costa pelo incentivo necessário, pois quando estava fraca e sem forças para terminar esse trabalho ficou em meu pé para concluir, você foi o anjo do Senhor para a conclusão desse doutorado.

A todos do Grupo de Pesquisa formado pelo Prof. Dr. Eduardo Luis Canedo: Poliana, Tatiara, João, Lizzia, Fernanda, Victória, Jokderlea, Grasiely, Juliana, Salim, Tiago, Maria, Aline.

A Maria Canedo esposa do Prof. Dr. Eduardo pelo acolhimento, casa e amizade.

Aos colegas da UFPE Salim Arruda, Jokderlea Correa, Juliana Cysneiros e Grazily por toda a ajuda e suporte nas análises de calorimetria exploratória diferencial.

RESUMO

Neste trabalho foi avaliado o efeito do compatibilizante polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA), do aditivo joncryl e da mistura dos dois, na composição de blendas de poli(tereftalato de etileno) (PET virgem e reciclado) com polietileno de alta densidade (PEAD virgem), nas suas propriedades reológicas e térmicas. Para tanto, foram produzidas blendas de PET virgem e PET reciclado com 25, 50 e 75% de PEAD virgem, que foram compatibilizadas com PE-g-MA, aditivadas com joncryl e compatibilizadas e aditivadas ao mesmo tempo, em um misturador interno de laboratório, e a reometria de torque desses sistemas foi analisada. As composições também foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial e por análises termogravimétricas. O efeito do compatibilizante sob a temperatura do fundido foi mínima (1°C), contudo, o efeito do aditivo afetou moderadamente (3 a 4°C), e da junção do aditivo e do compatibilizante, foi moderada em todas as blendas (5 a 7°C). Com relação ao aumento na viscosidade, o agente compatibilizante, aumentou moderado, mas significativamente (30 a 75%), o torque ajustado de todas as blendas. Esses aumentos foram praticamente independentes da composição da blenda. A adição do joncryl aumentou, significativamente (50 a 500%), o torque ajustado de todas as blendas. Os incrementos dependeram da composição da blenda, sendo maior quanto maior foi o teor de PET, indicando que o aditivo atuou sobre o poliéster. A incorporação, conjunta, do compatibilizante e do aditivo, aumentou ainda mais a viscosidade do sistema, de 125 a 950%, revelando o efeito sinérgico entre ambos. O efeito conjunto foi maior nas blendas com PET reciclado. O joncryl só afetou os parâmetros de cristalização do PET, devido às interações com este polímero. A adição do compatibilizante teve efeito mínimo nos parâmetros de cristalização do PEAD, mas alterou significativamente a cristalização do PET, principalmente o PET virgem. A incorporação do aditivo e compatibilizante, juntos, apresentou comportamento semelhante à adição apenas do compatibilizante na cristalização. As amostras de PET virgem e PET reciclado apresentaram resultados semelhantes de perda de massa. O PEAD e o PE-g-MA também apresentaram resultados similares de perda de massa. A estabilidade térmica das blendas testadas foi semelhante à do PET puro e ligeiramente superior à do PEAD.

Palavras-chave: Poliéster; poliolefina; joncryl; reometria de torque.

ABSTRACT

In this work, the effect of the compatibilizer polyethylene grafted with maleic anhydride (PE-g-MA), the additive Joncryl and the mixture of the two, on the composition of blends of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) with virgin high density polyethylene (HDPE), on their rheological and thermal properties was evaluated. For this purpose, blends of virgin PET and recycled PET were produced with 25, 50 and 75% virgin HDPE, which were made compatible with PE-g-MA, added with Joncryl and made compatible and added at the same time, in an internal laboratory mixer, and the torque rheometry of these systems was analyzed. The compositions were also characterized by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The effect of the compatibilizer on the melt temperature was minimal (1°C), however, the effect of the additive affected moderately (3 to 4°C), and the addition of the additive and the compatibilizer, was moderate in all blends (5 to 7°C). With regard to the increase in viscosity, the compatibilizing agent increased moderately, but significantly (30 to 75%), the adjusted torque of all blends. These increases were practically independent of the blend's composition. The addition of Joncryl significantly increased (50 to 500%) the adjusted torque of all blends. The increments depended on the blend composition, the greater the higher the PET content, indicating that the additive acted on the polyester. The joint incorporation of the compatibilizer and the additive increased the viscosity of the system, from 125 to 950%, revealing the synergistic effect between both. The joint effect was bigger in blends with recycled PET. Joncryl only affected the crystallization parameters of PET, due to interactions with this polymer. The addition of the compatibilizer had minimal effect on the HDPE crystallization parameters, but it significantly altered the crystallization of PET, mainly virgin PET. The incorporation of the additive and compatibilizer, together, showed a behavior similar to the addition of just the compatibilizer in crystallization. The samples of virgin PET and recycled PET showed similar results of mass loss. HDPE and PE-g-MA also showed similar results of mass loss. The thermal stability of the blends tested was similar to that of pure PET and slightly higher than that of HDPE.

Keywords: Polyester; polyolefin; Joncryl; torque rheometry

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1:	Estrutura química do poli(tereftalato de etileno).....	24
Figura 2.2:	Estrutura do polietileno.....	32
Figura 2.3:	Estrutura do polietileno linear comercial.....	33
Figura 2.4:	Processamento dos polietilenos lineares de acordo com sua densidade e índice de fluidez. Fonte: Adaptado de James (1990).....	35
Figura 2.5:	Estrutura molecular do anidrido maléico.....	39
Figura 2.6:	Estrutura do polietileno funcionalizada com anidrido maléico. Fonte: Xanthos, (1992).....	39
Figura 2.7:	Estrutura geral dos extensores de cadeia multi-funcionais de estireno-acrilato R1-R5 são H, CH ₃ , ou um grupo alquil; R6 é um grupo alquil; e X, Y e Z são, cada um, entre 1 e 20 Fonte: Villalobos (2006).....	41
Figura 2.8:	Esquema da reação do extensor de cadeia com o termoplástico degradado Fonte: Meer (2012).....	42
Figura 2.9:	Esquema da reação de extensão de cadeia do PET em duas etapas. Em azul o oligômero polifuncional epoxídico (joncryl), mostrando dois grupos ativos; em vermelho as cadeias de PET, mostrando o grupo terminal carboxila.....	43
Figura 2.10:	Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller. Fonte: Canedo, (2017).....	47
Figura 2.11:	Misturador interno de laboratório Haake Rheomix, com capacidade para processar bateladas de 50 e 500 g (dependendo do modelo e tipo de rotores). Fonte: Autor.....	48
Figura 2.12:	Típico gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico. Fonte: Canedo, (2017).....	50
Figura 3.1:	Polietileno utilizado na pesquisa.....	55
Figura 3.2:	PET virgem.....	56
Figura 3.3:	PET reciclado em forma de flakes.....	56
Figura 3.4:	PE-g-MA utilizado no trabalho.....	57
Figura 3.5:	Aditivo joncryl.....	57
Figura 4.1:	Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para os polímeros puros e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) a 265°C e 60 rpm durante 15 min.....	70
Figura 4.2:	Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) aditivadas com 1 phr de extensor de cadeia Joncryl, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.....	73
Figura 4.3:	Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) compatibilizadas com 10% de PE-g-MA, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.....	75
Figura 4.4:	Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de extensor de cadeia joncryl, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.....	77

Figura 4.5:	Reprodutibilidade da temperatura (a) e torque (b) para a blenda PET/PEAD (50:50), com detalhe do intervalo terminal (determinações em triplicata).....	79
Figura 4.6:	Efeito do aditivo e do compatibilizante na temperatura média do fundido no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD.....	80
Figura 4.7:	Efeito do aditivo e do compatibilizante no torque ajustado médio no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PEAD (a) e PETR/PEAD (b)...	83
Figura 4.8:	Representação esquemática entre o joncryl e o Pe-g-MA.....	84
Figura 4.9:	Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do coeficiente de temperatura do PEAD ($N = 60$ rpm).....	85
Figura 4.10:	Avaliação do coeficiente β do PEAD ($N = 60$ rpm, $T^* = 190^\circ\text{C}$).....	86
Figura 4.11:	Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do índice de pseudoplasticidade do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).....	87
Figura 4.12:	Avaliação do índice n do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).....	88
Figura 4.13:	Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do coeficiente de temperatura da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm).....	88
Figura 4.14:	Avaliação do coeficiente β da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm, $T^* = 280^\circ\text{C}$).....	89
Figura 4.15:	Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do índice de pseudoplasticidade da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).....	90
Figura 4.16:	Avaliação do índice n da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).....	91
Figura 4.17:	Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas sem compatibilizar nem aditivar, como função do teor de PEAD.....	93
Figura 4.18:	Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas aditivadas com 1 phr de joncryl, como função do teor de PEAD. O item marcado com * (PEAD) não foi aditivado com extensor de cadeia.....	94
Figura 4.19:	Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas compatibilizadas com 10% de PE-g-MA, como função do teor de PEAD + PE-g-MA.....	95
Figura 4.20:	Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de joncryl, como função do teor de PEAD + PE-g-MA. O item marcado com * (PEAD) não foi aditivado com extensor de cadeia.....	96

Figura 4.21:	Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda PEAD/PETV em proporção 50:50, com a identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C) do PET (1) e do PEAD (2).....	97
Figura 4.22:	Temperatura pico (a) e cristalinidade exibida (b) na cristalização do PEAD, PETV e PETR a partir do fundido, puros e aditivados com 1 phr joncryl.....	100
Figura 4.23:	Temperatura pico (a) e cristalinidade exibida (b) na fusão do PEAD, PETV e PETR durante o reaquecimento, puros e aditivados com 1 phr joncryl.....	100
Figura 4.24:	Fluxo específico de calor versus temperatura para a fusão de PETV e PETR sem (a) e com (b) incorporação de 1 phr joncryl.....	101
Figura 4.25:	Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD sem aditivar preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços).....	104
Figura 4.26:	Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD sem aditivar preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços).....	105
Figura 4.27:	Temperatura de pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).....	106
Figura 4.28:	Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).....	106
Figura 4.29:	Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.....	110
Figura 4.30:	Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.....	111
Figura 4.31:	Temperatura pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.....	112
Figura 4.32:	Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.....	112
Figura 4.33:	Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.....	114

Figura 4.34:	Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.....	115
Figura 4.35:	Temperatura de pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.....	116
Figura 4.36:	Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.....	116
Figura 4.37:	Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD simultaneamente aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.....	118
Figura 4.38:	Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD simultaneamente aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.....	119
Figura 4.39:	Temperatura pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.....	120
Figura 4.40:	Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.....	120
Figura 4.41:	Perda de massa de PETV, PETR, PEAD, PE-g-MA e joncryl em função da temperatura.....	122
Figura 4.42:	Perda de massa das blendas puras (sem aditivar nem compatibilizar) PETV/PEAD (a) e PETR/PEAD (b) em função da temperatura. Note a escala de temperatura (diferente da Figura 4.41).....	123
Figura 4.43:	Perda de massa das blendas aditivadas PETV/PEAD (a esquerda) e PETR/PEAD (a direita) em função da temperatura.....	124
Figura 4.44:	Perda de massa das blendas compatibilizadas com PETV (a esquerda) e com PETR (a direita) em função da temperatura.....	125

Figura 4.45: Perda de massa das blendas aditivadas e compatibilizadas com PETV (a esquerda) e com PETR (a direita) em função da temperatura.....

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1:	Viscosidade intrínseca e massa molar do PET.....	26
Tabela 3.1:	Testes $N = 60$ rpm, $T_0 = 265^\circ\text{C}$, $f_0 = 0,70$, $t_p = 15$ min.....	61
Tabela 3.2:	Testes para avaliar o coeficiente β	63
Tabela 3.3:	Dados dos testes realizados para avaliar o índice n	64
Tabela 4.1:	Temperatura e torque médios dos polímeros puros e das blendas PET/PEAD no intervalo de 12 a 15 min de processamento.....	72
Tabela 4.2:	Temperatura e torque médios do PET e das blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr de joncryl no intervalo de 12 a 15 min de processamento.....	72
Tabela 4.3:	Temperatura e torque médios das blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% de PE-g-MA no intervalo de 12 a 15 min de processamento.....	76
Tabela 4.4:	Temperatura e torque médios das blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de joncryl no intervalo de 12 a 15 min de processamento.....	76
Tabela 4.5:	Reprodutibilidade de torque e temperatura nas blendas PET/PETAD (triplicatas).....	78
Tabela 4.6:	Efeito do aditivo e do compatibilizante no torque ajustado médio no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PETAD e PETR/PEAD.....	81
Tabela 4.7:	Avaliação do coeficiente β do PEAD ($N = 60$ rpm, $T^* = 190^\circ\text{C}$).....	85
Tabela 4.8:	Avaliação do índice n do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).....	87
Tabela 4.9:	Avaliação do coeficiente β da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm, $T^* = 280^\circ\text{C}$).....	89
Tabela 4.10:	Avaliação do índice n da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).....	90
Tabela 4.11:	Dados usados para avaliação da degradação dos polímeros puros e blendas durante o processamento.....	92
Tabela 4.12:	Parâmetro $-R_M$ (%/min).....	96
Tabela 4.13:	Parâmetros de cristalização – Componentes.....	99
Tabela 4.14:	Parâmetros de fusão – Componentes.....	99
Tabela 4.15:	Parâmetros da transição vítrea.....	101
Tabela 4.16:	Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras” (sem aditivar).....	103
Tabela 4.17:	Parâmetros de fusão no reaquecimento para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras (sem aditivar).....	108
Tabela 4.18:	Parâmetros de cristalização – Blendas aditivadas.....	109
Tabela 4.19:	Parâmetros de cristalização – Blendas compatibilizadas.....	113
Tabela 4.20:	Parâmetros de cristalização – Blendas compatibilizadas e aditivadas.....	117
Tabela 4.21:	Análise termogravimétrica – Componentes.....	123
Tabela 4.22:	Análise termogravimétrica – Blendas puras.....	124
Tabela 4.23:	Análise termogravimétrica – Blendas aditivadas.....	125
Tabela 4.24:	Análise termogravimétrica – Blendas compatibilizadas.....	126

Tabela 4.25: Análise termogravimétrica – Blendas aditivadas e compatibilizadas.....	127
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria de PET

ADR-4368 - Copolímero de estireno-acrílico-epóxi Joncryl® (P-EPOX extensor de cadeia policarbodiimida (PCD))

ASTM - American Society for Testing and Materials

BADCy - Bisfenol-A dicianato

BHET - Bis-2-hidroxiethyltereftalato

BLR - blenda contendo PET reciclado com PEAD

BLRJ - blenda com PET reciclado aditivada com joncryl

BLRM - Blenda com PET reciclado compatibilizada com PE-g-MA

BLRMJ - Blenda com PET reciclado com PEAD compatibilizada com PE-g-MA e aditivada com joncryl

BLV - blenda de PET virgem com PEAD

BLVJ - blenda de PET virgem com PEAD aditivada com joncryl

BLVM - Blenda com PET virgem compatibilizada com PE-g-MA

BLVMJ - Blenda com PET virgem com PEAD compatibilizada com PE-g-MA e aditivada com joncryl

DGEBA - Bisfenol A diglicidil éter

DMT - Tereftalato de dimetila

DSC - Calorimetria exploratória diferencial

DTG - Termogravimetria derivada

ECE - Epóxi multifuncional

E-EACR/LA - etilenoacrilato de glicidilmetacrilato

EG - Etileno glicol

E-GMA - Etileno-glicidilmetacrilato

E-MeA-g-MA - Copolímero de etileno-metil acrilato modificado

EPOX - 1,4-butanediol diglicidil éter

FTIR - Infravermelho com Transformada de Fourier

GPa - Giga Pascal

HATR - Refletância total atenuada

IF - índice de fluidez

ISO - *International Organization for Standardization*

HMDI - Hexametileno diisocianato

Kgf - Kilograma força

kV - Kilovolt

MA - Monômero insaturado

MDI - 4,4'- Bisfenil metileno isocianato

MEV - microscopia eletrônica de varredura

mL - Mililitro

MO - Microscopia ótica

Mpa - Mega Pascal

N - Newton

Nm - Newton metro

NaOH - Hidróxido de sódio

NCO - 1,6-diisocianatohexano

PA6 - Poliamida 6

Pa.s - Pascal segundo

PBAT - Butileno-adipato-tereftalato

PAC - Análise de Componente Principal

PCD - Policarbodiimida

PEAD - Polietileno de alta densidade

PEBD - Polietileno de baixa densidade

PE-g-MA - Polietileno enxertado com anidrido maléico

PET - Poli(tereftalato de etileno)

PETV- Poli(tereftalato de etileno) virgem

PETR - Poli(tereftalato de etileno) reciclado

PETVJ - Poli(tereftalato de etileno) virgem aditivado com Joncryn

PETRJ - Poli(tereftalato de etileno) reciclado aditivado com Joncryn

PETPC - Pós-consumo

Phr - Part per hundred resine

PLA - Poli(ácido láctico)

PMDA - 1,2,3,5-benzenotetracarboxílico anidrido

P-NCO - Poli (fenil isocianato-co-formaldeído)

PO - Poliolefinas

PP - Polipropileno

Ppm - Partes por milhão

PS - Poliestireno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

rpm - Rotação por minuto

SAN - Estireno-co-acrilonitrila

SEBS-gMA - Copolímero hidrogenado Estireno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maleico

SSP - polimerização no estado sólido

TCE - Tetracloroetileno

TGA - análises termogravimétricas

TPA - Ácido tereftálico

TPS - Amido termoplástico

TNT - Trinitrotolueno

UFCG - Universidade Federal de Campina Grande

UFPE - Universidade Federal de Pernambuco

LISTA DE SÍMBOLOS

α – Constante

B – Coeficiente de temperatura da viscosidade

$^{\circ}\text{C}$ – Grau Celsius

c – Taxa de mudança de fase

$C1$ – Cristalização do PET durante o resfriamento

$C2$ – Cristalização do PEAD durante o resfriamento

C_{max} – Taxa máxima de cristalização (avaliada à temperatura T_c)

Δ^* – Variação de tempo

ΔX – Mudança de cristalinidade

ΔX_c – Cristalinidade (absoluta) do polímero na amostra

ΔH – Calor latente de fusão

ΔH_c – Calor latente de cristalização por unidade de massa de polímero cristalizável na amostra

ΔH_m° – Calor latente de fusão do polímero 100% cristalino

Δm – Variação de massa

E – Módulo elástico

E_0 – Parâmetro

ε – Tensão total

f – Fator de preenchimento

$F'1$ – Fusão do PET no primeiro aquecimento

$F'2$ – Fusão do PEAD no primeiro aquecimento

$F1$ – Fusão do PET durante o reaquecimento

$F2$ – Fusão do PEAD durante o reaquecimento

ϕ – Taxa de aquecimento

J – Fluxo de calor entre a amostra e a vizinhança

k – Constante para testes realizados com a mesma composição

κ – Parâmetro de Ozawa

K – Constante

μ – Micro

M – Massa molar

M_w – Massa molar média ponderal

m – Massa de batelada

N – Velocidade nominal de rotação dos rotores

n – índice de pseudoplasticidade

n – Grau de polimerização

η – Viscosidade intrínseca

η – Viscosidade do fundido

π – Pi

ρ_a – Densidade do polímero amorfo

ρ_c – Densidade do polímero amorfo

R – Taxa de perda de massa

R_M – Taxa de variação da massa molar média ponderal

R_Z – Taxa de variação relativa do torque ajustado terminal

σ_{max} – Resistência à tração

t – Tempo (min)

τ – Tempo

T^* – Temperatura de referência (arbitrária)

\bar{T} – Temperatura média

T – Temperatura do material

$T_{1/2}$ – Temperatura média

T_0 – Temperatura da parede da câmara de processamento

$T_{0,1\%}$ – Temperatura em que 0,1% do polímero cristalizável muda de fase

$T_{50\%}$ – Temperatura em que 50% do polímero cristalizável muda de fase

$T_{99,9\%}$ – Temperatura em que 99,9% do polímero cristalizável muda de fase

T_c – Temperatura de pico de cristalização

T_g – Transição vítrea

t_p – Tempo de processamento

T_{pf} – Temperatura de pico de fusão

$\tau_{1/2}$ – Tempo necessário para atingir a cristalinidade relativa de 50%

V_F – Volume livre da câmara de processamento

X – Cristalinidade mássica do material

x – Cristalinidade relativa

w – Fração mássica

Z – Torque

Z^* – Torque ajustado

\bar{Z} – Torque médio

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	20
INTRODUÇÃO.....	20
CAPÍTULO II.....	24
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET).....	24
2.2 Reciclagem do Poli(tereftalato de Etileno) (PET).....	27
2.3 Polietileno de alta densidade (PEAD).....	32
2.4 Blendas.....	35
2.5 Compatibilizante.....	38
2.6 Poli(etileno) enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA).....	38
2.7 O aditivo epoxídico multifuncional extensor de cadeia (joncryl).....	39
2.8 Polímeros: Processamento e propriedades.....	43
2.8.1 Misturador interno.....	46
2.9 Estado da arte sobre o uso de extensores de cadeia.....	50
CAPITULO III.....	55
MATERIAIS E MÉTODOS.....	55
3.1 Materiais.....	55
3.2 Metodologia.....	58
3.2.1 Processamento das blendas.....	58
3.2.2 Caracterização reológica.....	60
3.2.2.1 Torque e viscosidade em função da temperatura.....	62
3.2.2.2 Torque em função da taxa de deformação.....	63
3.2.2.3 Degradação e recuperação durante o processamento.....	65
3.3 Calorimetria exploratória diferencial.....	66
3.4 Termogravimetria.....	68
CAPITULO IV.....	70
RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1 Avaliação dos polímeros puros e blendas: efeito da composição química.....	70
4.1.1 Blendas não aditivadas.....	70
4.1.2 Blendas aditivadas.....	72
4.1.3 Blendas compatibilizadas.....	74

4.1.4	Blendas compatibilizadas e aditivadas.....	76
4.1.5	Reprodutibilidade.....	78
4.1.6	Eficiência do compatibilizante e do aditivo nas blendas.....	79
4.2	Caracterização reológica: Efeito da temperatura de processamento e rotação do misturador.....	84
4.2.1	PEAD.....	84
4.2.2	Blenda PETV/PEAD (50:50).....	88
4.3	Degradação e recuperação durante o processamento.....	91
4.4	Análise térmica por DSC.....	97
4.4.1	Componentes.....	98
4.4.2	Blendas não aditivadas.....	102
4.4.2.1	<i>Cristalização a partir do fundido</i>	102
4.4.2.2	<i>Fusão no reaquecimento</i>	107
4.4.3	Blendas aditivadas com 1 phr joncryl.....	109
4.4.4	Blendas compatibilizadas com 10% PE-g-MA.....	113
4.4.5	Blendas compatibilizadas com 10% PE-g-MA e aditivadas com 1phr joncryl.....	117
4.4.6	Análise comparativa.....	121
4.5	Análise térmica por TGA.....	122
4.5.1	Componentes.....	122
4.5.2	Blendas não aditivadas.....	123
4.5.3	Blendas aditivadas.....	124
4.5.4	Blendas compatibilizadas.....	125
4.5.5	Blendas aditivadas e compatibilizadas.....	125
	CAPÍTULO V.....	128
	5 CONCLUSÕES.....	128
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	129
	REFERÊNCIAS.....	130
	APÊNDICES.....	144

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Em 1988, a introdução da embalagem de PET (polietileno tereftalato) no Brasil, trouxe indiscutíveis vantagens ao consumidor como transporte de alimentos e bebidas, e também o desafio de sua reciclagem, que nos fez despertar para a questão do tratamento das 200 mil toneladas de lixo descartadas diariamente em todo Brasil, devido ao curto tempo de prateleira desse produto. Somente nas regiões metropolitanas do Brasil são mais de 15 milhões de domicílios, 50 milhões de pessoas e 6 bilhões de embalagens de PET todo ano (Ambiente Brasil, 2020).

No ano de 2016, o mundo comprou mais de 480 bilhões de garrafas plásticas de água. Menos da metade disso foi coletado e enviado para reciclagem. E apenas 7% delas encontraram uma segunda vida como garrafas novas. O resto ou seguiu para lixões e aterros sanitários ou foi poluir terra e mar (Exame, 2020).

Conforme estudos realizados na USP, o Brasil deixa de economizar 6 Bilhões de dólares/ano por não reciclar os materiais presentes nas 200 mil toneladas de lixo gerados todos os dias. Sem contar os custos dos danos ambientais e sociais. Se tornando urgente a elaboração de uma política nacional de resíduos sólidos, ações estaduais e municipais para viabilização da logística reversa, desenvolvimento de tecnologias e o fortalecimento da indústria de reciclagem no Brasil (Ambiente Brasil, 2020).

Há duas décadas, muitos esforços têm sido dirigidos para a melhoria de métodos de separação e purificação dos componentes plásticos a partir de resíduos industriais e urbanos. No entanto, os custos para a produção de polímeros reciclados muitas vezes não são competitivos com aqueles dos produtos virgens. Mistura de polímeros pós-consumo em condições adequadas pode fornecer uma rota alternativa para a comercialização de materiais reciclados com custo/desempenho satisfatórios e potenciais de aplicação em embalagem e nos setores domésticos e de engenharia. Em muitos países, os consumidores podem comprar refrigerantes envasados em garrafas de PET produzidas com percentuais variados de material reciclado (Cempre, 2020). Entretanto, o desenvolvimento de processos eficientes para a reciclagem de misturas

de materiais plásticos pós-consumo, por métodos físico-mecânicos, tem sido bastante limitado (Pracella *et al.*, 2002).

As propriedades dos materiais plásticos reciclados são geralmente afetadas por diversos fatores, como composição, degradação, presença de impurezas (como adesivos, pigmentos, metais). O mais importante destes é a presença de diferentes tipos de componentes poliméricos incompatíveis, tais como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, entre outros. Os principais contaminantes do PET reciclado de garrafas de refrigerantes são os adesivos (cola) usados no rótulo e outros plásticos da mesma densidade, como o PVC, por exemplo. A maioria dos processos de lavagem não impede que traços destes produtos indesejáveis permaneçam no floco de PET. A cola age como catalisador da degradação hidrolítica quando o material é submetido à alta temperatura no processo de extrusão, além de escurecer e endurecer o reciclado. O mesmo pode ocorrer com o cloreto de polivinila (PVC), que compõe outros tipos de garrafas e não pode misturar-se com a sucata de PET (Cempre, 2020). Isto causa uma fraca dispersão dos componentes e, baixa adesão interfacial que afetam negativamente as propriedades físico-mecânicas (Pawlak *et al.*, 2002). Portanto, o sucesso na reciclagem depende muito do desenvolvimento de novas tecnologias e processos de fabricação de sistemas poliméricos multicomponentes. Uma rota alternativa para a reciclagem mecânica desses rejeitos poliméricos é a produção de blendas (Chiou e Chang, 2000; Qu *et al.*, 2007).

Poli(tereftalato de etileno) (PET) e poliolefinas (PO) como poli(etileno de alta densidade) (PEAD), poli(etileno de baixa densidade) (PEBD) e polipropileno (PP) são os termoplásticos mais largamente utilizados no nosso cotidiano como materiais de embalagem (garrafas, recipientes, filmes, etc.) possuindo assim um baixo tempo de utilidade e por esta razão, misturas de PET/PO representam uma parte significativa dos resíduos pós-consumo. No entanto, a produção de artefatos a partir destes resíduos é uma tarefa desafiadora, porque os mesmos são imiscíveis entre si e as propriedades de suas blendas não compatibilizadas são insatisfatórias (Chiu e Hsiao, 2006).

A compatibilidade de misturas poliméricas heterogêneas pode ser aumentada por vários métodos, incluindo processos reativos e não reativos (dispensam o controle de reação química), ocorre quando se emprega compatibilizantes e aditivos (Liu *et al.*, 1993). Normalmente, a compatibilidade é promovida pela presença de copolímeros, em bloco ou enxertado, cujos segmentos podem dar origem a interações físicas e/ou

químicas com os componentes da mistura, com o efeito de reduzir a tensão interfacial e melhorar a dispersão de fase e a adesão através de interpenetração e emaranhados na interface polímero/polímero (Xanthos e Dagli, 1991).

Vários estudos sobre a compatibilização de misturas de PET e PO têm sido publicados. Os agentes ou grupos funcionais reativos mais utilizados para a compatibilização de PET com PO são ácido acrílico, anidrido maléico e grupos epóxi, que reagem com os grupos terminais carboxila ou hidroxila do PET (Kim *et al.* 2000; Pawlak *et al.*, 2002; Pracella *et al.*, 2002; Chiu e Hsiao 2006)

Os aditivos funcionais, os chamados “extensores de cadeia”, que são moléculas com propriedades funcionais que podem ser adicionadas a polímeros de condensação degradados, com o objetivo de reconectar as cadeias poliméricas que foram quebradas durante a degradação térmica, oxidativa e/ou hidrolítica, podem ser usados não só para aumentar a massa molar e resistência do fundido de polímeros degradados, mas também para atuar como compatibilizante reativo de misturas poliméricas (Torres *et al.*, 2001; Villalobos *et al.*, 2006; Bimestre e Saron, 2012; Raffa *et al.*, 2012; Costa *et al.*, 2015; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016). Algumas misturas poliméricas compatibilizadas com extensor de cadeia a base de compostos epoxídicos (joncryl) foram poli(ácido láctico)-PLA/poliamida 6 (PA6) e PLA/amido termoplástico (TPS) (Zhang *et al.*, 2012; Khankrua *et al.*, 2014).

Diante do exposto e da necessidade de melhorias nos processos de reciclagem, da sua importância para o meio ambiente, torna-se necessário o estudo e desenvolvimento de novos métodos de processamento desses resíduos, que possibilitem novas aplicações, contudo, estudos sobre compatibilização de misturas de PET/PEAD pelo uso de extensores de cadeia a base de compostos epoxídicos (joncryl) não foram reportados até o momento na literatura. Sendo assim, é importante a investigação desse sistema, para possíveis reaplicações desses polímeros.

- **Objetivo geral**

Avaliar o efeito do extensor de cadeia e da sua combinação com o compatibilizante, polietileno modificado com anidrido maléico (PE-g-MA), na compatibilização de misturas de PET/PEAD, obtidas a partir de PET pós-consumo (PETR) e PEAD virgem.

- **Objetivos específicos:**

- ✓ Preparar diferentes composições de mistura PET virgem e reciclado com o PEAD;
- ✓ Avaliar o efeito do aditivo extensor de cadeia na compatibilização das misturas de PETR/PEAD;
- ✓ Avaliar o efeito do compatibilizante PE-g-MA na mistura das blendas;
- ✓ Avaliar a influência da combinação do extensor de cadeia com o PE-g-MA na compatibilização das misturas de PETR/PEAD;
- ✓ Analisar as propriedades reológicas dos componentes, das blendas puras, aditivadas, compatibilizadas e tanto aditivadas quanto compatibilizadas;
- ✓ Caracterizar termicamente por DSC e TGA os componentes e todas as blendas;

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poli(tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um termoplástico semicristalino sintético que pertence à classe dos poliésteres aromáticos. A unidade estrutural ($M_0 = 192,2$ g/mol) é ilustrada na Figura 2.1.

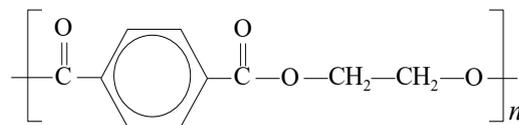


Figura 2.1: Estrutura química do poli(tereftalato de etileno).

A etapa de pré-polimerização consiste fundamentalmente na fabricação do bis-2-hidroxitilteftalato, que é o monômero precursor do PET; mais conhecido pela sigla BHET. Existem, tradicionalmente, duas rotas principais para promoção dessa etapa: a rota de esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG) produzindo água e a rota de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG) que produz metanol, atingindo-se um grau de polimerização (n) na faixa de 100 a 500, dependendo da aplicação prevista.

A densidade do PET é relativamente elevada para um polímero orgânico, variando entre $\rho_a = 1,33$ g/cm³ (100% amorfo) e $\rho_c = 1,48$ g/cm³ (100% cristalino) à temperatura ambiente (Krevelen e Nijenhuis, 2009). O PET possui boa resistência térmica (temperatura de uso superior a 100°C) e química, boa estabilidade dimensional e propriedades mecânicas que o qualificam como “polímero de engenharia”: módulo elástico $E = 2$ a 3 GPa, resistência à tração de $\sigma_{max} = 60$ a 70 MPa (Ehrenstein, 2001).

A produção comercial do PET data da década de 1940. O polímero foi desenvolvido inicialmente para a produção de fibras pela Imperial *Chemical Industries* (ICI) na Inglaterra e a DuPont nos Estados Unidos. Posteriormente, na medida em foi possível sintetizar resinas de maior massa molar, foram encontradas outras aplicações,

especialmente no setor de embalagens para produtos de consumo, na forma de filmes, garrafas, entre outros. (Scheirs e Long, 2003; Brooks e Giles, 2002).

O consumo anual de PET no mundo, em 2016, foi de 26 milhões de toneladas. Dessa quantia, 65% foram destinadas à produção de fibras têxteis e 30% à produção de embalagens rígidas (principalmente garrafas); espera-se um crescimento da demanda de 6% anual até 2026 (Bell, 2017). O uso em produtos de curta vida útil para embalagens formadas exclusivamente de PET (garrafas para água e refrigerantes) tem promovido a reciclagem de PET “pós-consumo” (Tavares, 2015; Tavares *et al.*, 2016; Duarte *et al.*, 2016).

O PET funde a temperaturas na faixa de 250 a 260°C e sua cristalinidade raramente excede 30% (Metha *et al.*, 1978). O PET cristaliza com dificuldade a partir do fundido, a temperaturas que dependem da taxa de resfriamento. A taxas de resfriamento moderadamente elevadas (maiores do que 20°C/min) o PET não cristaliza antes de atingir a transição vítrea (em torno de 70°C); nesse caso o processo de cristalização se completa durante o reaquecimento, imediatamente após a transição vítrea (cristalização a frio). Portanto, é relativamente simples obter PET completamente amorfo no estado sólido, característica aproveitada na preparação de filmes, garrafas e outros objetos transparentes para indústria de embalagens (Wellen e Rabello, 2010; Wellen *et al.*, 2011; Wellen e Canedo, 2015).

O PET é moderadamente higroscópico e absorve água do meio ambiente durante seu armazenamento, podendo atingir níveis de até 0,6% em peso, se exposto sem nenhuma proteção à intempérie por longos períodos. O PET seco absorve até 0,1% em peso de água em 24 h em ar com umidade relativa superior a 50% (Jones, 2002). O PET degrada na presença de água (hidrólise da ligação éster) a qualquer temperatura, sendo a reação bastante rápida ocorrendo acima da transição vítrea, e sofre degradação térmica (cisão de cadeia) e termo-oxidativa (reação em cadeia de radicais livres) à temperaturas superiores a 190°C (Fairgrieve, 2009). Por esses motivos, o PET deve ser seco (a níveis inferiores de 0,01% de umidade) e processado minimizando sua exposição a temperaturas elevadas.

Como a cristalinidade pode ser manipulada durante o processamento, alterando a taxa de resfriamento, a característica mais importante do polímero do ponto de vista de suas aplicações é sua massa molar. A massa molar é estimada na indústria pela

viscosidade intrínseca de soluções de PET em solventes adequados, correlacionada através da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Dealy e Larson, 2006):

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (2.1)$$

sendo $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca usualmente expressa em dL/g e M é a massa molar usualmente expressa em kg/mol. As constantes K e α dependem da temperatura e do solvente utilizado (Hegenrhoter e Nelson, 1974). Diversos valores são citados na literatura; porém uma correlação típica para viscosidade intrínseca do PET comercial determinada a 30°C em uma mistura fenol/*sym*-tetracloroetano (60:40) – temperatura e solvente recomendados na norma ASTM D4603 – e a massa molar média numérica da resina é a seguinte (Riekmann e Völker, 2003):

$$M_n = 36,2[\eta]^{1,47} \quad (2.2)$$

O índice de polidispersão $IP = M_w/M_n$ (onde M_n e M_w são massas molares média numérica e ponderada, respectivamente) depende do processo de polimerização, mas é sempre próximo do valor ideal para polímeros de condensação ($IP \approx 2$).

A Tabela 2.1 mostra os valores de viscosidade intrínseca e massa molar do PET utilizado em diversas aplicações.

Tabela 2.1: Viscosidade intrínseca e massa molar do PET.

Aplicação	$[\eta]$ (dL/g)	M_n (kg/mol)	M_w (kg/mol)
Fibra têxtil	0,55-0,65	15-19	30-38
Filme	0,65-0,75	19-24	38-48
Garrafa	0,75-1,00	24-36	48-72
Filamento	$\geq 1,00$	≥ 36	≥ 72

Fonte: Riekmann e Völker (2003).

O PET fundido se comporta reologicamente como um fluido newtoniano para taxas de cisalhamento menores que 10 s^{-1} e sua dependência com a taxa de cisalhamento pode ser descrita pela lei da potência para taxas maiores que 100 s^{-1} , com

um índice de pseudoplasticidade em torno de $n \approx 0,6$ (Gregory, 1972; Shenoy e Saini, 1996).

A viscosidade Newtoniana do PET depende da massa molar e do processo de polimerização utilizado para sua síntese. Uma aproximação útil para cálculos preliminares relaciona a viscosidade Newtoniana do fundido medida a 280°C com a viscosidade intrínseca (Jones, 2002) é dada pela Eq. (2.3):

$$\ln \eta_{280^\circ\text{C}}^0 \approx 3,8 \times [\eta] \quad (2.3)$$

sendo a viscosidade do fundido expressa em Pa.s e a viscosidade intrínseca (em o-clorofenol a 25°C) em dL/g. A dependência da viscosidade com a temperatura pode ser estimada pela Eq. (2.4) (Rauwendaal, 2014):

$$\beta_0 = \frac{d \ln \eta^0}{dT} \approx 0,03^\circ\text{C}^{-1} \quad (2.4)$$

2.2 Reciclagem do Poli(teraftalato de Etileno) (PET)

A reciclagem de polímero é uma questão muito importante, bastante significativa devido a múltiplos aspectos: necessidade da diminuição da abundância de rejeito urbano, conservação de reservas de energia não renováveis e agregação de valor social e ecológico a produtos, melhorando a qualidade de vida e promoção da extensão de uma nova oportunidade de recuperação e equilíbrio ao meio-ambiente (Ward *et al.*, 1997).

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é o principal polímero da classe dos poliésteres aromáticos, que se tornou um dos principais rejeitos de plásticos pós-consumo, devido as suas qualidades, houve uma alta produção, que o transformou em um sério problema ambiental, porque a maior parte destes produtos manufaturados derivados de sua resina é de rápida descartabilidade, causando um crescente acúmulo deste material nos aterros sanitários (Kint e Munõz, 2000; Baldissera, 2005).

Segundo a ABIPET (2019), no último censo realizado no ano de 2015, o Brasil reciclou um pouco mais de 250 mil toneladas de PET, com uma taxa de reciclagem de 51% referente ao ano de 2015, apresentando-se 65% em forma de flakes, 25% garrafas,

10% granulado. O Brasil coleta, recicla e utiliza o PET reciclado internamente, gerando trabalho e riqueza dentro do país e colaborando efetivamente para a preservação ambiental. A Reciclagem de PET no Brasil é uma das mais desenvolvidas no mundo, contando com alto índice de reciclagem e uma enorme gama de aplicações para o material reciclado, criando uma demanda constante e garantida.

Dentre as aplicações para o PET reciclado tem-se: a) Em casa: mantas, edredons e moletons, roupas, cabides, embalagens de produtos de limpeza e de alimentos, cordas do varal e vassouras; b) Na escola: réguas, relógios, porta lápis e canetas; c) Na construção civil: caixas d'água, tubos e conexões, torneiras, piscinas, telhas, mármore sintético, tintas e vernizes; d) Na indústria de automóvel: revestimentos de carpete, elementos termo acústicos, forração do teto, tampas de bagageiro, para-choques, partes da cabine e elementos aerodinâmicos; e) Sinalização viária: placas indicativas de direção, luminosos, sinalização horizontal, displays e indicadores; f) No transporte coletivo: banco de ônibus, trens e metrô, a carenagem interna do metrô; g) No material esportivo: bolas, chuteiras, bancos dos estádios, o uniforme dos jogadores, as redes do gol, os gramados possuem sistemas para drenagem da água da chuva que usa uma manta 100% PET reciclado; h) Nas indústrias, no varejo e no uso geral: fitas de arquear, cordas que amarram cargas em caminhões e mantém navios atracados nos cais; i) Na comunicação: celulares (ABIPET, 2019).

Classificado como um termoplástico, o PET pode ser reprocessado várias vezes pelo mesmo processo ou por outro processo de transformação. Quando exposto a altas temperaturas, esse plástico amolece, se funde e pode ser novamente moldado, apresentando assim na sua estrutura características que o permitem ser reciclado várias vezes, a partir de pequenas alterações nas suas propriedades originais. Por esta razão, ocupa posição de destaque no mercado de resinas recicláveis, proporcionando economia de energia de petróleo, evitando a agressão ao meio ambiente, gerando empregos, e viabilizando empresas de reciclagem. Os processos de reciclagem do PET pós-consumo podem ser divididos em dois grandes grupos: a reciclagem mecânica (primária e secundária), química (terciária) e energética (quaternária) (Mancini *et al.*, 1998; Santos, 2004; Alonso *et al.*, 2005; Di Souza *et al.*, 2008; Romão *et al.*, 2009).

Segundo Ehrig (1992) e Alonso *et al.* (2005), a distinção dos tipos de reciclagem se dá por:

- a) **Reciclagem primária:** também chamada de reciclagem pré-consumo, é efetuada na própria indústria geradora do resíduo, ou por outras empresas transformadoras, com materiais termoplásticos provenientes de resíduos industriais, que são limpos e de fácil identificação, não contaminados por impurezas, ocorrendo à conversão das sobras plásticas por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais feitos com materiais virgens;
- b) **Reciclagem secundária:** consiste na coleta, granulação e reprocessamento (térmico e/ou mecânico) do PET, através da conversão das sobras ou resíduo plástico por um processo ou uma combinação de processos com a finalidade de obter diferentes produtos que tenham menor exigência do que o material original;
- c) **Reciclagem terciária:** consiste na despolimerização das cadeias do polímero pela ação de solventes (clivagem solvolítica). Neste processo podem-se obter oligômeros de diferentes massas molares ou, quando a reação de despolimerização é levada ao limite, monômeros, os quais podem ser purificados possibilitando o retorno às matérias-primas originais, usadas novamente para a fabricação do mesmo produto. Quando a reação de despolimerização não é levada ao limite, a estrutura do material obtida na despolimerização pode ser variada em função do tempo e das condições de reação, consistindo assim um processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de sobras ou resíduo plástico;
- d) **Reciclagem quaternária:** processo tecnológico de recuperação de energia de sobras ou resíduo plástico por incineração. O calor gerado com a queima do produto pode ser aproveitado na geração de energia elétrica (usinas termelétricas), alimentação de caldeiras e altos-fornos. A energia contida em 1 kg de plástico é equivalente à contida em 1 kg de óleo combustível. Além da economia e da recuperação de energia, com a reciclagem ocorre ainda uma redução de 70 a 90% da massa do material, restando apenas um resíduo inerte esterilizado (Beltrão, 2007).

Segundo Beltrão (2007), entre os processos de reciclagem química existentes, destacam-se:

- a) **Hidrogenação:** As cadeias são quebradas mediante o tratamento com hidrogênio e calor, gerando produtos capazes de serem processados em refinarias.
- b) **Gaseificação:** Os plásticos são aquecidos com ar ou oxigênio, gerando-se gás de síntese contendo monóxido de carbono e hidrogênio.
- c) **Quimólise:** Consiste na quebra parcial ou total dos plásticos em monômeros na presença de Glicol/Metanol e água.
- d) **Pirólise:** É a quebra das moléculas pela ação do calor na ausência de oxigênio. Este processo gera frações de hidrocarbonetos capazes de serem processados em refinaria.

A reciclagem química ou terciária viabiliza a obtenção dos monômeros utilizados na fabricação da resina PET: o etilenoglicol (EG) e o ácido tereftálico (PTA). A mesma conduz à total despolimerização do PET aos monômeros, ou parcial aos oligômeros e a outros compostos, através dos produtos químicos que incluem água (hidrólise), metanol (metanólise) e etileno glicol (glicólise) (Alonso *et al.*, 2005; Awaja e Pavel, 2005; Di Souza, 2008). A decomposição via hidrólise, em particular, além de colaborar com o propósito ambiental, também contribui economicamente, pois por meio dela é que se obtém o etilenoglicol (EG) e, principalmente, ácido tereftálico (PTA) com apenas uma reação (Mancini e Zanin, 2002; Curti e Ruvolo Filho 2006). A esterificação do PTA com etileno glicol a uma temperatura entre 240°C e 260°C e uma pressão compreendida entre 300 e 500 kPa é a principal alternativa industrial de síntese da resina PET (Awaja e Pave, 2005). Este processo tem custo muito elevado, o que demonstra o número reduzido de plantas industriais deste ramo em operação no mundo (Scheirs, 1998; Rolim, 2008; Bimestre, 2010); portanto, a reciclagem mecânica é a mais empregada (Tavares, 2015).

A reciclagem mecânica do PET pós-consumo é composta por várias etapas: remoção de contaminantes por uma triagem, lavagem, secagem, aglutinação, extrusão, granulação e, finalmente, transformação do polímero em produto acabado (Awaja e Pavel, 2005; Beltrão, 2007; Bimestre, 2010).

A primeira etapa a da remoção de contaminantes é extremamente importante, pois destes pode vir a prejudicar o produto final. Esse processo de triagem consiste basicamente em separar o material PET do PVC (poli(cloreto de vinila), do polietileno (PE) e de outros plásticos. Estudos relatam que através de métodos baseados na diferença entre propriedades químicas ou físicas entre o PET e o PVC, que é o principal

contaminante dentre os outros citados é possível alcançar uma boa separação entre os materiais. Gottesman (1992) estudou um método de separação automática, com base na detecção de átomos de cloro que ajudam a identificar PVC. Famechon (1992) afirmou que 97,5% de PVC foram removidos usando um processo que consiste em uma moagem que passa por vários estágios. O fato é que métodos para este fim sempre irão surgir, visto que a separação manual do PVC é cada vez mais cara (Awaja e Pavel, 2005).

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

A secagem é considerada um passo essencial na reciclagem do PET, porque minimiza o teor de umidade nos flakes de PET e se reduz também a degradação hidrolítica. Alguns fabricantes de PET pós-consumo fazem a secagem, desse material com temperatura entre 140 e 170°C durante um tempo de 3 a 7 h (Awaja e Pavel, 2005).

Normalmente, o processamento por fusão para a produção dos flakes do PET pós-consumo é realizado. Contudo, devido aos contaminantes, o PET extrusado apresentará uma baixa massa molar devido a reações de degradação. A principal vantagem da reciclagem mecânica deve-se ao fato de que o processo é relativamente simples e requer baixo investimento, por isso o principal processo de reciclagem do Brasil é esse método, no entanto a principal desvantagem é a redução da massa molar do PET durante o processamento, bem como a diminuição das propriedades mecânicas resultado de cisão das cadeias, formação de acetaldeído e certo grau de ligações cruzadas. A partir deste problema surgiram estudos relacionados a procura de alternativas de se manter a viscosidade intrínseca e conseqüentemente a massa molar do PET pós-consumo quando este é reprocessado (Awaja e Pavel, 2005; Zhang *et al.*, 2009; Ferreira *et al.*, 2011; Raffa *et al.*, 2012; Duarte *et al.*, 2013; Tavares *et al.*, 2014).

2.3 Polietileno de alta densidade (PEAD)

O polietileno é um termoplástico semicristalino obtido pela polimerização de etileno ou eteno ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$), a mais simples das olefinas ou alquenos como mostrado na Figura 2.2. Convencionalmente, considera-se que sua unidade estrutural é $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ($M_0 = 28,0 \text{ g/mol}$):

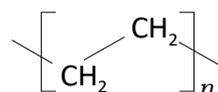


Figura 2.2: Estrutura do polietileno.

onde n é o grau de polimerização, de 400 a mais de 50.000 nos produtos comerciais.

Ainda que o polietileno fosse já conhecido desde fins do século XIX, foi produzido industrialmente em 1939, a partir da sintetização em fase gasosa à elevadas pressões e temperaturas, resultando num polímero ramificado de baixa densidade, comercializado presentemente como polietileno de baixa densidade (LDPE ou PEBD). A introdução de catalizadores de trióxido de crômio (Philips) e, logo depois, a base cloreto de titânio e compostos de orgâno-alumínio (Ziegler-Natta) na década de 1950 permitiu polimerizar o etileno a pressões e temperaturas moderadas, dando origem ao polietileno de alta densidade (HDPE ou PEAD) e aos copolímeros de etileno e α -olefinas (buteno, hexeno, octeno), conhecidos como polietilenos lineares de baixa densidade (LLDPE ou PEBDL). A introdução no comércio de catalizadores mais avançados (metallocenos) nas décadas de 1970 e 1980, e de novos processos de polimerização acrescentaram, e continuam acrescentando, para ampla gama de resinas de polietileno disponíveis comercialmente, em aplicações tão diversas tais como filmes, fibras e produtos extrusados e injetados (Peacock, 2000; Vasile e Pascu, 2005; White e Choi, 2005; Malpass, 2010; Kissin, 2013).

Convencionalmente, a matéria prima para a síntese de polietileno é o gás etileno obtido a partir do gás natural ou do craqueamento do petróleo, insumos não renováveis. Nas últimas décadas, etileno obtido a partir de etanol originário da cana-de-açúcar deu origem ao polietileno “verde”, criando as bases para a produção de polietileno a partir de insumos renováveis (Braskem, 2017).

O polietileno estritamente linear possui elevada cristalinidade (maior que 80%) e extrema rigidez, o que limita sua aplicabilidade. Para “melhorar” suas propriedades são introduzidas na cadeia linear ramificações curtas, através da copolimerização

(aleatória) do etileno com α -olefinas, ou através de reações colaterais durante o processo de polimerização. A estrutura típica do polietileno linear comercial é apresentada na Figura 2.3:

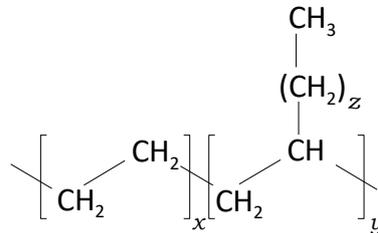


Figura 2.3: Estrutura do polietileno linear comercial.

onde $y:x = 0,01$ a $0,05$ para o LLDPE e $y:x < 0,005$ para HDPE comercial ($y:x = 0$ para o polietileno estritamente linear); z varia entre 0 e 5 para o etileno copolimerizado com propano ou α -octeno, respectivamente (Malpass, 2010).

O PEAD é um polímero que apresenta moderada rigidez e resistência mecânica (módulo de Young $E = 600$ a 1400 MPa, resistência à tração $\sigma_{max} = 10$ a 30 MPa a temperatura ambiente), temperatura de transição vítrea $T_g < -100^\circ\text{C}$, ponto de fusão em torno de 130°C e 60 a 70% de cristalinidade. Pode ser utilizado até 80°C sem perda significativa da resistência mecânica, é razoavelmente estável durante o processamento e tem excelente resistência química (White e Choi, 2005). Cabe assinalar que o PEAD disponível comercialmente incorpora um vasto pacote de aditivos para estabilizar o polímero e facilitar seu processamento (Tolinski, 2009).

Os polietilenos são classificados em relação a processamento e aplicabilidade com base em dois parâmetros materiais: densidade a temperatura ambiente (ρ) e índice de fluidez (IF), diretamente relacionados com a cristalinidade e a massa molar, respectivamente (Kissin, 2013).

Sabendo que as densidades do polietileno completamente amorfo e completamente cristalino são $\rho_a = 0,85$ g/cm^3 e $\rho_c = 1,00$ g/cm^3 , (Krevelen e Nijenhuis, 2009) e, assumindo aditividade do volume específico, o grau de cristalinidade pode ser estimado a partir da densidade, como segue:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{X}{\rho_c} + \frac{1-X}{\rho_a} \quad (2.5)$$

sendo X é a cristalinidade mássica do material, dada por:

$$X = \frac{\rho_c / \rho_a - \rho_c / \rho}{\rho_c / \rho_a - 1} \quad (2.6)$$

A Eq. 2.6 é uma boa estimativa para comparações, levando em consideração as dificuldades com o conceito de cristalinidade (Elias, 2008). Os polietilenos lineares podem ser classificados, com base na densidade (ASTM D 880):

- a) Polietileno de alta densidade (HDPE): $\rho > 0,940 \text{ g/cm}^3$
- b) Polietileno de media densidade (MDPE): $0,925 \text{ g/cm}^3 \leq \rho \leq 0,940 \text{ g/cm}^3$
- c) Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE): $\rho < 0,925 \text{ g/cm}^3$

A relação entre o índice de fluidez, determinado no plastômetro de extrusão padronizado pela norma ASTM D 1325 a 190°C com um peso de 2,16 kg e a massa molar do polímero, depende de muitos fatores e não é possível estabelecer uma relação quantitativa confiável, ainda que exista uma relação inversa entre estes parâmetros. Uma aproximação bastante grosseira (mas que tem a vantagem de ser muito simples) é:

$$M_w \approx 40 - 10 \times \log IF \quad (2.7)$$

onde M_w é a massa molar média ponderal (em kg/mol) e IF é o índice de fluidez (em dg/min).

Para polietilenos lineares a amplitude da distribuição de massa molar depende do tipo de catalizador utilizado. O índice de polidispersão $IP = M_w / M_n$, medida usual da amplitude, fica na faixa de 2 a 3 para PEAD sintetizado com catalizadores metalocênicos single-site, 4 a 6 para polietilenos produzidos com catalizadores Ziegler-Natta, e 8 a 20 para polímeros feitos com catalizadores de crômio (Malpass, 2010).

A Figura 2.4 mostra o processamento mais adequado para diferentes tipos de polietileno linear em termos da densidade e índice de fluidez do tipo.

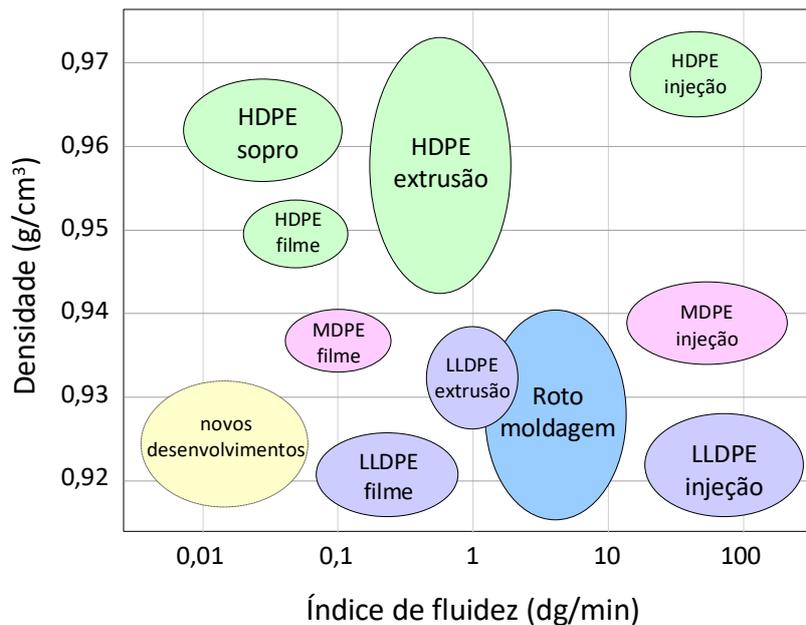


Figura 2.4: Processamento dos polietilenos lineares de acordo com sua densidade e índice de fluidez. Fonte: Adaptado de James (1990).

O polietileno é a resina termoplástica de maior produção mundial, e também a mais barata. A produção mundial de termoplásticos atingiu 900 milhões de toneladas em 2018. Desse total 35% é polietileno, metade qual corresponde ao polietileno de alta densidade (PlasticsEurope, 2016). No Brasil, PEAD é comercializado a R\$ 6,8/kg (Piramidal, 2018); metade desse preço para o material reciclado granulado (Mercado Livre, 2018).

As aplicações do PEAD são muitas. No contexto deste trabalho basta mencionar que uma das mais importantes é na indústria de embalagens e que por isso acompanha frequentemente o PET nos resíduos plásticos recicláveis pós-consumo (Malpass, 2010).

2.4 Blendas

Blenda é a mistura física de mais de um polímero sem que haja um elevado grau de reação química entre eles. O desenvolvimento de blendas poliméricas foi impulsionado por motivações de ordem econômica e técnica. Devido a isso, as blendas poliméricas são de grande importância para a indústria, a sua fabricação é um processo menos dispendioso do que a produção de novos polímeros e também uma forma de

reciclar alguns tipos de polímeros. Dentre as razões técnicas, tem-se a possibilidade do controle das propriedades a níveis desejáveis e a obtenção em processos relativamente simples e barato, apresentando ainda propriedades que representa o sinergismo entre seus diferentes componentes, resultando em um material versátil com uma série de aplicações (Chiou e Chang, 2000; Qu *et al.*, 2007)

Blendas poliméricas são misturas de pelo menos duas substâncias macromoleculares, homopolímeros ou copolímeros, na qual o conteúdo de um dos componentes seja maior que 2% em massa. As blendas poliméricas constituem, cerca de 36% em massa do consumo total dos polímeros, e seu consumo continua a aumentar. Cerca de 65% das misturas e blendas poliméricas são produzidas por fabricantes de polímeros, 25% por empresas de composição e os 10% restantes pelos transformadores (Utracki, 2002).

De acordo com Souza (2002) e Bizzi (2007), a morfologia de uma blenda está diretamente ligada à razão entre a viscosidade dos polímeros constituintes, contudo, quando os polímeros têm valores próximos de viscosidade e concentração é comum a formação da morfologia do tipo co-contínua. Simplificadamente pode-se definir que, por exemplo, para misturas poliméricas binárias, formadas pelos polímeros A e B, dependendo da composição utilizada, podem existir três tipos de morfologia:

- a) Região onde a fase A se encontra dispersa na matriz B;
- b) Região intermediária de inversão de fase onde A e B se apresentam na forma contínua (morfologia co-contínua ou lamelar);
- c) Região onde a fase B se encontra dispersa na fase A.

As razões para aplicação de uma blenda polimérica variam desde a modificação de uma resina específica para melhoria de propriedades como resistência ao impacto, rigidez, ductilidade, resistência química, propriedades de barreira, resistência à abrasão e flamabilidade, ou melhoria na processabilidade e redução de custos em substituição a resinas de engenharia, dentre outras (Utracki e Favis, 1989).

De acordo com Vacciola (2015) as propriedades de uma blenda estão intimamente ligadas a sua morfologia, que por sua vez, pode ser determinadas a partir dos seguintes fatores:

- a) Propriedades reológicas dos polímeros formadores da blenda;
- b) Compatibilidade e miscibilidade dos componentes;
- c) Tensão interfacial entre os polímeros que constituem a blenda;

- d) Condições de processamento;
- e) Composição da mistura.

Segundo Paul (1978), as propriedades de uma blenda podem ser descritas pela seguinte equação matemática:

$$P = P_1 C_1 + P_2 C_2 + IP_1 P_2 \quad (2.8)$$

Onde P = valor da propriedade da blenda; P₁ e P₂ = valores das propriedades dos componentes individuais; C₁ e C₂ = concentração dos elementos; I = coeficiente de interação entre os componentes da blenda polimérica.

As blendas podem ser miscíveis e imiscíveis. Nas blendas miscíveis os pares poliméricos formam soluções sólidas homogêneas. A miscibilidade ocorre quando há uma mistura dos segmentos moleculares sem que haja qualquer segregação, ou seja, apresenta uma única fase. As interações específicas podem ser tanto de origem física quanto química e são responsáveis pela miscibilidade entre os polímeros (Demarquette, 1994; Souza, 2002).

A maioria das blendas é imiscível, isso devido a fatores termodinâmicos inerentes, o que significa que o processo de mistura produz um aumento da energia livre do sistema, formando um produto não homogêneo, apresentando duas ou mais fases distintas, de fraca adesão entre os componentes. Na maioria das aplicações a miscibilidade não é um problema, já que a mesma não é a condição desejável (Demarquette, 1994; Akcelrud, 2007; Sadi, 2010).

A compatibilidade entre os componentes de um sistema polimérico imiscível é um fator fundamental nas propriedades do produto final, representando os estados de misturas onde as propriedades finais da blenda estão de acordo com os valores desejados. Assim sendo, pode-se obter um sistema polimérico imiscível, porém compatível. A incompatibilidade é observada quando as propriedades dos sistemas estão bem abaixo dos valores dos polímeros puros (Demarquette, 1994; Akcelrud, 2007; Sadi, 2010). A miscibilidade refere-se às propriedades intrínsecas do par polimérico, enquanto que a compatibilidade refere-se às características do desempenho do material, não importando a sua morfologia. A compatibilidade é um termo tecnológico comercial, podendo ser modificada, a miscibilidade não (Demarquette, 1994; Akcelrud, 2007; Sadi, 2010). Daí a importância de estudos que

viabilizem a compatibilidade de blendas poliméricas, através do uso de variados compatibilizantes.

2.5 Compatibilizante

Na blenda, o polímero A, com concentração mais alta, formará uma fase contínua enquanto o polímero B, com baixa concentração, será disperso na matriz contínua. No entanto, a adesão intermolecular entre a fase contínua e a dispersa é muito fraca, resultando em baixos desempenhos mecânicos da mistura. Os compatibilizantes, agentes de acoplamentos ou modificadores de superfície, são espécies macromoleculares, aditivos, que agem na interface entre uma matriz polimérica e uma fase dispersa inorgânica ou orgânica. O uso dos mesmos, particularmente nos casos em que a polaridade da carga (polar) e da matriz (apolar), é diferente, pode proporcionar uma maior interação entre os polímeros, atuando na região interfacial facilitando a transferência de tensões de maneira mais eficiente. Geralmente, as cadeias de um compatibilizante têm uma estrutura em blocos, com um bloco constitutivo miscível com um componente de mistura e um segundo bloco, miscível com o outro componente de mistura (Paul e Newman, 1978; Xanthos, 2009).

O método de compatibilização pode ser dividido em duas categorias como segue (Utracki, 2002):

- a) Adição de uma pequena quantidade de um componente que é miscível em ambas as fases; uma pequena quantidade de copolímero cuja parte é miscível com uma fase e outra com outra fase; uma grande quantidade de um modificador de impacto de compatibilizante multiuso;
- b) Compatibilização reativa, que utiliza estratégias como: transreações; formação reativa de enxerto, bloco ou copolímero levemente reticulado; formação de estruturas ligadas ionicamente; mistura mecânico-química que pode levar à quebra e recombinação de cadeias, gerando copolímeros.

2.6 Polietileno enxertado com anidrido maleico (PE-g-MA)

Segundo Akcelrud (2007), os polímeros enxertados consistem em unidades de uma espécie que formam a cadeia principal (esqueleto polimérico) e as unidades de

outra espécie que se apresentam como longas ramificações pendentes nessa cadeia. Este processo é feito para melhorar a funcionalidade do polímero em estudo através de um agente de funcionalização, aumentando assim, o número de centros reativos no mesmo, capazes de formar novas ligações com outras moléculas.

Dentre os agentes de funcionalização o mais utilizado é o anidrido maléico, um composto orgânico que pode ser comercializado na forma sólida ou líquida. No seu estado puro, é um sólido branco ou um líquido incolor, solúvel em acetona, hidrocarbonetos, éter, clorofórmico e éter de petróleo. Sua fórmula química em geral é: $C_4H_2O_3$, e sua estrutura está representada na Figura 2.5 (Jiang *et al.*, 2003).

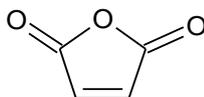


Figura 2.5: Estrutura molecular do anidrido maléico.

Segundo Correa *et al.* (2003), a reação de funcionalização do polietileno pode ser realizada por dois métodos: a partir do processo de fusão em uma mistura polimérica ou por reação do polímero em solução, incidindo ambas na presença de um peróxido orgânico atuando como iniciador, que possui baixa volatilidade, boa solubilidade e compatibilidade com poliolefinas. Em altas temperaturas, devido à decomposição térmica do iniciador, tem-se a formação de radicais livres, ocorrendo à abstração de átomos de hidrogênio da cadeia do polímero e a adição do monômero insaturado (MA). A Figura 2.6 mostra o processo de funcionalização do polietileno.

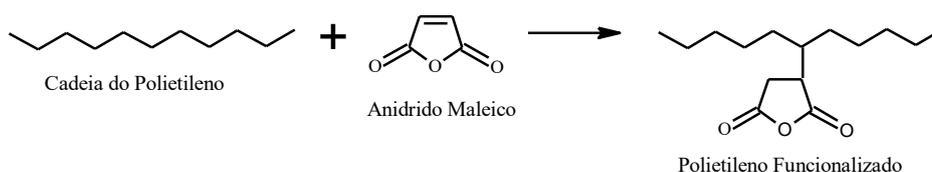


Figura 2.6: Estrutura do polietileno funcionalizada com anidrido maléico. Fonte: Xanthos (1992).

2.7 O aditivo epoxídico multifuncional extensor de cadeia (joncryl)

Os extensores de cadeia são elementos estruturais adicionados ao polímero com a finalidade de controlar sua degradação, este controle é feito através da recuperação da massa molar perdida por reações adversas que ocorrem na síntese ou processamento, promovendo assim, a formação de longas cadeias cruzadas entre o

mesmo e o polímero a ser recuperado. O principal método químico utilizado tem sido o uso de compostos químicos di ou multi funcionais destinados a reagir com os polímeros degradados e reconstruir sua massa molar e propriedades físicas, retomando a funcionalidade terminal das cadeias através de uma reação conhecida como extensão de cadeia (Scheirs, 2003; Villalobos *et al.*, 2006; Meer, 2012; Najafi *et al.*, 2012).

Os extensores de cadeia são estáveis termicamente. Em geral possuem baixa massa molar e sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias dos polímeros de condensação, constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida. Dependendo da natureza, reatividade e número de funcionalidade presente na molécula do extensor de cadeia, diferentes estruturas químicas e morfologias da macromolécula podem ser obtidas resultando em diferentes propriedades no material final (Incarnato *et al.*, 2000; Bimestre, 2010; Bimestre e Saron, 2012; Raffa *et al.*, 2012).

Em comparação ao processo de repolimerização no estado sólido, as vantagens do uso de extensores de cadeia são: menores custos do sistema, maior flexibilidade e mais rápida reação de extensão, e sem necessidade de qualquer investimento adicional, 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. Outra vantagem associada à utilização de extensores de cadeia é o uso de pequenas quantidades. Os materiais que são modificados com o uso de extensores de cadeia apresentam propriedades mecânicas e reológicas semelhantes ou melhores que aquelas dos materiais puros (Haralabakopoulos *et al.*, 1999; Scheirs, 2003; Awaja e Daver, 2004; Villalobos *et al.*, 2006).

Segundo Costa (2015), qualquer substância química bifuncional (ou de funcionalidade superior) que reaja rapidamente com os grupos terminais dos polímeros de condensação, a princípio pode ser utilizada para a extensão de cadeia. No entanto, praticamente, a maioria dos compostos sofrem reações secundárias ou produzem 17 subprodutos indesejáveis que limitam a sua aplicabilidade e que podem até mesmo catalisar o processo degradativo.

A utilização dos extensores de cadeia é bastante simples, podendo ser adicionados durante o processamento por extrusão. Este processo é denominado extrusão reativa e pode ser realizado com rosca simples ou rosca dupla (Scheirs e Long, 2005).

O Joncryl® é um composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi) em composições patenteadas. De acordo com Sokolowski (2010), esta mistura de aditivos maximiza a viscosidade do fundido pela formação de ramificações e é importante para aplicações onde elevada resistência do fundido é necessária, como por exemplo, na moldagem por sopro e na fabricação de espumas. Tem baixa massa molar, é produzido via polimerização por radical livre a altas temperaturas. Tem estrutura randômica, apresenta-se tanto na forma líquida (fluido) ou sólida (flake) e é incolor (Villalobos *et al.*, 2006; Najafi *et al.*, 2012). A estrutura química geral deste extensor de cadeia está apresentada na Figura 2.7, onde: R1-R5 são H, CH₃ ou cadeia alifática; R6 é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20. Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z diferentes grades de Joncryl são possíveis.

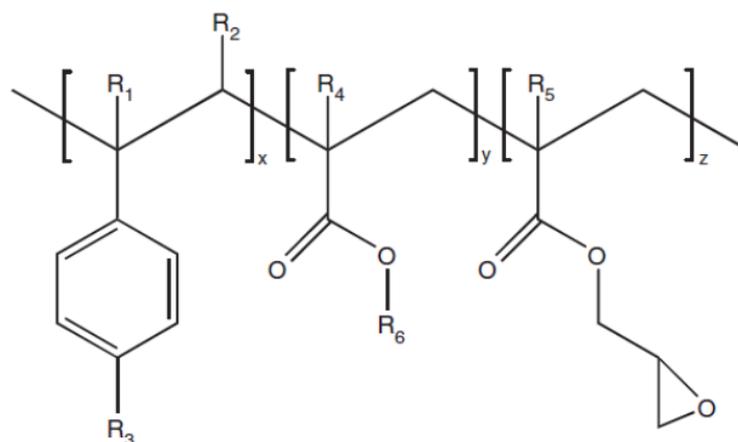


Figura 2.7: Estrutura geral dos extensores de cadeia multi-funcionais de estireno-acrilato R1-R5 são H, CH₃, ou um grupo alquil; R6 é um grupo alquil; e X, Y e Z são, cada um, entre 1 e 20 Fonte: Villalobos (2006).

O Joncryl® apresenta cerca de 10 tipos de grupos reativos entre eles os grupos epóxi, hidroxila e carbonila, que reagem muito bem com poliésteres, poliamidas, entre outros termoplásticos. Estes grupos funcionais facilitam a reação entre o extensor e o termoplástico promovendo a reconexão das cadeias degradadas enquanto os termoplásticos são sintetizados, processados, reprocessados ou reciclados. Essa reação promove o aumento da massa molar e modificam propriedades mecânicas, térmicas e óticas dos materiais (Meer, 2012). A Figura 2.8 ilustra a reação entre o extensor e as cadeias do polímero degradado termicamente.

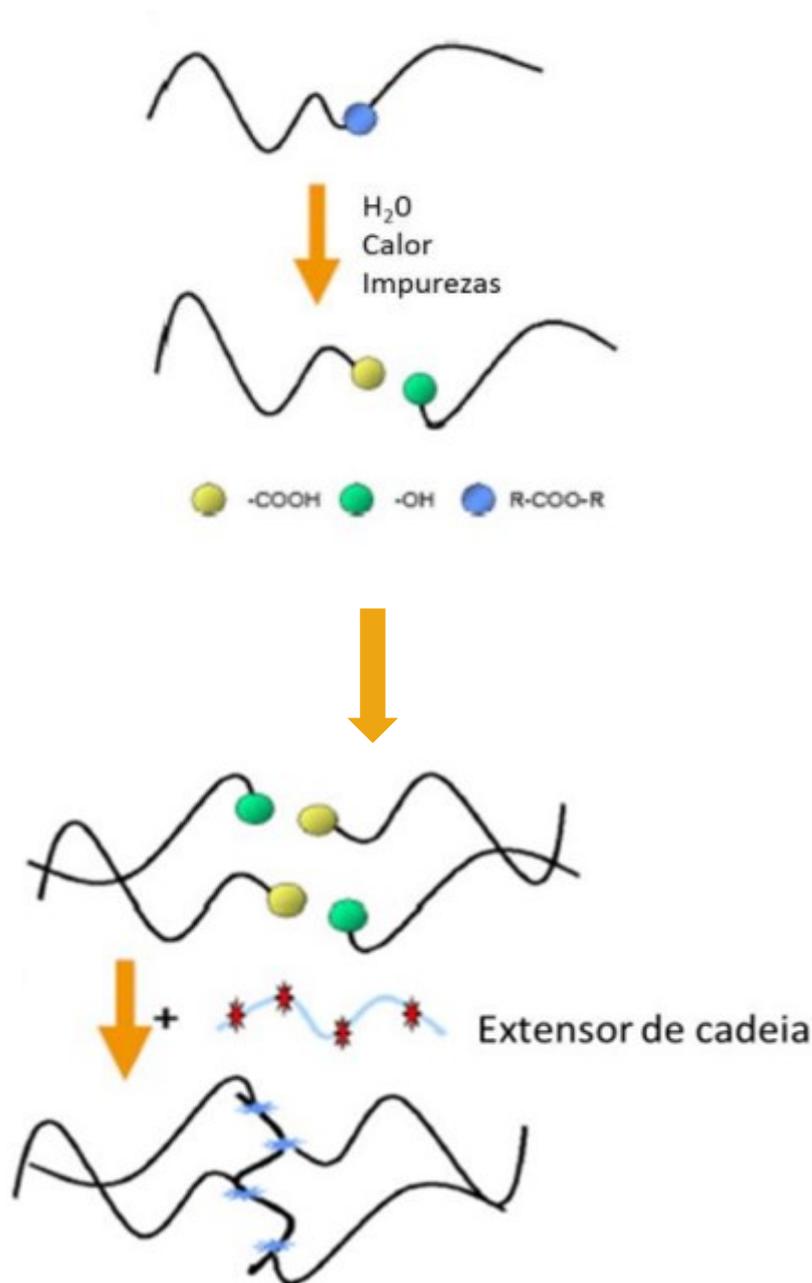


Figura 2.8: Esquema da reação do extensor de cadeia com o termoplástico degradado
Fonte: Meer (2012).

Teoricamente, os grupos epóxi do Joncryl® podem reagir ao mesmo tempo com hidroxilas e grupos carboxílicos presentes no poliéster, mesmo que as reações eletrolíticas sejam mais favoráveis com os carboxílicos, por terem reatividade superior. Isso ocorre, pois o grupo epóxi do extensor de cadeia reage com os grupos carboxílicos finais do poliéster, desta maneira, o excesso de grupos epóxi reage com as hidroxilas existentes no poliéster e com as novas que se formarão com a reação (Najafi, 2012). A Figura 2.9 mostra o mecanismo proposto de reação com o PET,

resultando em um conjunto complexo de reações simultâneas devido à degradação/extensão de cadeia/ramificações (reticulação) (Al-Itry, 2012).

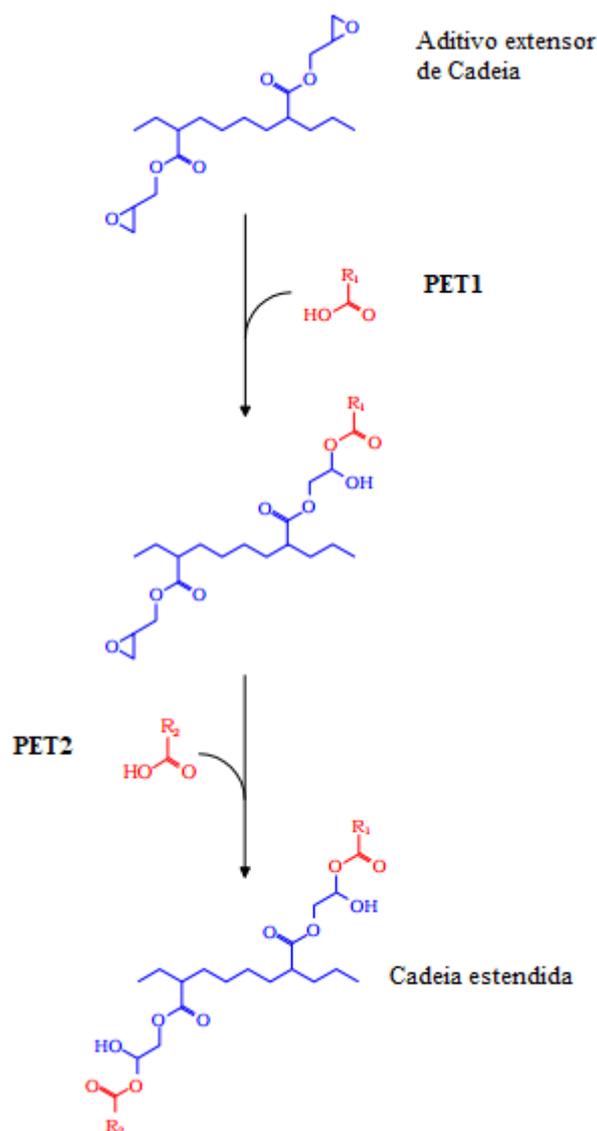


Figura 2.9: Esquema da reação de extensão de cadeia do PET em duas etapas. Em azul o oligômero polifuncional epoxídico (joncryl), mostrando dois grupos ativos; em vermelho as cadeias de PET, mostrando o grupo terminal carboxila.

2.8 Polímeros: Processamento e propriedades

O termo processamento de polímeros é utilizado para descrever as operações de transformação da indústria dos polímeros. Segundo Bernhardt e McKelvey (1958), o processamento de polímeros é a parte da engenharia relacionada com as operações realizadas em sistemas poliméricos para aumentar sua utilidade. Estas operações envolvem reações químicas, excluindo as reações químicas de síntese dos polímeros,

e/ou escoamentos e/ou a modificação permanente de alguma propriedade física dos sistemas.

Canedo (2017) fez uma primeira classificação das atividades incluídas no processamento de polímeros distinguindo duas grandes divisões do assunto, conforme a função:

- a) O processamento formativo envolve as operações que tem como objetivo a conformação (shaping) dos produtos: isto é, a transformação de uma massa polimérica em objetos com uma forma determinada (fibras, filmes, perfis, garrafas, etc). Processos típicos nesta categoria são a extrusão, moldagem por injeção ou compressão, termoformagem, sopro, etc;
- b) O processamento não formativo envolve as operações destinadas a modificar a estrutura química ou física dos polímeros a nível molecular ou supramolecular, incluído a aditivação e a mistura de polímeros com outros polímeros ou cargas sólidas particuladas para formar blendas e compósitos (compounding), a devolatilização e degassagem, o processamento reativo, etc.

O objetivo principal do processamento não formativo é misturar polímeros fundidos, seja com aditivos de baixa massa molar, com outros polímeros miscíveis ou imiscíveis, ou com cargas sólidas particuladas (imiscíveis) de origem vegetal, animal ou mineral. Outras operações consideradas na definição de processamento não formativo, como a modificação química de polímeros (processamento reativo), se beneficiam da íntima mistura dos componentes presentes. Os sistemas processados são de modo inerente, multicomponentes e frequentemente heterogêneos (formados por mais de uma fase) (Canedo, 2017).

Polímeros são materiais extremamente complexos. A quantidade de interações intra e intermoleculares nas cadeias poliméricas, ainda nas mais simples, leva à existência de um número virtualmente infinito de diferentes conformações e determina os demorados processos de relaxação dessas conformações quando mudam os estímulos externos (tensões) a que são submetidos os materiais poliméricos durante o processamento. Conseqüentemente, rara vez o sistema polimérico estudado se encontra em estado de equilíbrio, estado em que sua microestrutura possa ser definida apenas por suas características intrínsecas a nível macromolecular (Strobl, 1997; Gedde, 1999; Rubinstein e Colby, 2003).

Os polímeros, contidos nas amostras de materiais sólidos a temperatura ambiente e utilizados na maioria das técnicas de caracterização, encontram-se em estados transientes atingidos durante o processamento, “congelados” quando a mobilidade das cadeias é reduzida pela queda mais ou menos rápida da temperatura e a solidificação (incluindo a possível cristalização e/ou vitrificação) do material, resultando em estados “metaestáveis”. Além disso, é sabido que nos equipamentos de processamento usuais, fortes gradientes de temperatura e deformação são impostos no material processado, combinando zonas quentes de alta intensidade, onde a conformação das cadeias poliméricas é determinada pelas condições de processamento locais, com pontos mortos (Tadmor e Gogos, 2006; Han, 2007; Agassant *et al.*, 2017). A lentidão dos processos de relaxação resulta, frequentemente, em materiais com características não uniformes, em que diferentes partes da amostra possuem “histórias” termomecânicas diferentes, geradas previamente ao congelamento das microestruturas na amostra sólida. O problema é especialmente sério nos materiais submetidos a processos descontínuos (como é o caso do misturador interno de laboratório). A consequência destas características dos materiais poliméricos e seu processamento é a variabilidade das microestruturas presentes em típicas amostras submetidas a testes de caracterização.

Por uma parte, os resultados dos testes de processamentos, não podem ser associados apenas à composição da amostra. Não representam características intrínsecas do material, mas do material processado de uma determinada forma. Muitas propriedades, nem todas, dependem criticamente da microestrutura. Propriedades mecânicas e de barreira são particularmente sensíveis a detalhes da conformação das cadeias poliméricas (Progelhof e Throne, 1993; Ehrenstein, 2001; Elias, 2005). Estas propriedades não podem ser consideradas características do material, mas do produto (isto é, do material que foi submetido a um processo específico). As normas técnicas (ASTM, ISO) reconhecem o fato e recomendam que os valores medidos sejam utilizados apenas no controle de qualidade do produto. E insistem em que sempre sejam acompanhados pelo detalhe das condições do teste e as manipulações do produto antes do teste: o teste é parte do processamento.

Por outra parte, a ocasional falta de uniformidade das amostras resulta em alguns casos na variabilidade dos resultados obtidos em testes de caracterização, além da incerteza atribuível ao “erro experimental”. A pobre reprodutibilidade dos resultados, às vezes bastante significativa, é uma característica intrínseca dos sistemas

poliméricos, e requer o tratamento estatístico dos resultados experimentais para obter valores típicos de alguma utilidade. No caso de compósitos com recheios naturais, acrescentam-se outras fontes de variabilidade, devido à falta de uniformidade da carga (Bledzki *et al.*, 2002; Mohanty *et al.*, 2005; Xanthos, 2010).

As características microestruturais dos sistemas poliméricos discutidas anteriormente resultam em incertezas muito maiores nos resultados experimentais do que as incertezas observadas na experimentação com substâncias de baixa massa molar e outros materiais estruturalmente mais simples. Essas características devem ser sempre levadas em consideração, explícita ou implicitamente, na discussão dos resultados. As considerações anteriores sugerem um prudente ceticismo no momento de explicar, interpretar e atribuir resultados experimentais macroscópicos às características microscópicas (microestruturais) do material estudado.

Os equipamentos mais utilizados para o processamento de polímeros são: misturador interno, extrusora monorosca e extrusora de dupla rosca.

2.8.1 Misturador interno

O misturador interno de laboratório consiste em uma câmara de processamento, formada por duas metades de câmaras cilíndricas interconectadas, em forma do número 8 e comprimento 2 a 4 vezes o diâmetro da meia-câmara; dois rotores perfilados e centrados nas câmaras, onde as asas dos mesmos são retorcidas helicoidalmente, que raspam as paredes da câmara, para favorecer a circulação axial do material no interior da câmara de processamento. Tratando-se de um equipamento contrarrotacional tangencial (não entrelaçado), geralmente os rotores giram em sentido contrário em eixos paralelos. Os insumos são alimentados por meio de um funil, onde o volume da câmara é limitado por um peso flutuante, pistão, que tem a função de comprimir, no momento de sua introdução dentro da câmara, os diferentes ingredientes que venham a ocupar o volume no início da mistura. O material processado, no estado fundido é retirado manualmente desmontando a placa frontal da câmara. A Figura 2.10 ilustra as partes integrantes internas de um misturador (Rocha *et al.*, 2000; Alves, 2012; Canedo, 2013).

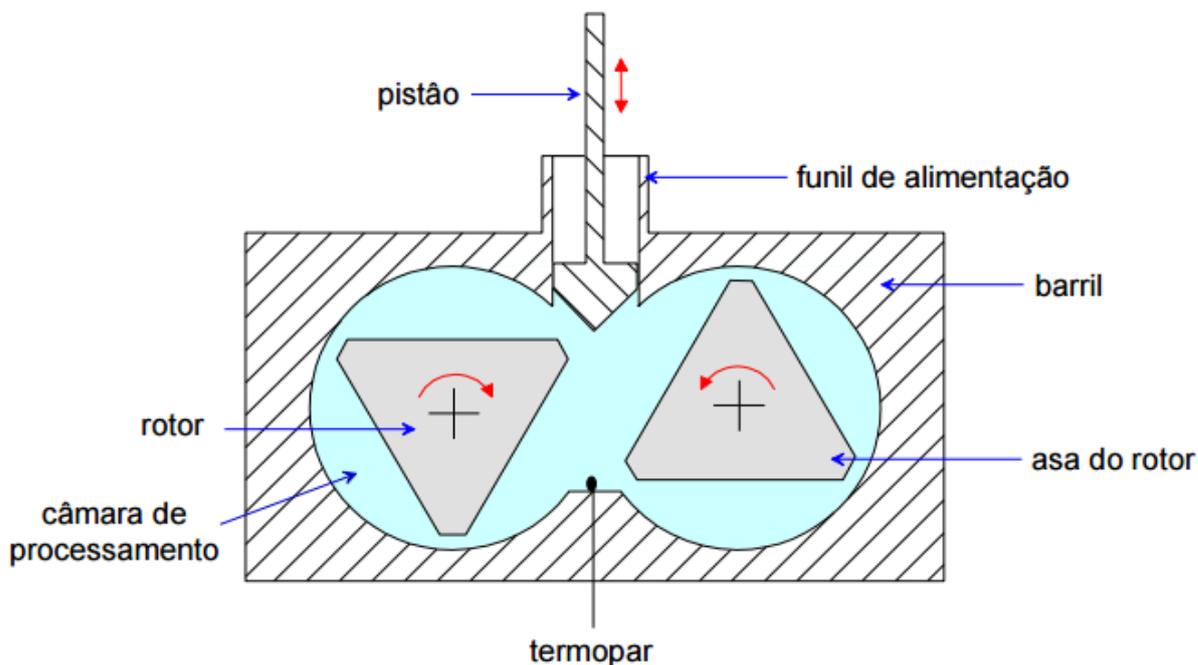


Figura 2.10: Seção transversal de um misturador interno de laboratório com rotores tipo roller. Fonte: Canedo (2017).

Os misturadores são equipamentos amplamente utilizados em laboratórios acadêmicos e industriais onde, junto com os mesmos, são fornecidos vários tipos de rotores que podem ser facilmente trocados, permitindo processar materiais com diversos requerimentos de intensidade de mistura para preparar pequenas amostras de blendas e compósitos; testar novas formulações e aditivos, etc. O seu processamento se dá de forma descontínua ou em batelada (batch). As especificações mais comuns do misturador interno de laboratório mostram que os volumes livres da câmara de processamento podem ser entre 50 e 500 cm³, as velocidades de rotação dos rotores até 250 rpm e as temperaturas até 450°C. O misturador interno de laboratório é utilizado também no estudo de borrachas e elastômeros, e em todas as indústrias que envolvem o desenvolvimento de materiais altamente viscosos: alimentícia, farmacêutica, cosmética, etc (Figura 2.11) (Canedo, 2013).



Figura 2.11: Misturador interno de laboratório Haake Rheomix, com capacidade para processar bateladas de 50 e 500 g (dependendo do modelo e tipo de rotores).

Tanto a velocidade nominal de rotação dos rotores N quanto a temperatura da parede da câmara de processamento (controlada pelo sistema de aquecimento elétrico e resfriamento pneumático ou hidráulico) T_0 , são comumente operados a valores constantes. O misturador é operado com a câmara parcialmente vazia (ou parcialmente cheia). O fator de preenchimento f é a fração do volume livre da câmara de processamento V_F ocupada pelo material. O volume ocupado fV_F está relacionado com a massa de insumos m através da densidade ρ (média, no caso de sistemas heterogêneos) do material (Duarte, 2013; Canedo, 2017):

$$m = \rho f V_F \quad (2.9)$$

O tempo e sequência em que os insumos são introduzidos na câmara de processamento podem ser considerados como uma condição de processamento adicional. Seguramente, é uma característica importante dos processos em sistemas multicomponentes, especialmente quando cargas e aditivos devem ser incorporados na matriz polimérica fundida (Canedo, 2017).

Para determinado teste, a massa é constante, porém a densidade depende da temperatura, que varia durante o processamento. Deste modo, o fator de preenchimento depende das condições em que será avaliado. São consideradas,

usualmente, duas condições: as condições da alimentação (sólidos à temperatura ambiente) e as condições terminais de processamento no estado fundido. O fator de preenchimento é escolhido para completar o trio de condições de processamento, junto com a velocidade nominal dos rotores e a temperatura da parede da câmara: N , T_0 e f . As outras duas variáveis de processamento, que são dependentes do tempo t , são fornecidas pelo software do equipamento sendo elas o torque $Z(t)$ e a temperatura do material $T(t)$. O torque está diretamente relacionado com a taxa de dissipação de energia mecânica no interior da câmara de processamento (Canedo, 2017):

$$E = 2\pi NZ \quad (2.10)$$

O gráfico de torque versus tempo para velocidade de rotação constante é equivalente ao gráfico da taxa de dissipação versus tempo. Na alimentação do equipamento no tempo $T(0)$ o material é sólido particulado (grânulos ou pó) à temperatura ambiente. O conteúdo da câmara de processamento é aquecido através das paredes do misturador e pela energia mecânica dissipada pelo atrito entre partículas, pelo atrito entre as partículas e a parede da câmara, e pela energia mecânica dissipada através da deformação plástica das partículas poliméricas, submetidas a tensões compressivas e de cisalhamento entre o rotor e a parede do misturador. Com o passar do tempo, o polímero funde (fusão da fase cristalina, nos polímeros semicristalinos, e/ou amolecimento da fase amorfa, em todos os casos) e os mecanismos de dissipação em sólidos são gradualmente substituídos pelo mecanismo de dissipação viscosa (atrito entre camadas de fluido) no material em estado fundido (Canedo, 2017).

Ainda, segundo Canedo (2017), a etapa de processamento segue uma série de estágios, como mostrado pela literatura, e a visualização destes estágios, pode ser facilmente observada pelo gráfico torque versus tempo na Figura (2.12):

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

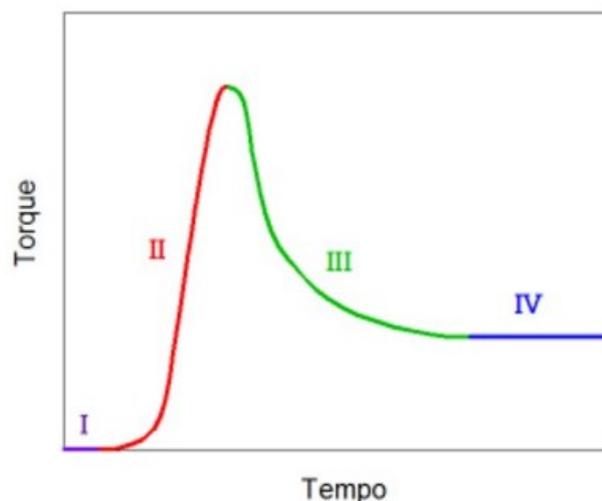


Figura 2.12: Típico gráfico torque-tempo no misturador interno de laboratório mostrando os quatro estágios de processamento de um sistema polimérico. Fonte: Canedo (2017).

2.9 Estado da arte sobre o uso de extensores de cadeia

Torres *et al.* (2001) 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, com viscosidade intrínseca 0,76 dL/g, e PET pós-consumo (PETR) proveniente de depósitos heterogêneos, onde se tem uma mistura de garrafas de várias cores, e com elevados níveis de contaminação de PVC (6000 ppm). Foram avaliados cinco tipos de extensores de cadeia: o 4,4'-Bisfenil metileno isocianato (MDI), o Fenileno bis-1,4-oxazolona, o 2,2'-Bis-oxazolona, 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 autores observaram que a modificação química do PET reciclado empregando os diisocianatos resultou em aumentos na massa molar de 30.000 a 51.000 g/mol, na viscosidade intrínseca de 0,60 a 0,84 dL/g, e alongamento na ruptura de 5 a 300%.

Villalobos *et al.* (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 poli(etileno tereftalato) (PET) – virgem, pós-consumo e precursor para re-polimerização 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. 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 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 60 rpm, a 230°C durante 18 min. A massa molar foi elevada 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 à redução na mobilidade das cadeias do PET aditivado o que resultou em menores valores de temperatura de fusão, confirmado a partir de ensaios de DSC.

Bimestre e Saron (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-*ter*-butilfenol) pentaeritritol disfosfite (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. Os resultados mostraram que o Irgafos® 126 promoveu a extensão de cadeia do PET elevando a massa molar 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, e segundo os autores isso ocorreu provavelmente devido a formação de ramificações que dificultaram a organização das cadeias e consequentemente a cristalização.

Raffa *et al.* (2012) avaliaram o efeito de quatro extensores de cadeia disponíveis comercialmente com funcionalidade e grupos reativos diferentes (epóxidos e

isocianatos) na massa molar, arquitetura molecular e viscosidade de um poli (etileno tereftalato) pós-consumo (PETR) oriundo de garrafas de bebidas (viscosidade intrínseca 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. Os autores verificaram que as alterações estruturais afetaram a viscosidade sem comprometer as propriedades mecânicas do material final, quando comparado ao PET não modificado.

Khankrua *et al.* (2014) avaliaram o efeito dos extensores de cadeia policarbodiimida (PCD) e epóxi multifuncional (ECE) - Joncryl 4368 nas propriedades térmicas e mecânicas de poli(ácido láctico)-PLA e das misturas de PLA/poliamida 6 (PA6) processados em extrusora de rosca dupla, com quatro conjuntos diferentes de perfis de temperatura. De acordo com os autores, o extensor de cadeia Joncryl, não só impediu a degradação térmica do PLA, mas também exibiu efeito positivo sobre a compatibilidade entre o PLA e a PA6 pelo melhoramento do alongamento na ruptura e resistência ao impacto quando comparado à mistura sem o referido extensor de cadeia.

Duarte *et al.* (2016) estudaram a extensão de cadeia para o processamento e o reprocessamento do PET virgem e reciclado, variando a porcentagem do Joncryl de 0,5 a 1,5% em massa, processado em um misturador interno de laboratório, operado a 265°C e com variações de velocidades dos rotores em 30, 60 e 120 rpm. Os dados encontrados para temperatura, torque e tempo confirmaram a extensão da cadeia de PET, que aumentou conforme o aumento do teor do aditivo. Para o PET virgem, apenas 0,5% de aditivo foi suficiente para "estabilizar" o polímero (isto é, manter sua massa molar) durante o processamento. Para o PET reciclado, 1,0% de aditivo foi necessário para obter o mesmo resultado. Foi observado que a menor velocidade de rotação dos rotores promoveu a extensão de cadeia com mínima degradação. O reprocessamento foi feito apenas com o PET virgem e o resultado mostrou que extensor protegeu o PET. Verificou-se que a massa molar das amostras aditivadas foi mantida depois de repetidos ciclos de reprocessamento, sem gastos adicionais com aditivos.

Tavares *et al.* (2016) estudaram a influência de extensores de cadeia sobre a massa molar e restauração das propriedades reológicas em PET virgem e PET reciclado. Os polímeros virgem e reciclado foram processados em um misturador interno de laboratório com e sem a incorporação do aditivo em diferentes porcentagens 1,5 a 3,0%. Os resultados mostraram que o aditivo extensor de cadeia de oligômeros epoxídicos multifuncional, nas concentrações e condições de processamento testadas, aumentou significativamente a massa molar de poli(tereftalato de etileno) virgem (PETV) e reciclado (pós-consumo) (PETPC). No entanto, o aditivo extensor de cadeia mostrou-se mais eficiente para aumentar a massa molar do PET reciclado em comparação com o PET virgem. Nas mesmas condições, o aumento da massa molar para a resina reciclada foi um pouco mais de 10% do que para o polímero virgem. Quando foi dobrada a quantidade do extensor de cadeia houve um aumento de 20% da massa molar. Se o objetivo é compensar a degradação do PET durante o processamento, os autores recomendam que são necessários, menos de 1% de aditivo.

Kalfoglou *et al.* (1995) fizeram uma comparação da eficácia de quatro compatibilizantes em misturas de PET/PEAD. Os compatibilizantes estudados foram um copolímero de etileno-glicidimetacrilato (E-GMA), um terpolímero de etilenoacrilato de glicidimetacrilato (E-EACR/LA), um copolímero hidrogenado de estireno-butadieno-estireno enxertado com anidrido maleico (SEBS-gMA) e um MA copolímero de etileno-metil acrilato modificado (E-MeA-g-MA). As técnicas aplicadas foram análise mecânica dinâmica, teste de tração e impacto, microscopia óptica e eletrônica, análise térmica e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. Com base nas evidências morfológicas e nos testes de tração, que se mostraram mais discriminatórios, a eficácia da compatibilidade diminuiu na sequência: E-GMA > E-EA-GMA > SEBS-g-MA > E-MeA-g-MA. Esses resultados são explicados com base nas diferentes reatividades do GMA versus a funcionalidade MA contida nesses compatibilizantes.

Ávila e Duarte (2003) buscaram desenvolver uma blenda polimérica totalmente reciclada, sem qualquer aditivo, compatibilizante ou estabilizante. Utilizaram garrafas de PET de coloração verde e o PEAD usado foi o das tampas dessas garrafas. As frações de PET e PEAD usadas foram 80/20, 70/30 e 60/40. O processamento foi feito por extrusão. Foram feitos corpos de provas por compressão a quente em forma cilíndrica com 30 mm de diâmetro e 35 mm de altura. Avaliaram-se o módulo de

Young (E), resistência máxima (σ) e tensão total (ϵ) à temperatura ambiente. Como resultados obtiveram valores de força máxima variando de 22 a 28 MPa. Ao mesmo tempo, observaram os valores mais baixos de rugosidade, enfatizaram que a adição de partículas de PEAD em uma solução de PET reduziu a rigidez efetiva da mistura. No entanto, notaram que a fase PEAD contribuiu significativamente para operações em usinagem, pois diminuiu a rugosidade da superfície, permitindo uma condição coesa mais alta entre o PET e o PEAD, desde que todas as condições operacionais fossem mantidas fixas. Determinaram possíveis usos desse material: pequenos mecanismos para engrenagens, laminados para pisos de casas e escolas, como um substituto para azulejos e pequenos eletrodomésticos, pois a relação custo/benefício parece muito atraente, especialmente quando comparada a madeira.

CAPITULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

O polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U (Figura 3.1) foi fornecido pela empresa Braskem. De acordo com a ficha técnica, este material possui densidade de $0,957 \text{ g/cm}^3$ (Braskem, 2017). O teste de DSC revelou que o PEAD utilizado neste trabalho funde entre 105 e 140°C , com uma temperatura pico de 134°C (Lima, 2017).



Figura 3.1: Polietileno utilizado na pesquisa.

O poli(tereftalato de etileno) virgem (PETV) (Figura 3.2) Cleartuf Turbo foi fornecido pela M&G Poliéster. De acordo com informações fornecidas pelo fabricante, este material tem viscosidade intrínseca de $0,8 \text{ dL/g}$, densidade de $1,39 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 246°C (M&G, 2013). O PET reciclado pós-consumo (PETR) (Figura 3.3) utilizado neste estudo foi proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolores do estado da Paraíba e foi fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de flakes.



Figura 3.2: PET virgem.



Figura 3.3: PET reciclado em forma de flakes.

O polietileno exertado com anidrido maleico (PE-g-MA) (Figura 3.4) foi fornecido pela Chemtura, de nome comercial Polybond 3009, e foi utilizado como compatibilizante das misturas PETV/PEAD e PETR/PEAD. De acordo com a ficha técnica do produto, o PE-g-MA utilizado tem um teor de anidrido maleico de 1% com densidade $0,95 \text{ g/cm}^3$ e temperatura de fusão de 127°C (Addivant, 2013). Foi utilizado 10% em cada composição, porque segundo a literatura essa quantidade foi o suficiente para comprovar a eficácia do compatibilizante (Lima, 2017).



Figura 3.4: PE-g-MA utilizado no trabalho.

O aditivo epoxídico multifuncional Polyad PR 002 (blenda de Joncryl 4368 e Joncryl 4370) (Figura 3.5) foi fornecido pela BASF na forma de grânulos, tendo sido empregado como extensor de cadeia para o PET. Neste trabalho este aditivo é chamado simplesmente “joncryl”. Com massa molar média ponderal de 6800 g/mol, o aditivo contém 4 a 10 unidades de grupos epóxi por molécula (Frenz *et al.*, 2008; Al-Itry *et al.*, 2012; Al-Itry *et al.*, 2014). Para as composições aditivadas e aditivadas e compatibilizadas foi usado 1% do aditivo, quantidade suficiente para promover a recuperação do PET segundo dados da literatura (Tavares *et al.*, 2016).



Figura 3.5: Aditivo joncryl.

3.2 Metodologia

3.2.1 Processamento das blendas

O PETV e PETR foram secos em estufa antes do processamento a 130°C por 6 horas. O PEAD, o compatibilizante e o aditivo extensor de cadeia foram usados como recebidos. As amostras foram processadas em um misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores de alta intensidade tipo *roller* operado à velocidade nominal (N) de 60 rpm por um tempo de processamento (t_p) de 15 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante (T_0) de 265°C.

Os componentes puros (PETV, PETR e PEAD) foram submetidos ao mesmo processamento que as blendas e os resultados analisados com a mesma metodologia, para efeitos comparativos.

O PET (virgem e reciclado) foi misturado com 1 phr do aditivo joncryl utilizando o mesmo processamento, também, para efeitos comparativos; as amostras foram codificadas como PETVJ e PETRJ. O PEAD não foi aditivado, já que o aditivo atua especificamente em poliésteres (com resíduos terminais carbonila) e se espera que seja inerte com poliolefinas.

As seguintes blendas foram preparadas:

- a) Blendas “prístinas” (sem aditivar nem compatibilizar) PETV/PEAD e PETR/PEAD nas proporções 1:3, 1:1, 3:1 em massa. Codificadas BLV x/y ou BLR x/y , onde $x = 25, 50$ ou 75 é a percentagem de PET na blenda e $y = 75, 50$ ou 25 é a percentagem de PEAD.
- b) Blendas aditivadas (com 1 phr de joncryl) PETV/PEAD e PETR/PEAD nas proporções 1:3, 1:1, 3:1 em massa. Codificadas BLVJ x/y ou BLRJ x/y , onde $x = 25, 50$ ou 75 é a percentagem de PET na blenda e $y = 75, 50$ ou 25 é a percentagem de PEAD.
- c) Blendas compatibilizadas (com 10% PE-g-MA) PETV/PEAD e PETR/PEAD nas proporções 1:3, 1:1, 3:1 em massa. Codificadas BLVM x/y ou BLRM x/y , onde $x = 20, 45$ ou 70 é a percentagem de PET na blenda e $y = 70, 45$ ou 20 é a percentagem de PEAD.
- d) Blendas aditivadas e compatibilizadas (com 1 phr de joncryl e 10% PE-g-MA) PETV/PEAD e PETR/PEAD nas proporções 1:3, 1:1, 3:1 em massa. Codificadas

BLVMJ x/y ou BLRMJ x/y , onde $x = 20, 45$ ou 70 é a percentagem de PET na blenda e $y = 70, 45$ ou 20 é a percentagem de PEAD.

Ocasionalmente as blendas são codificadas com um único numeral; nesse caso trata-se sempre da percentagem de PET.

Os testes de processamento dos polímeros puros e das blendas sem compatibilizar e sem aditivar foram conduzidos em triplicada para estudar a reprodutibilidade dos resultados. Todas as fórmulas e cálculos para o processamento se encontram detalhadas em Canedo (2017).

A massa da batelada m foi estimada a partir da expressão:

$$m = \rho_0 f_0 V_F \quad (3.1)$$

onde ρ_0 é a densidade da composição à temperatura ambiente, $f_0 = 0,70$ é o fator de preenchimento nessas condições e $V_F = 310 \text{ cm}^3$ é o volume livre da câmara de processamento da combinação misturador/rotores utilizada.

A densidade ρ_0 foi calculada levando em consideração a aditividade dos volumes específicos, como segue:

$$\frac{1}{\rho_0} = \frac{w_1}{\rho_1} + \frac{w_2}{\rho_2} \quad (3.2)$$

onde w_1 é a fração mássica de PET (PETV ou PETR) e $\rho_1 = 1,39 \text{ g/cm}^3$, sua densidade a temperatura ambiente, e w_2 é a fração mássica de PEAD e $\rho_2 = 0,95 \text{ g/cm}^3$, sua densidade (aproximada) a temperatura ambiente. A presença do aditivo extensor de cadeia nas amostras aditivadas foi desconsiderada no cálculo das densidades.

A massa de cada insumo m_i foi avaliada considerando a fração mássica do insumo w_i na composição, como segue:

$$m_i = w_i m \quad (3.3)$$

O fator de preenchimento na temperatura de processamento f_P foi estimado considerando:

$$f_P \rho_P = f_0 \rho_0 \quad (3.4)$$

onde ρ_p é a densidade da composição no estado fundido à temperatura $T_0 = 265^\circ\text{C}$. A densidade foi avaliada com a Eq.(3.2) a partir das densidades dos insumos a essa temperatura, tomados da referência padrão (Zoller e Walsh, 1995): $\rho_1 = 1,20 \text{ g/cm}^3$ (PET) e $\rho_2 = 0,71 \text{ g/cm}^3$ (PEAD). Valores de f_p entre 0,82 e 0,88 foram obtidos através da Eq. 3.4.

3.2.2 Caracterização reológica

A metodologia utilizada na caracterização por reometria de torque descrita nesta seção está baseada nos modelos desenvolvidos por Canedo e Alves (2015) e Alves *et al.* (2016), os quais foram aplicados para o estudo de polímeros aditivados, blendas e compósitos de matriz polimérica (Costa *et al.*, 2015; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017; Falcão *et al.*, 2017; Reul *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2018).

O misturador interno de laboratório utilizado registra a temperatura no interior da câmara de processamento T ($^\circ\text{C}$) e o torque total Z (Nm) como funções do tempo t (min), a razão de 5 pontos por segundo. A análise de $T(t)$ e $Z(t)$ durante o último estágio de processamento – o processamento do fundido – permite estimar as características reológicas (dependência da viscosidade com a temperatura e a taxa de cisalhamento) do material processado e avaliar a taxa de degradação incipiente durante o processamento.

As massas assim calculadas são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Testes $N = 60$ rpm, $T_0 = 265^\circ\text{C}$, $f_0 = 0,70$, $t_P = 15$ min.

ID	Código	Massa (g)						Obs.
		Total	PETV	PET%	PEAD	Joncryl	PE-g-MA	
1	PETV	301	301	-	-	-	-	Triplicata
2	PETR	301	-	301	-	-	-	Triplicata
3	PETVJ	301	301	-	-	3	-	Triplicata
4	PETRJ	301	-	301	-	3	-	-
5	PEAD	207	-	-	207	-	-	-
6	BLV 25/75	242	61	-	181	-	-	Triplicata
7	BLR 25/75	242	-	61	181	-	-	Triplicata
8	BLV 50/50	242	121	-	121	-	-	Triplicata
9	BLR 50/50	242	-	121	121	-	-	Triplicata
10	BLV 75/25	242	181	-	61	-	-	Triplicata
11	BLR 75/25	242	-	181	61	-	-	Triplicata
12	BLVJ 25/75	245	61	-	181	3	-	-
13	BLRJ 25/75	245	-	61	181	3	-	-
14	BLVJ 50/50	245	121	-	121	3	-	-
15	BLRJ 50/50	245	-	121	121	3	-	-
16	BLVJ 75/25	245	182	-	61	3	-	-
17	BLRJ 75/25	245	-	182	61	3	-	-
18	BLVM 20/70	266	53	-	187	-	26	-
19	BLRM 20/70	266	-	53	187	-	26	-
20	BLVM 45/45	264	119	-	119	-	26	-
21	BLRM 45/45	264	-	119	119	-	26	-
22	BLVM 70/20	266	187	-	53	-	26	-
23	BLRM 70/20	266	-	187	53	-	26	-
24	BLVMJ 20/70	269	53	-	187	3	26	-
25	BLRMJ 20/70	269	-	53	187	3	26	-
26	BLVMJ 45/45	267	119	-	119	3	26	-
27	BLRMJ 45/45	267	-	119	119	3	26	-
28	BLVMJ 70/20	267	185	-	53	3	26	-
29	BLRMJ 70/20	267	-	185	53	3	26	-

3.2.2.1 Torque e viscosidade em função da temperatura

Durante o processamento de sistemas poliméricos (polímeros puros, blendas e compósitos de matriz polimérica) no misturador interno de laboratório, durante o estágio terminal (processamento do polímero fundido), o torque Z é proporcional à viscosidade do fundido η , dada por:

$$Z = k_1 \eta \quad (3.5)$$

que depende exponencialmente da temperatura T no interior da câmara de processamento, como segue:

$$\eta = k_2 \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (3.6)$$

onde T^* é uma temperatura de referência (arbitrária) e β é o coeficiente de temperatura da viscosidade (Canedo, 2017). Portanto:

$$Z = k \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (3.7)$$

ou

$$\ln Z = \ln k - \beta(T - T^*) \quad (3.8)$$

sendo $k = k_1 k_2$ é constante para testes realizados com a mesma composição, na mesma combinação de misturador/rotores, com o mesmo fator de preenchimento e a mesma velocidade de rotação. Nessas condições, o coeficiente β pode ser obtido pela regressão linear de $\ln \bar{Z}$ versus $\bar{T} - T^*$, onde \bar{Z} e \bar{T} são os valores médios de $Z = Z(t)$ e $T = T(t)$ num pequeno intervalo de tempo.

Amostras de PEAD, PETV e da blenda PETV/PEAD 1:1 em massa foram processadas no misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo *roller* operado à velocidade nominal de 60 rpm por 10 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante de 170, 190 e 210°C (PEAD) e 265, 280 e 295°C (PET, blenda). O fator de preenchimento, avaliado à temperatura ambiente foi de 70%. As massas das amostras se encontram na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Testes para avaliar o coeficiente β de temperatura da viscosidade.

ID	Código	Massa (g)			N (rpm)	T_0 (°C)
		Total	PEAD	PETV		
30	PEAD	207	207	-	60	170
31	PEAD	207	207	-	60	190
32	PEAD	207	207	-	60	210
33	PETV	301	-	301	60	265
34	PETV	301	-	301	60	280
35	PETV	301	-	301	60	295
36	BLV 50/50	242	121	121	60	265
37	BLV 50/50	240	120	120	60	280
38	BLV 50/50	242	121	121	60	295

BLV50/50: Blenda contendo 50% de PET virgem e 50% de PEAD.

3.2.2.2 Torque em função da taxa de deformação

No processamento de polímeros fundidos no misturador interno, o escoamento do líquido é predominantemente de cisalhamento. A taxa de deformação pode ser identificada em primeira aproximação com a taxa de cisalhamento, que depende da velocidade de rotação dos rotores N e da geometria do equipamento. Pode-se provar, para um fluido cujas características reológicas podem ser representadas pela lei da potência (Canedo, 2017), que o torque será dado por:

$$Z = k_3 N^n \exp\{-\beta(T - T^*)\} \quad (3.9)$$

onde n é o índice de pseudoplasticidade (ou índice da lei da potência) e k_3 é constante para testes realizados com a mesma composição, na mesma combinação de misturador/rotores e com o mesmo fator de preenchimento.

O efeito da temperatura pode ser eliminado definindo o torque ajustado Z^* à temperatura de referência T^* , como segue:

$$Z^* = Z \exp\{+\beta(T - T^*)\} \quad (3.11)$$

Em termos do torque ajustado, a Eq.(3.10) assume a forma:

$$Z^* = k_3 N^n \quad (3.11)$$

ou ainda

$$\ln Z^* = \ln k_3 + n \ln N \quad (3.12)$$

Nessas condições, o índice n pode ser obtido pela regressão linear da curva $\ln \bar{Z}^*$ versus $\ln N$, com o valor médio de $Z^* = Z^*(t)$ num pequeno intervalo de tempo.

Amostras de PEAD, PETV e da blenda PETV/PEAD 1:1 em massa foram processadas no misturador interno de laboratório Haake Rheomix 3000 com rotores tipo *roller* operado à velocidade nominal de 30, 60 e 120 rpm por 10 minutos, com a parede da câmara de processamento mantida à temperatura constante de 190°C (PEAD) e 280°C (PET, blenda). O fator de preenchimento, avaliado à temperatura ambiente foi de 70%. As massas das amostras se encontram na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Dados dos testes realizados para avaliar o índice pseudoplasticidade n .

ID	Código	Massa (g)			N (rpm)	T_0 (°C)
		Total	PEAD	PETV		
39	PEAD	207	207	-	30	190
40	PEAD	207	207	-	60	190
41	PEAD	207	207	-	120	190
42	PETV	301	-	301	30	280
43	PETV	301	-	301	60	280
44	PETV	301	-	301	120	280
45	BLV 50/50	240	120	120	30	280
46	BLV 50/50	240	120	120	60	280
47	BLV 50/50	240	120	120	120	280

BLV50/50: Blenda contendo 50% de PET virgem e 50% de PEAD.

3.2.2.3 Degradação e recuperação durante o processamento

As expressões anteriores assumem resinas poliméricas estáveis, isto é, cujas massas molares não variam durante o processamento. Porém, a maioria dos polímeros degrada gradualmente durante o processamento a temperaturas moderadamente elevadas, resultando na queda de sua massa molar média. Aditivos extensores de cadeia – com é o caso do Joncryl utilizado neste trabalho – retardam ou ainda reverterem à diminuição da massa molar média, podendo resultar no ganho de massa molar durante o processamento (Canedo, 2017).

Verifica-se que, para um fluido cujas características reológicas podem ser representadas pela lei da potência, a “constante” k da Equação (3.7) é uma função da massa molar média ponderal M_w (Canedo, 2017); Assim pode-se escrever:

$$k \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (3.13)$$

Levando em consideração a definição de torque ajustado, Eq.(3.11), obtém-se:

$$Z^* \approx k' M_w^{2,5+n} \quad (3.14)$$

Conseqüentemente, a taxa de variação relativa do torque ajustado terminal, será dada por:

$$R_Z = \frac{1}{Z^*} \frac{dZ^*}{dt} \quad (3.15)$$

que é uma medida da taxa de degradação ($R_Z < 1$) ou extensão de cadeia ($R_Z > 1$). O valor $100 R_Z$ é o % de variação de torque ajustado por unidade de tempo nas condições de processamento terminal.

O parâmetro R_Z será avaliado para todos os testes descritos nas Tabelas 3.1, 3.2 e 3.3 utilizando o parâmetro β já estimado, para avaliar o torque ajustado $Z^*(t)$ em um pequeno intervalo de tempo. Com esses valores avalia-se a média de Z^* e – pela regressão linear de Z^* versus o tempo t – a derivada dZ^*/dt .

Conhecendo o índice de pseudoplasticidade n é possível estimar a taxa de variação da massa molar média ponderal, como segue:

$$R_M = \frac{1}{M_w} \frac{dM_w}{dt} = \frac{1}{2,5+n} R_Z \quad (3.16)$$

3.3 Calorimetria exploratória diferencial

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em um instrumento Mettler Toledo DSC-1 utilizando cadinho de alumínio padrão com volume de 40 μ L, que depois de preenchido com a amostra foi fechado e perfurado. O ensaio ocorreu sob atmosfera de nitrogênio de fluxo aproximadamente de 50 mL/min e com amostras de massa 5 a 7 mg. Para as amostras de PET e das blendas, um programa térmico em três estágios foi implementado: aquecimento de 20 a 280°C, resfriamento até 20°C e reaquecimento até 280°C. Para as amostras de PEAD, um programa térmico semelhante foi escolhido, mas com a temperatura máxima de aquecimento e reaquecimento de 200°C. A razão de aquecimento/resfriamento foi mantida em 10°C/min. Os testes foram conduzidos com um fluxo de nitrogênio de 50 mL/min.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

A temperatura e taxa de mudança de fase e a cristalinidade exibida durante a fusão e cristalização não isotérmica, a partir do fundido, foram determinadas com auxílio de software desenvolvido no Grupo de Pesquisa (programa INTEGRAL). A metodologia de análise de dados empregada é discutida em detalhe em Canedo *et al.* (2016), e foi amplamente testada (Wellen e Canedo, 2014; Wellen e Canedo, 2015; Wellen *et al.*, 2015; Sousa *et al.*, 2016; Lima Jr *et al.*, 2016; Wellen e Canedo, 2016; Ries *et al.*, 2016; Vitorino *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2017; Jaques *et al.*, 2017; Jaques *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2018; Reul *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2018, Arruda *et al.*, 2018).

A partir do gráfico de J versus t determina-se visualmente o tempo inicial (t_1) e final (t_2) do evento nos pontos em que a curva de fluxo de energia se separa das linhas de base, antes e depois do evento. A conversão x (fração cristalizada ou fundida em relação ao total) é avaliada como função do tempo pela área entre a curva (J) e uma linha de base virtual (J_0), definida como a reta entre os pontos inicial e final. Assim, pode-se escrever (Wellen e Canedo, 2016):

$$x(t) = \frac{1}{E_0} \int_{t_1}^t |J(t') - J_0(t')| dt' \quad (3.17)$$

onde:

$$E_0 = \int_{t_1}^{t_2} |J(t) - J_0(t)| dt \quad (3.18)$$

O parâmetro E_0 – a área entre o pico J e a linha de base J_0 – é a energia total transferida durante o evento (exotérmico de cristalização ou endotérmico de fusão). A taxa de mudança de fase c é estimada a partir da Eq.(3.19), como segue:

$$c(t) = \frac{dx}{dt} = \frac{|J(t) - J_0(t)|}{E_0} \quad (3.19)$$

Nos estágios não isotérmicos, em que taxa de aquecimento $\phi = |dT/dt|$ é constante, a temperatura T é uma função linear do tempo t ; Como segue:

$$T = T_1 \pm \phi\tau \quad (3.20)$$

onde $\tau = t - t_1$, sendo t_1 o tempo desde o início do evento e T_1 , a temperatura no início do evento.

Gráficos em termos do tempo e da temperatura diferem somente em um fator de escala.

Os cálculos foram conduzidos utilizando software customizado (INTEGRAL). A partir das variáveis $x(T)$ e $c(T)$, diferentes valores médios e extremos da temperatura e da taxa foram derivados e avaliados. O calor latente de cristalização/fusão por unidade de massa do polímero cristalizável é avaliado como segue:

$$\Delta H = \frac{E_0}{w_p m_S} \quad (3.21)$$

onde m_S é a massa de amostra e w_p é a fração mássica do polímero em questão. A mudança de cristalinidade durante o evento é estimada por:

$$\Delta X = \frac{\Delta H}{\Delta H_m^0} \quad (3.22)$$

onde ΔH_m^0 é o calor latente de fusão do polímero 100% cristalino. Valores de 293 J/g e 145 J/g para o PEAD e o PET, respectivamente, são citados na literatura (Madelkern, 2007; Krevelen, 2009). Neste trabalho, admitiu-se que o PEAD e o compatibilizante cristalizam e fundem à mesma temperatura, e que o calor latente limite dos mesmos são iguais; portanto, nas blendas compatibilizadas, a fração mássica w_P na Eq.(3.21) foi considerada a soma das frações de PEAD e PE-g-MA.

3.4 Termogravimetria

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um instrumento Shimadzu DTG-60H, utilizando cadinho de alumina sob atmosfera de nitrogênio, com massa de amostra entre 10 e 12 mg. As amostras foram aquecidas a uma taxa $\phi = 10^\circ\text{C}/\text{min}$ de 30°C até 700°C sob atmosfera inerte (100 mL/min de gás nitrogênio). Amostras de todas as blendas PET/PEAD e dos componentes PEAD, PETV e PETR, assim como do compatibilizante (PE-g-MA) e do aditivo (Joncryl) foram testadas. O software do instrumento fornece a massa da amostra m (mg) e a taxa de variação da massa dm/dt (mg/s) como função da temperatura da amostra T ($^\circ\text{C}$) a razão de 3 pontos por segundo.

As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Materiais, da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

Os resultados experimentais foram analisados manualmente a partir do gráfico de massa relativa $m^* = 100m/m_0$ (%) versus T . Os estágios de perda de massa foram identificados e as massas m^*_1 e m^*_2 e temperaturas T_1 e T_2 , iniciais e finais de cada estágio, foram determinadas extrapolando as tangentes à curva $m^*(T)$. A perda de massa Δm , a temperatura média $T_{1/2}$ e a taxa de perda de massa R , são dadas como segue:

$$\Delta m = m_1^* - m_2^* \quad (3.31)$$

$$T_{1/2} = \frac{1}{2}(T_1 + T_2) \quad (3.32)$$

$$R = \frac{\phi \Delta m}{T_2 - T_1} \quad (3.33)$$

as quais foram estimadas para cada estágio.

CAPITULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação dos polímeros puros e blendas: Efeito da composição química

4.1.1 Blendas não aditivadas

A fim de verificar alguma alteração significativa referente à processabilidade do material, estabilidade térmica e comportamento reológico, as curvas de torque e temperatura versus tempo e suas ampliações do intervalo de processamento entre 0 – 15 min estão apresentadas nas Figuras 4.1.

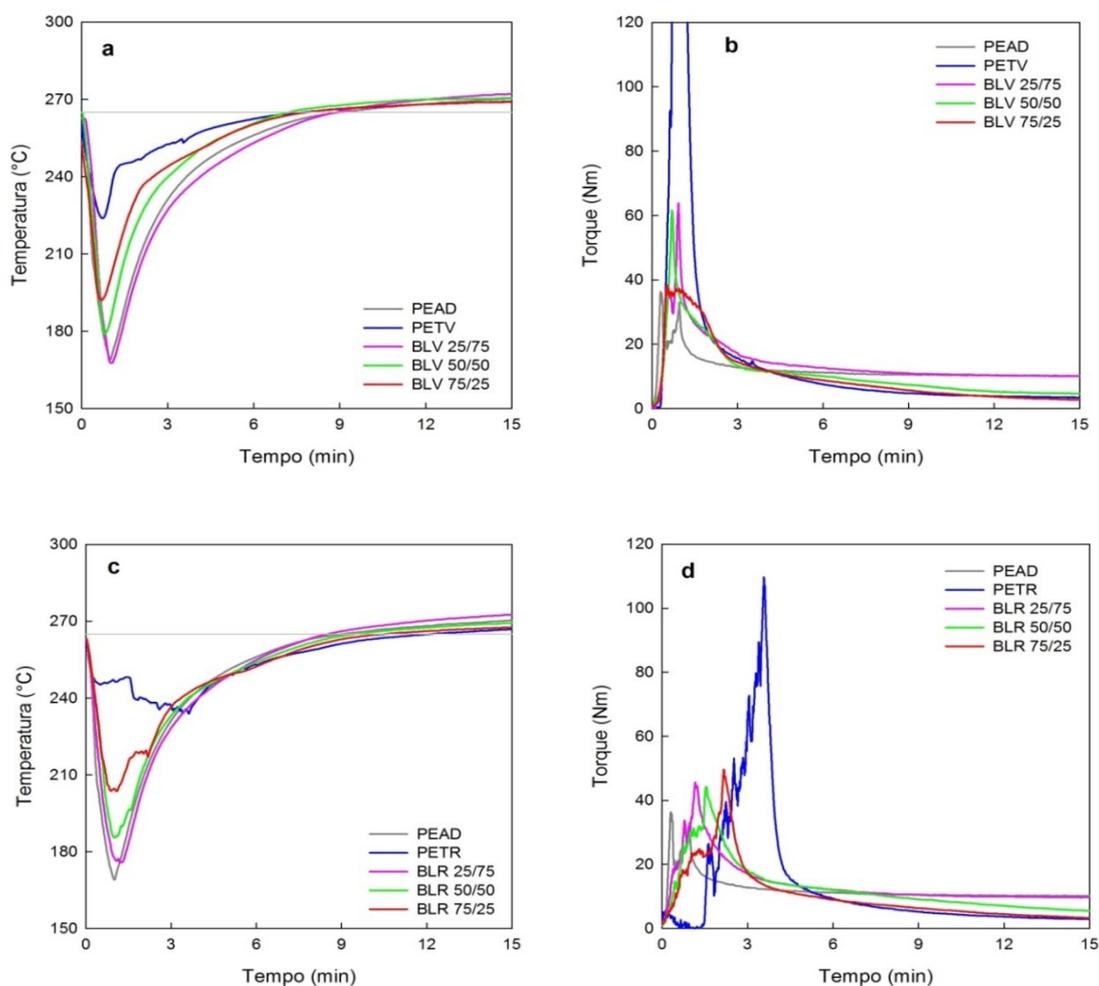


Figura 4.1: Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para os polímeros puros e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) a 265°C e 60 rpm durante 15 min.

Observou-se que no início da curva de processamento (Figura 4.1 (b, d)), quando ocorre a alimentação do material sólido na câmara, PETV, PETR, PEAD e as blendas, tiveram um aumento rápido do torque, presença de picos intensos, atribuído à dissipação dos sólidos particulados durante o aquecimento dos insumos: atrito partícula-partícula e partícula-paredes da câmara, deformação plástica irreversível das partículas deformáveis submetidas a tensões compressivas e cisalhantes, além disso a energia mecânica dissipada foi transformada em energia interna, resultando no aquecimento do material, até atingir o ponto de fusão. Esse comportamento foi semelhante aos apresentados na literatura (Alves *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2015; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017; Falcão *et al.*, 2017; Reul *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2018).

A fusão do PETV, PEAD e das blendas com o PETV ocorreram em aproximadamente 3 min de processamento ocasionando uma queda do torque, o tempo de fusão para o PETR e suas blendas foi de 6 min, provavelmente devido o maior volume (menor densidade aparente) dos flakes do PETR, que dificultou o preenchimento da câmara de processamento. Comportamentos semelhantes foram encontrados por Tavares *et al.*, (2016).

Após a total fusão dos materiais, ao longo do tempo, à medida que o material se fundiu, os mecanismos de dissipação de energia mecânica nos sólidos particulados foram substituídos pela dissipação viscosa no fundido que de acordo com a literatura o torque se tornou diretamente proporcional à viscosidade do fundido e variou significativamente com a composição (Canedo e Alves, 2015). A temperatura e o torque não atingiram um platô (estado estacionário) durante o tempo de processamento. Nos últimos 3 min de processamento, a temperatura (em torno de 268 a 270°C) foi praticamente independente da composição.

A Tabela 4.1 apresenta os dados de temperatura e torque médios dos polímeros puros e das blendas de PET/PEAD no intervalo de 12 a 15 min de processamento. Os resultados mostraram que o torque variou significativamente com a composição, sendo quase o triplo para o PEAD (10 Nm) do que para o PET (3,5 Nm), no entanto, esse valor para o PEAD foi baixo se comparado ao encontrado na literatura para esse polímero, provavelmente devido ao alto valor da temperatura de processamento nesse trabalho (Euzébio *et al.*, 2016; Lima *et al.*, 2017).

Tabela 4.1: Temperatura e torque médios dos polímeros puros e das blendas PET/PEAD no intervalo de 12 a 15 min de processamento.

ID	Código	\bar{T} (°C)		\bar{Z} (Nm)	
		Virgem	Reciclado	Virgem	Reciclado
5	PEAD	269,3 ± 0,6	-----	10,2 ± 0,1	-----
1/2	PETV/PETR	268,7 ± 0,3	265,9 ± 0,6	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2
6/7	BLV25/BLR25	271,1 ± 0,7	271,5 ± 0,7	10,2 ± 0,1	9,8 ± 0,1
8/9	BLV50/BLR50	270,2 ± 0,2	268,5 ± 0,5	4,9 ± 0,2	6,2 ± 0,5
10/11	BLV75/BLR75	268,7 ± 0,2	266,9 ± 0,4	3,1 ± 0,3	3,8 ± 0,3

O valor do torque para o PETV foi semelhante ao encontrado na literatura para essas condições de processamento (Duarte, 2013; Tavares, 2015). O torque para blenda com 75% PEAD foi praticamente igual à do PEAD puro e o torque para blenda com 75% PET foi praticamente igual à do PET puro, atingindo um valor intermédio (5,5 Nm) para a blenda com 50% de cada componente. Não se observaram diferenças significativas para variação de temperatura entre as blendas com PETV e PETR.

4.1.2 Blendas aditivadas

Na Tabela 4.2 são apresentados os resultados de temperatura média do processamento e torque médio para PET e as blendas aditivadas no intervalo terminal, nos últimos 3 min do processamento.

Tabela 4.2: Temperatura e torque médios do PET e das blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr de joncryl no intervalo de 12 a 15 min de processamento.

ID	Sistema	\bar{T} (°C)		\bar{Z} (Nm)	
		Virgem	Reciclado	Virgem	Reciclado
1/2	PETV/PETR	268,7 ± 0,3	265,9 ± 0,6	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2
3/4	PETVJ/PETRJ	272,6 ± 0,1	284,2 ± 0,2	10,8 ± 0,5	33,1 ± 2,8
12/13	BLVJ25/BLRJ25	273,1 ± 0,7	271,9 ± 0,8	14,6 ± 0,1	13,9 ± 0,2
14/15	BLVJ50/BLRJ50	273,1 ± 0,6	271,1 ± 0,7	14,2 ± 0,2	13,8 ± 0,4
16/17	BLVJ75/BLRJ75	275,8 ± 0,1	271,9 ± 0,3	17,3 ± 0,7	13,8 ± 0,7

Ficou evidenciado na Tabela 4.2 que, a incorporação do joncryl promoveu um aumento do torque de todas as blendas de acordo com o aumento na quantidade de

PET contida na mistura, esse fato pode ter ocorrido devido a maior interação do aditivo com os grupos terminais do PET como apresentado na literatura (Meer, 2012; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016). Observou-se que o joncryl ajudou mais significativamente no aumento do torque do PET puro, tanto para o virgem quanto para o reciclado, no entanto, o que mais aumentou o torque foi o PET reciclado. Esses dados corroboram com os resultados obtidos por Duarte *et al.* (2013) e Tavares *et al.*, (2016). O joncryl não afetou a temperatura do processamento das blendas, no entanto, houve um aumento na temperatura de processamento final de 18,3°C para o PETR, esse dado se assemelha ao encontrado por Duarte *et al.* (2016) e Tavares *et al.* (2016).

A Figura 4.2 mostra os resultados para PET e as blendas aditivadas com 1% de joncryl.

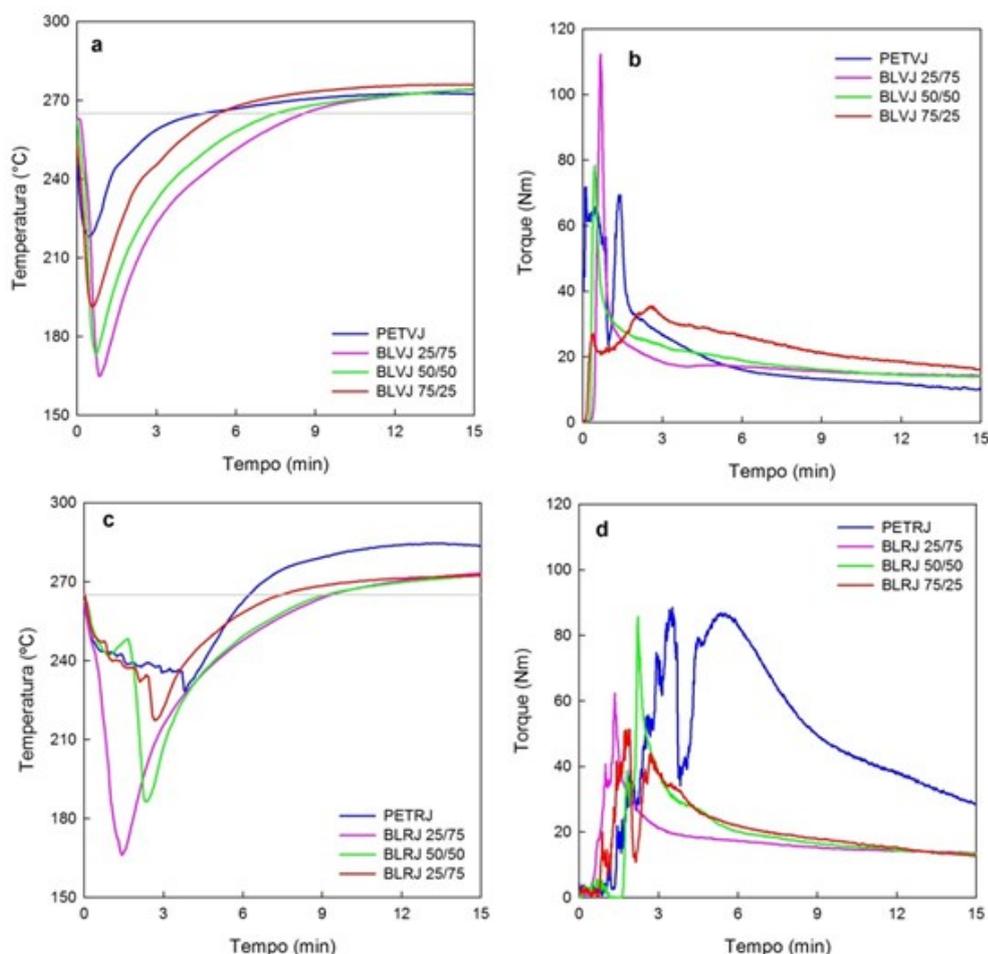


Figura 4.2: Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) aditivadas com 1 phr de extensor de cadeia Joncryl, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.

O comportamento das curvas se apresentaram semelhantes aos descritos na literatura para o processamento de polímeros (Alves *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2015;

Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017; Falcão *et al.*, 2017; Reul *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2018). Na Figura 4.2 (c) ficou evidenciado o valor do aumento da temperatura de processamento do PETRJ mostrado através da linha azul.

4.1.3 Blendas compatibilizadas

A Figura 4.3 apresenta os resultados para PET puro e para as blendas compatibilizadas com 10% de o PE-g-MA, nas mesmas condições (processamento a 60 rpm e 265°C). O comportamento das curvas encontradas foi semelhante aos reprtados para o processamento de polímeros discutidos na literatura (Alves *et al.*, 2016; Costa *et al.*, 2015; Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016; Almeida *et al.*, 2016; Marinho *et al.*, 2017; Lima *et al.*, 2017; Falcão *et al.*, 2017; Reul *et al.*, 2018; Lima *et al.*, 2018; Sousa *et al.*, 2018).

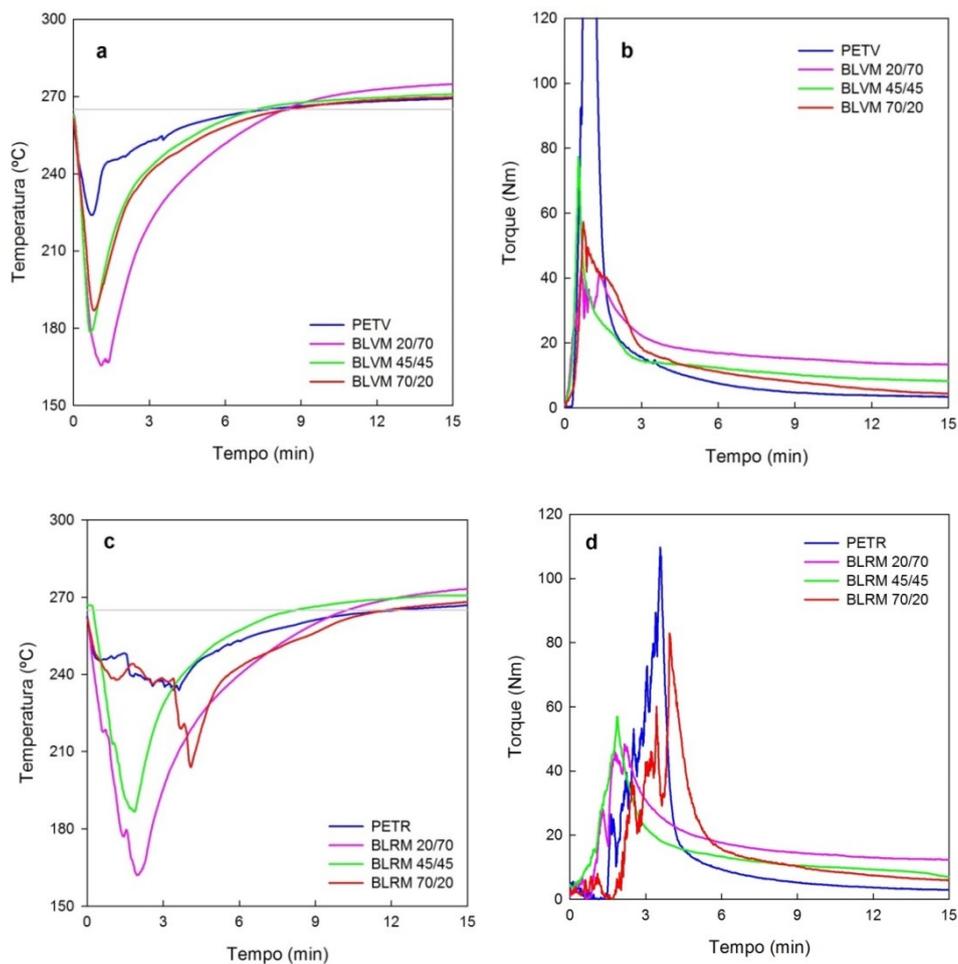


Figura 4.3: Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blendas contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) compatibilizadas com 10% de PE-g-MA, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.

Na Tabela 4.3 são apresentados os dados de temperatura média do processamento e torque médio para PET e para as blendas compatibilizadas no intervalo de tempo de 12 a 15 min.

Tabela 4.3: Temperatura e torque médios das blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% de PE-g-MA no intervalo de 12 a 15 min de processamento.

ID	Sistema	\bar{T} (°C)		\bar{Z} (Nm)	
		Virgem	Reciclado	Virgem	Reciclado
5	PEAD	269,3 ± 0,6	-----	10,2 ± 0,1	-----
1/2	PETV/PETR	268,7 ± 0,3	265,9 ± 0,6	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2
18/19	BLVM25/BLRM25	273,9 ± 0,6	271,6 ± 1,1	13,5 ± 0,1	12,6 ± 0,2
20/21	BLVM50/BLRM50	270,2 ± 0,4	270,3 ± 0,4	8,6 ± 0,2	8,4 ± 0,7
22/23	BLVM75/BLRM75	269,3 ± 0,3	266,8 ± 0,8	5,0 ± 0,4	6,6 ± 0,4

Notou-se um pequeno aumento de 5,3°C na temperatura nos estágios finais do processamento para a blenda contendo 25% de PETV e 5,7°C para PETR. Os torques para as blendas contendo PET virgem e reciclado apresentaram comportamento semelhante após a compatibilização. Observou-se que quanto maior a quantidade de PEAD na mistura maior o valor do torque, confirmando que o PE-g-MA tem maior afinidade com o PEAD como mostrado na literatura (Lima, 2017).

4.1.4 Blendas compatibilizadas e aditivadas

A Tabela 4.4 mostra os dados de temperatura e do torque médio terminais para as blendas aditivadas e compatibilizadas ao mesmo tempo.

Tabela 4.4: Temperatura e torque médios das blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de joncryl no intervalo de 12 a 15 min de processamento.

ID	Sistema	\bar{T} (°C)		\bar{Z} (Nm)	
		Virgem	Reciclado	Virgem	Reciclado
5	PEAD	269,3 ± 0,6	-----	10,2 ± 0,1	-----
1/2	PETV/PETR	268,7 ± 0,3	265,9 ± 0,6	3,6 ± 0,1	3,2 ± 0,2
24/25	BLVMJ25/BLRMJ25	276,1 ± 0,7	276,4 ± 0,7	19,2 ± 0,2	20,7 ± 0,2
26/27	BLVMJ50/BLRMJ50	275,6 ± 0,4	273,2 ± 0,7	15,0 ± 0,3	13,0 ± 0,4
28/29	BLVMJ75/BLRMJ75	273,9 ± 0,6	279,5 ± 0,4	13,6 ± 0,9	27,9 ± 1,5

Notou-se um aumento na temperatura de processamento para todas blends contendo o PETV de aproximadamente 6,5°C e 10,5°C para PETR, esses resultados se assemelharam aos encontrados por Duarte *et al.* (2016) e Tavares *et al.* (2016).

Observou-se o aumento do torque terminal de todas as blends, especialmente para as blends de PET reciclado, provavelmente devido ao maior número de cadeias restauradas pela adição do aditivo, já que o mesmo possui maior afinidade pelos grupos terminais do PET.

A Figura 4.4 apresenta os resultados para PEAD puro e PETV e as blends compatibilizadas e aditivadas, evidenciando o aumento na temperatura do processamento nos últimos estágios de processamento (Figura 4.4 a e c).

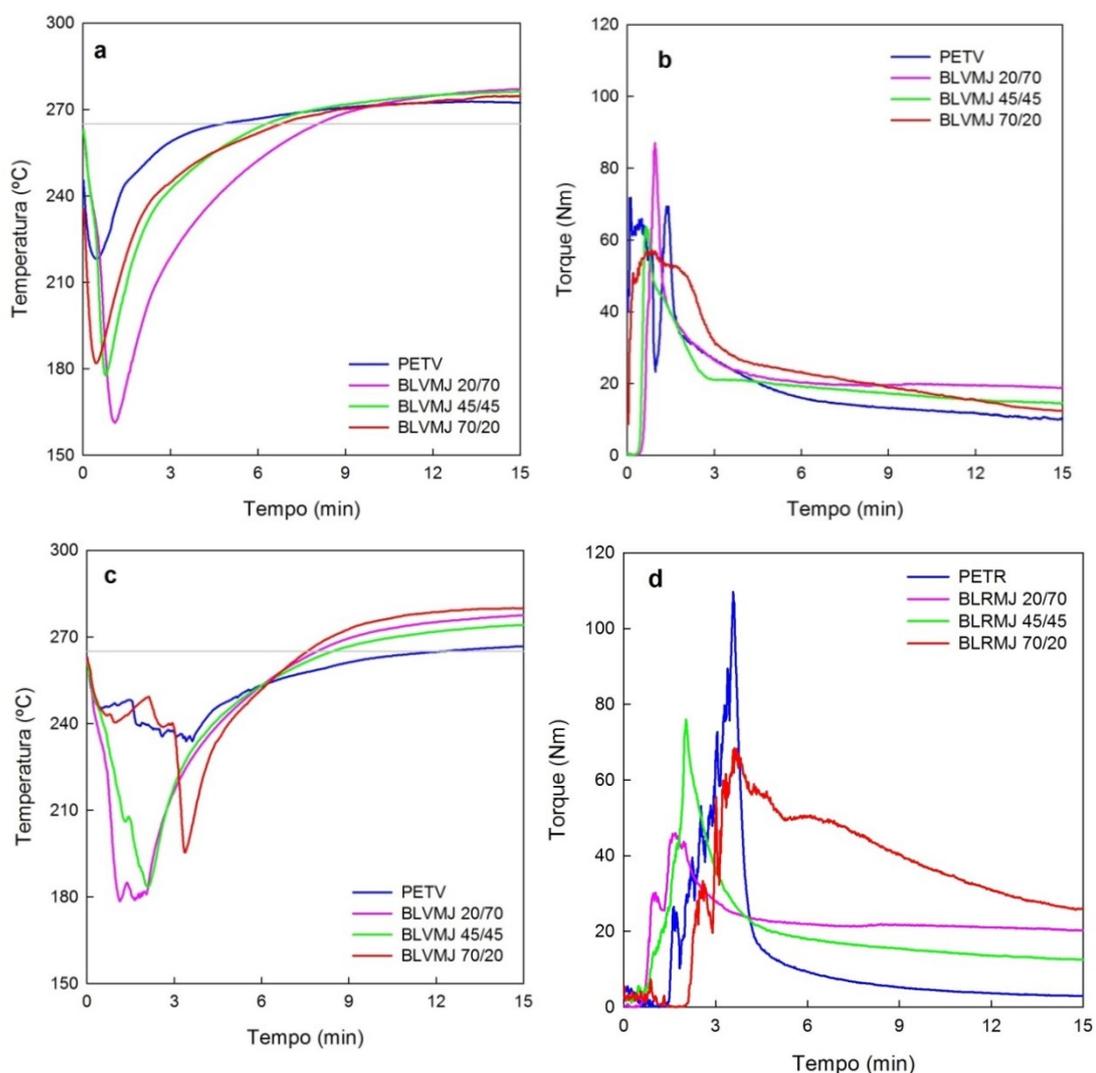


Figura 4.4: Curvas de temperatura (a-c) e torque (b-d) em função do tempo para PETV, PETR e as blends contendo PETV (a-b) e PETR (c-d) compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de extensor de cadeia joncryl, processadas a 265°C e 60 rpm durante 15 min.

4.1.5 Reprodutibilidade

Os resultados do estudo da reprodutibilidade do torque e da temperatura terminal (intervalo 12 a 15 min) no misturador interno de laboratório no processamento das blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD são apresentados na Tabela 4.5. Em geral, pôde-se verificar que a temperatura é reproduzível até ± 1 a 2°C e o torque até 5 a 15% do valor medido. Esses são os limites da precisão dos resultados obtidos no presente trabalho. De uma forma geral, houve uma boa reprodutibilidade dos dados, sendo a diferença entre as curvas de torque muito pequena. Resultado corrobora com o obtido por Duarte *et al.* (2013) em estudo semelhante.

Tabela 4.5: Reprodutibilidade de torque e temperatura nas blendas PET/PETAD (triplicatas).

ID	Sistema	$T (^{\circ}\text{C})$	σ	$Z (\text{Nm})$	σ	
6	BLV 25/75 (1)	249,2		16,02		
6	BLV 25/75 (2)	248,8	0,3	15,93	1,09	(7,1 %)
6	BLV 25/75 (3)	249,5		14,09		
7	BLR 25/75(1)	250,0		15,86		
7	BLR 25/75 (2)	248,1	1,2	13,70	1,24	(8,6 %)
7	BLR 25/75 (3)	250,3		13,71		
8	BLV 50/50 (1)	255,0		13,07		
8	BLV 50/50 (2)	250,4	2,5	15,23	1,08	(7,7 %)
8	BLV 50/50 (3)	251,0		14,08		
9	BLR 50/50 (1)	252,6		13,82		
9	BLR 50/50 (2)	252,9	1,1	13,93	0,78	(5,8 %)
9	BLR 50/50 (3)	250,9		12,53		
10	BLV 75/25 (1)	255,3		10,04		
10	BLV 75/25 (2)	255,6	1,2	12,24	1,74	(15 %)
10	BLV 75/25 (3)	253,4		13,48		
11	BLR 75/25 (1)	257,3		10,74		
11	BLR 75/25 (2)	253,8	2,8	9,04	0,87	(8,7 %)
11	BLR 75/25 (3)	251,7		10,19		

A Figura 4.5 mostra graficamente um exemplo típico da blenda PETV/PEAD com 50% de cada componente comprovando a eficiência na reprodutibilidade.

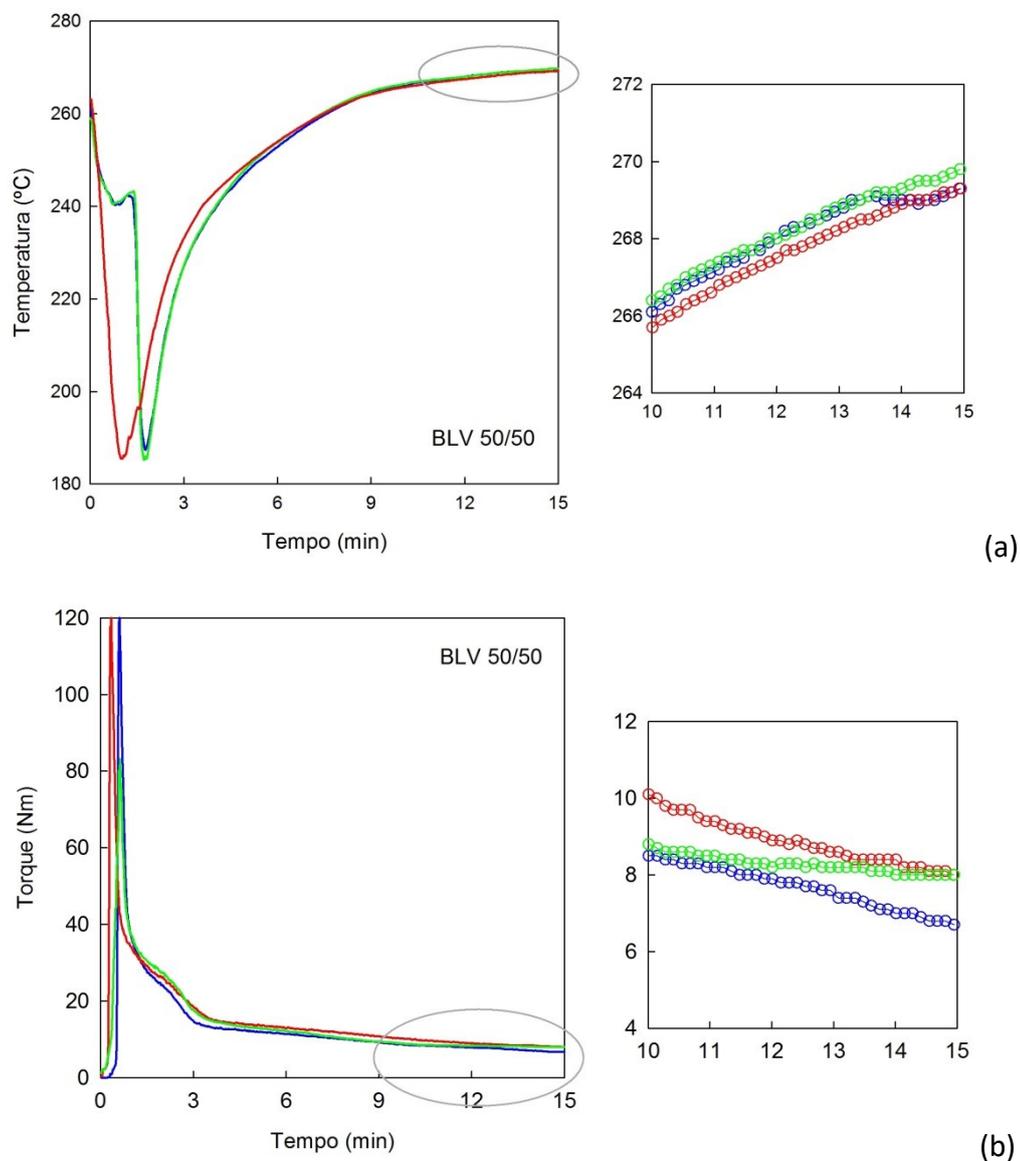


Figura 4.5: Reprodutibilidade da temperatura (a) e torque (b) para a blenda PET/PEAD (50:50), com detalhe do intervalo terminal (determinações em triplicata).

4.1.6 Eficiência do compatibilizante e do aditivo nas blendas

A compatibilização e incorporação de um aditivo extensor de cadeia nas blendas PET/PEAD afetou a sua microestrutura, que se refletiu parcialmente na mudança da viscosidade do fundido em relação às blendas puras (sem compatibilizar e/ou aditivar). No último estágio do processamento no misturador interno, quando as blendas se encontraram no estado líquido (fundido), a viscosidade foi diretamente

proporcional ao torque. Correspondido, portanto, o estudo do efeito da compatibilização e aditivação no torque terminal observado nos testes de preparação das blendas descritos nos itens 4.1.1 e 4.1.2.

A incorporação de 1 phr do aditivo joncryl e de 10% do agente compatibilizante PE-g-MA resultou no aumento da temperatura do fundido, como foi possível verificar na Figura 4.6. O efeito do compatibilizante, quando incorporado em ausência do aditivo foi mínimo (aproximadamente 1°C de aumento da temperatura média nos últimos 3 minutos de processamento). Porém, o aditivo extensor de cadeia afetou moderadamente a temperatura terminal (3 a 4°C), especialmente quando incorporado junto com o compatibilizante (5 a 7°C). Esses incrementos, ainda que moderados, foram significativos (além da incerteza experimental). Esse fato pode ter ocorrido devido recuperação da massa do sistema, pois segundo a literatura a temperatura de fusão nos polímeros representa o rompimento de ligações secundárias entre as cadeias e quanto maiores os números de cadeias, mais energia térmica precisa ser fornecida (Syrjala e Ahoa, 2007).

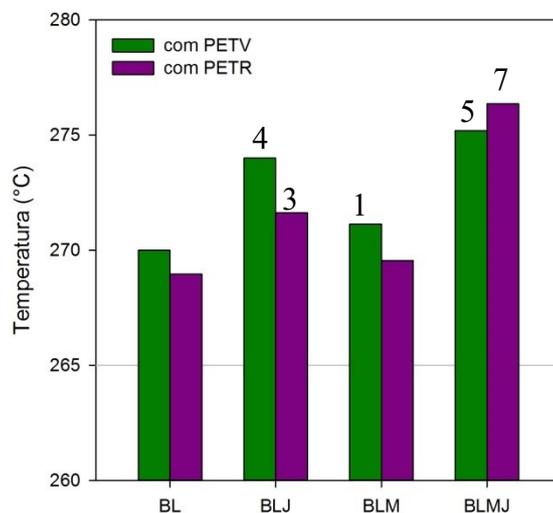


Figura 4.6: Efeito do aditivo e do compatibilizante na temperatura média do fundido no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD.

A viscosidade é um parâmetro do material muito sensível, tanto à temperatura, quanto à massa molar média ponderal. Para eliminar a dependência do torque com a temperatura, definiu-se o torque ajustado. A Tabela 4.6 apresenta o efeito da aditivação e da compatibilização no torque médio ajustado Z^* , avaliado nos últimos 3 min de

processamento (12 a 15 min), assim como a diferença do mesmo com o torque médio ajustado das blendas puras ΔZ^* .

Tabela 4.6: Efeito do aditivo e do compatibilizante no torque ajustado médio no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PETAD e PETR/PEAD.

Blenda	Composição	Blendas com PETV			Blendas com PETR		
		Z^* (Nm)	ΔZ^* (Nm)		Z^* (Nm)	ΔZ^* (Nm)	
Sem aditivo nem compatibilizar	1:3	10,2	NC		9,8	NC	
	1:1	4,9	NC		6,2	NC	
	3:1	3,1	NC		3,8	NC	
Aditivadas	1:3	18,3	12,1	(50%)**	16,9	11,8	(45%)**
	1:1	17,8	5,7	(215%)**	16,4	6,8	(140%)**
	3:1	23,4	3,4	(580%)**	16,7	4,0	(315%)**
Compatibilizadas	1:3	17,3	12,1	(45%)**	15,2	11,8	(30%)**
	1:1	9,9	5,7	(76%)**	9,7	6,8	(40%)**
	3:1	5,6	3,4	(65%)**	6,9	4,0	(75%)**
Aditivadas + compatibilizadas	1:3	26,2	12,1	(115%)**	28,5	11,8	(140%)**
	1:1	20,2	5,7	(255%)**	16,4	6,8	(140%)**
	3:1	17,4	3,4	(400%)**	41,9	4,0	(950%)**

** Variação percentual em relação à blenda sem aditivar e sem compatibilizar.
NC: Não calculado.

Os resultados obtidos mostraram o forte efeito da aditivação e compatibilização no torque ajustado – isto é, diretamente na viscosidade da blenda no estado fundido e na massa molar média ponderal dos componentes. Verificou-se que a incorporação do *agente compatibilizante* (10% PE-g-MA) – blendas BLM – aumentou moderada, mas significativamente, o torque ajustado. Observaram-se incrementos na faixa de 30 a 75% em relação à blenda não compatibilizada. Esses aumentos foram praticamente independentes da composição da blenda (da proporção PET:PEAD e do tipo de PET, virgem ou reciclado).

A incorporação do *aditivo extensor de cadeia* (1 phr Joncryl) – blendas BLJ – aumentou muito significativamente o torque ajustado. Aumentos entre 50 e 500% em relação à blenda pristina foram observados. Os incrementos dependeram da composição da blenda, sendo maiores quanto maiores foram os teores de PET, indicando que o aditivo atua sobre o poliéster, não sobre a poliolefina, como costa na literatura (BASF, 2018). O efeito do aditivo foi significativamente maior nas composições preparadas com PETV do que naquelas que continham PETR. Esses resultados corroboram com os encontrados em trabalhos similares (Duarte *et al.*, 2016; Tavares *et al.*, 2016).

A incorporação conjunta de compatibilizante e aditivo – blendas BLMJ – aumentaram ainda mais a viscosidade dos sistemas: 125 a 950% em relação às blendas sem compatibilizar e sem aditivar. Estes aumentos foram maiores que a soma dos efeitos independentes de compatibilizante e aditivo, revelando o efeito sinérgico entre ambos. Porém, o efeito conjunto é maior nas blendas com PETR do que naquelas que contém o PETV. O PETR provavelmente apresentou mais cadeias degradadas, consequentemente maior número de radicais que reagiram com mais eficiência aos grupos funcionais apresentados pelo aditivo. A Figura 4.7 apresenta os mesmos resultados em forma gráfica. Estes resultados mostraram claramente a eficiência do compatibilizante e do aditivo nas blendas PET/PEAD e justificaram o a importância do presente trabalho.

Coube assinalar que o efeito diferencial de PETV versus PETR, tanto nas blendas aditivadas (mas não compatibilizadas) quanto nas simultaneamente aditivadas e compatibilizadas, que dependeram seguramente da composição e da microestrutura – molecular e supramolecular – do PETR não poderem ser explicada com as técnicas utilizadas neste trabalho.

Observou-se que na blenda contendo 25% de PETV o valor do torque é semelhante entre a blenda compatibilizada e aditivada, porém o efeito do aditivo junto ao compatibilizante é bem maior. Para a blenda contendo 50% de PETV percebeu-se que a interação do aditivo é maior nessa blenda provavelmente devido a maior quantidade de PET, e a mistura dos dois juntos também somam o valor total do torque final. Para a blenda com 75% do PETV comprovou-se a maior interação do aditivo com o PETV, pois o torque para essa blenda é bem maior em relação a blenda somente aditivada, somente compatibilizada e com a soma dos dois (aditivo e compatibilizante). Os resultados são semelhantes para as blendas contendo o PETR.

Observou-se que a eficiência do compatibilizante é maior com o aumento da quantidade de PEAD na mistura.

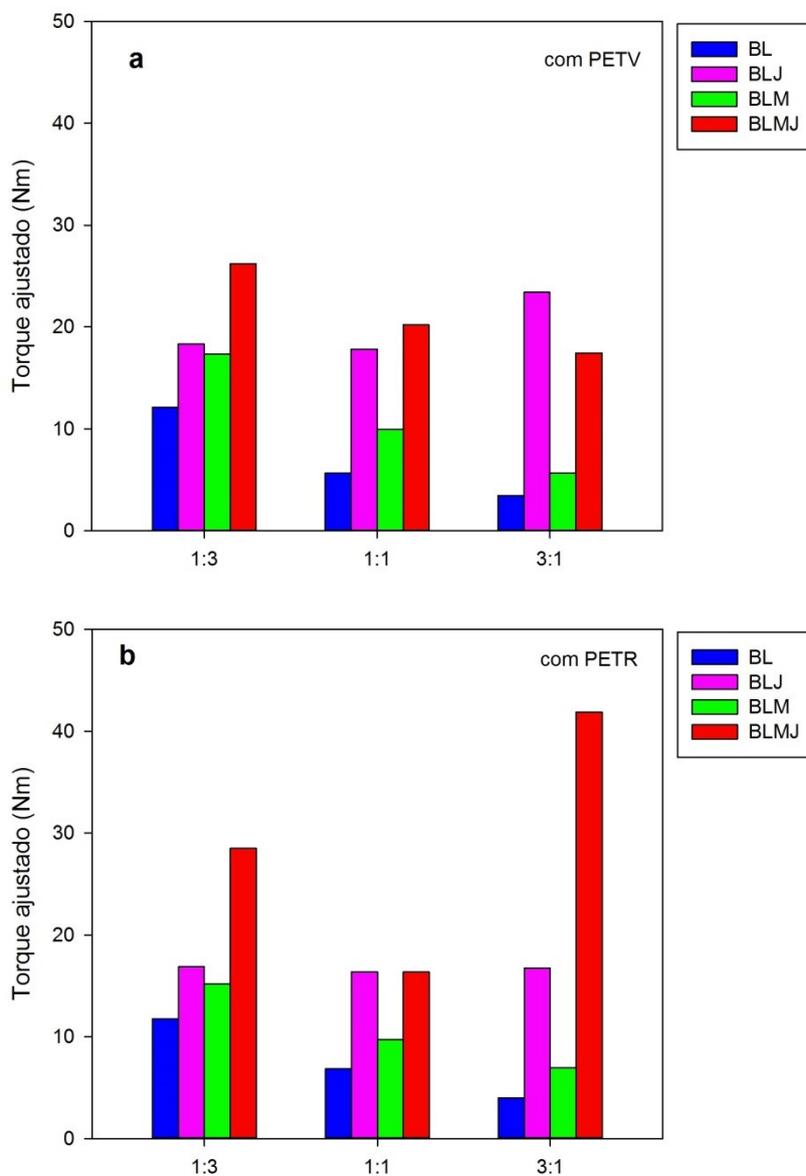


Figura 4.7: Efeito do aditivo e do compatibilizante no torque ajustado médio no intervalo 12-15 min nas blendas PETV/PEAD (a) e PETR/PEAD (b).

A Figura 4.8 apresenta um modelo hipotético da interação entre a superfície do joncryl e o PE-g-MA, revelando que há sim reação química entre os dois comprovando o sinergismo entre os mesmos.

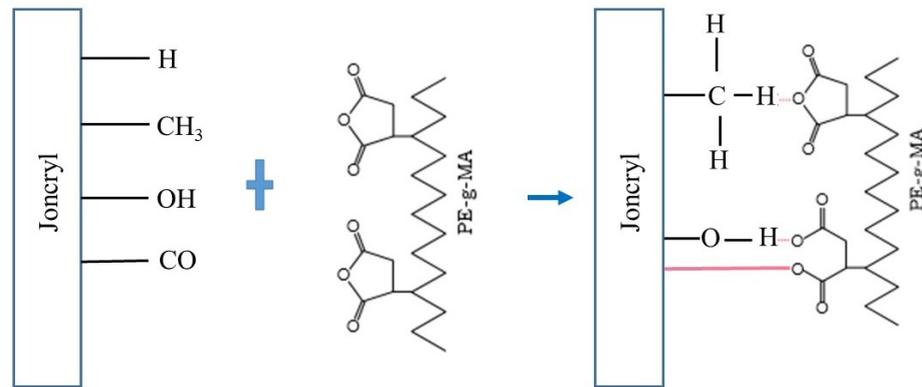


Figura 4.8: Representação esquemática entre o joncryl e o Pe-g-MA.

4.2 Caracterização reológica: Efeito da temperatura de processamento e rotação do misturador

4.2.1 PEAD

Os parâmetros reológicos do PEAD foram determinados com o intuito de verificar o procedimento com um polímero simples e bem caracterizado.

A Figura 4.9 apresenta os gráficos de temperatura e torque como funções do tempo, para três temperaturas de processamento. Observou-se que um aumento de 20 °C na temperatura de processamento (190°C) diminuiu o torque do PEAD nos últimos estágios do processamento (8-10 min), no entanto quando se aumentou mais 20°C (210°C) pareceu não influenciar o torque. O resultado para o coeficiente de temperatura da viscosidade β , pode ter sido influenciado por imprecisão do equipamento e histórico de armazenamento do polímero, foi de:

$$\beta = 0,005 \pm 0,001 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

O valor calculado nesse trabalho foi menor que o encontrado na literatura para o processamento em 180°C 0,013 (Lima, 2017).

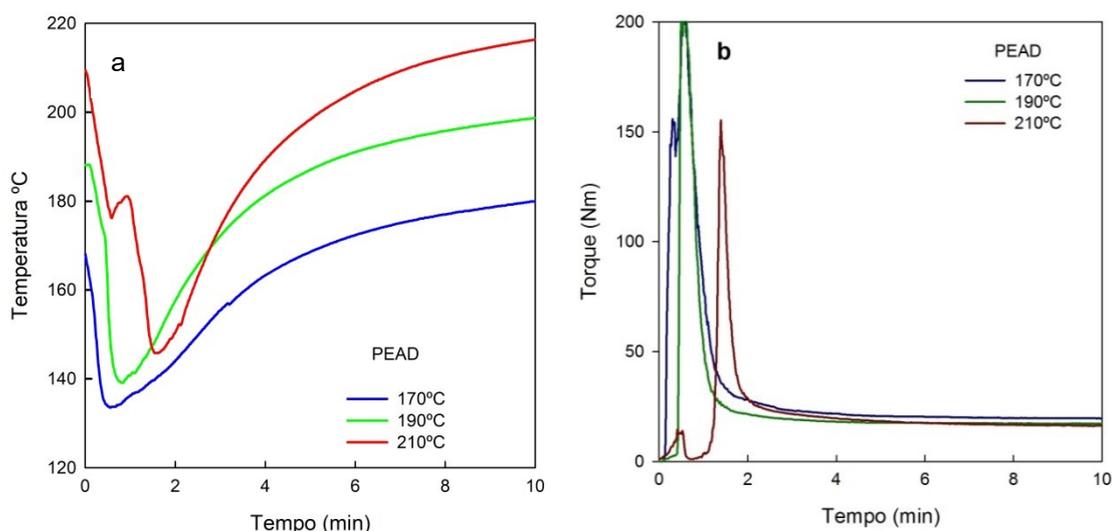


Figura 4.9: Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do coeficiente de temperatura do PEAD ($N = 60$ rpm).

A Tabela 4.7 apresenta os dados utilizados para o cálculo do coeficiente β para o PEAD.

Tabela 4.7: Avaliação do coeficiente β do PEAD ($N = 60$ rpm, $T^* = 190^\circ\text{C}$).

ID	T_0	\bar{T} ($^\circ\text{C}$)	$\bar{T} - T^*$	\bar{Z} (Nm)	$\ln \bar{Z}$
5	170	179,3	-10,7	19,6	2,977
5	190	198,1	8,1	17,2	2,846
5	210	215,5	25,5	16,3	2,792

Notou-se que a temperatura de processamento afeta o valor de torque conforme aumenta a mesma, diminuindo quase 100% do valor do torque para a temperatura de processamento da blenda que foi de 10,8 Nm a 265 $^\circ\text{C}$, provavelmente a degradação. A degradação termomecânica ocorre durante o processamento, quando o polímero se encontra fundido no estado físico líquido e em condição de elevada temperatura. A presença do oxigênio, durante o processamento, promove os processos oxidativos de degradação, os quais competirão com a formação de ligações vinílicas e a reticulação, ou seja, ocorrerá a formação de radicais livres oxigenados, os quais propagarão a degradação através da produção dos compostos instáveis, os quais favorecem a cisão da cadeia polimérica, diminuindo a massa molar. Na ausência de oxigênio os processos oxidativos não competem com a cisão e/ou reticulação molecular e, sendo assim, os

macrorradicais interagem uns com os outros e, assim, podem alterar a massa molar (De Paoli, 2008).

A Figura 4.10 apresenta a regressão dos dados da Tabela 4.7 usando a equação 3.8.

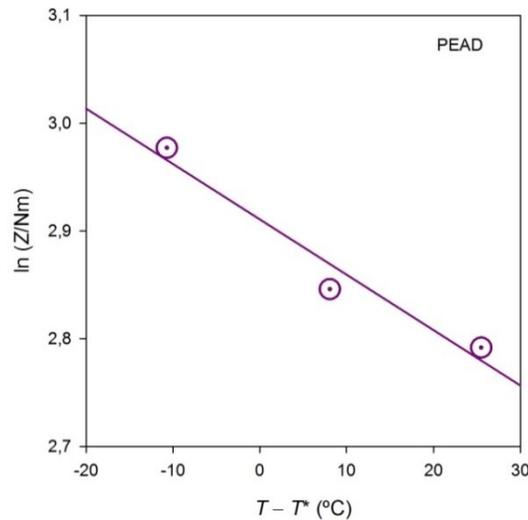


Figura 4.10: Avaliação do coeficiente β do PEAD ($N = 60$ rpm, $T^* = 190^\circ\text{C}$).

O resultado para o índice de pseudoplasticidade nas condições de processamento foi:

$$n = 0,70 \pm 0,03$$

A Figura 4.11 apresenta os gráficos de temperatura e torque como funções do tempo. Os torques ajustados médios durante o último minuto de processamento foram calculados utilizando o coeficiente β avaliado anteriormente e a temperatura de referência $T^* = 190^\circ\text{C}$. O índice de pseudoplasticidade foi estimado por regressão linear. Observou-se que, quanto maior as velocidades, maiores foram os valores da temperatura do material dentro da câmara de processamento. Notou-se que quando foi usado o dobro de velocidade, ocorreu um aumento de 12°C na temperatura no interior da câmara de processamento, e esse aumento foi progressivo. Verificou-se o mesmo comportamento para o aumento do torque. Esse fato pode ser explicado devido a maior dissipação de energia pelo atrito entre sólidos e pela deformação plástica das partículas poliméricas (Canedo, 2017).

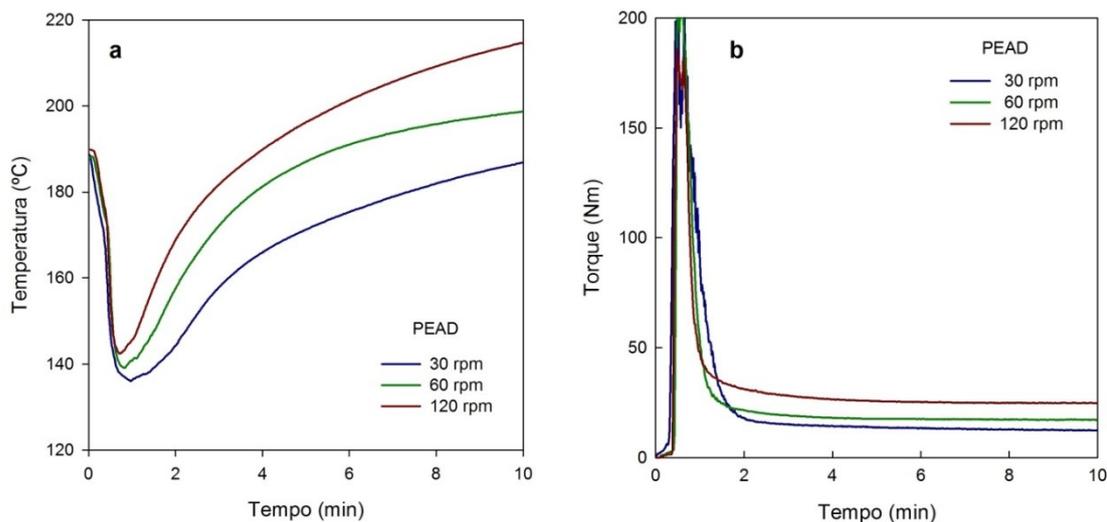


Figura 4.11: Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do índice de pseudoplasticidade do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).

Os dados usados para o cálculo de n estão apresentados na Tabela 4.8. Observou-se que o aumento na velocidade de rotação provocou o aumento do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento.

Tabela 4.8: Avaliação do índice n do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).

ID	N (rpm)	$\ln N$	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$\ln \bar{Z}^*$
5	30	3,401	185,8	11,9	2,480
5	60	4,094	198,1	18,7	2,926
5	120	4,787	213,5	31,4	3,447

Vale ressaltar que o índice n obtido correspondeu à faixa de taxas de cisalhamento prevalentes na câmara de processamento do misturador interno de laboratório, operado nas velocidades testadas, aproximadamente 15 a 70 s^{-1} . A Figura 4.12 mostra o gráfico obtido através dos dados da Tabela 4.8.

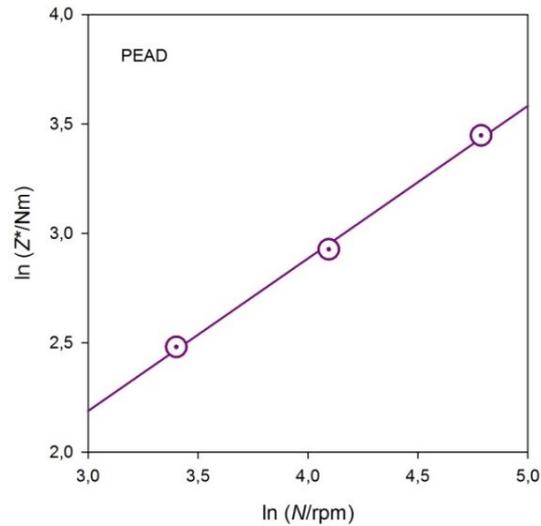


Figure 4.12: Avaliação do índice n do PEAD ($T^* = T_0 = 190^\circ\text{C}$).

4.2.2 Blenda PETV/PEAD (50:50)

Os parâmetros reológicos da blenda PETV/PEAD em proporção 50:50 em massa foram determinados como exemplo típico das blendas utilizadas neste trabalho. A Figura 4.13 ilustra os gráficos de temperatura e torque como funções do tempo. Notou-se que quanto maior a temperatura maior é a queda no torque. Isso ocorre porque a viscosidade do fundido é proporcional ao torque e depende exponencialmente da temperatura de processamento (Canedo, 2017). Observou-se que os resultados se referiram as três temperaturas de processamento.

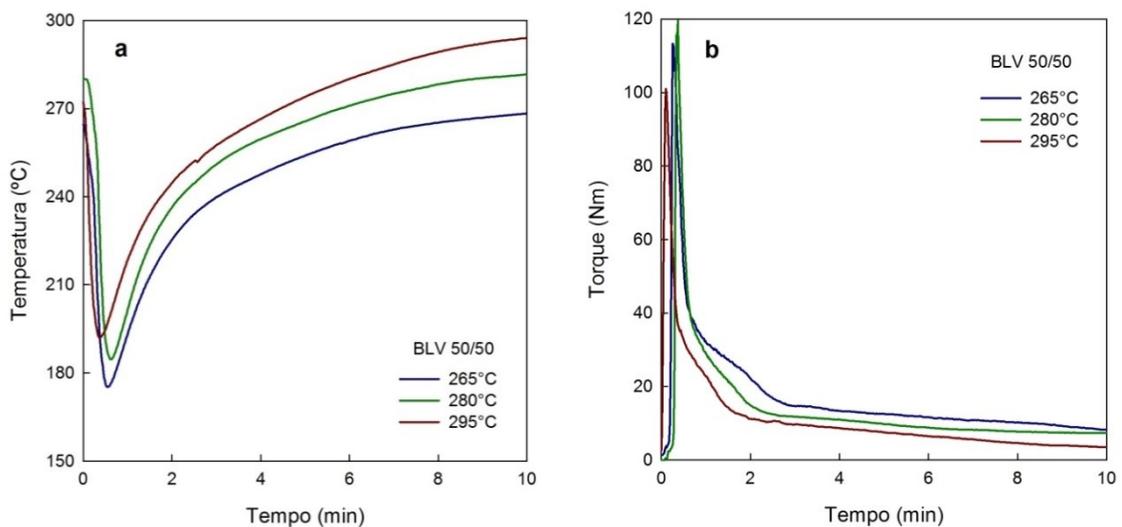


Figura 4.13: Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do coeficiente de temperatura da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm).

A Tabela 4.9 apresenta os dados usados para calcular o coeficiente β estimado da regressão linear. Observou-se que o aumento na temperatura de processamento provocou diminuição do torque, provavelmente devido a degradação do PEAD contido na blenda, já que o mesmo se degrada a altas temperaturas (De Paoli, 2008).

Tabela 4.9: Avaliação do coeficiente β da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm, $T^* = 280^\circ\text{C}$).

ID	T_0	\bar{T} ($^\circ\text{C}$)	$\bar{T} - T^*$	\bar{Z} (Nm)	$\ln \bar{Z}$
8	265	267,7	-12,3	8,73	2,167
8	280	281,0	1,0	7,40	2,001
8	295	267,7	13,2	3,70	1,308

A Figura 4.14 mostra o gráfico obtido a partir dos dados anteriores calculados na Tabela 4.9, usando regressão linear da Eq. 3.8.

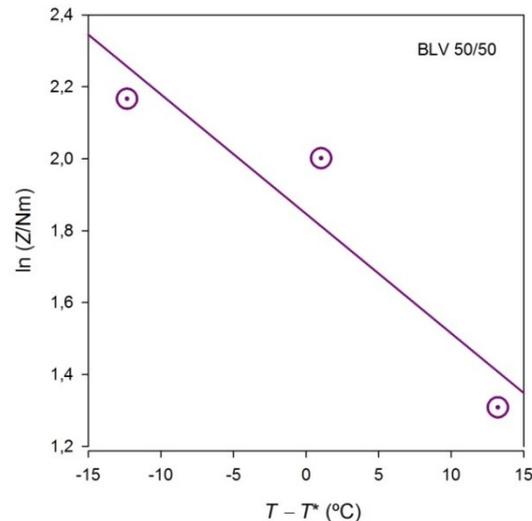


Figura 4.14: Avaliação do coeficiente β da blenda BLV 50/50 ($N = 60$ rpm, $T^* = 280^\circ\text{C}$).

O resultado obtido foi:

$$\beta = 0,033 \pm 0,012 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$$

Considerado a elevada incerteza do resultado ($\pm 35\%$) e a relativa insensibilidade do coeficiente de temperatura a detalhes microestruturais (Rauwendaal, 2014), o valor de $\beta \approx 0,03 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ foi adotado neste trabalho para o PET e todas suas blendas.

A Figura 4.15 apresenta a temperatura e o torque versus tempo, dos torques ajustados médios, durante o último minuto de processamento, que foram calculados utilizando o coeficiente β , avaliado anteriormente a temperatura de referência $T^* = 280^\circ$.

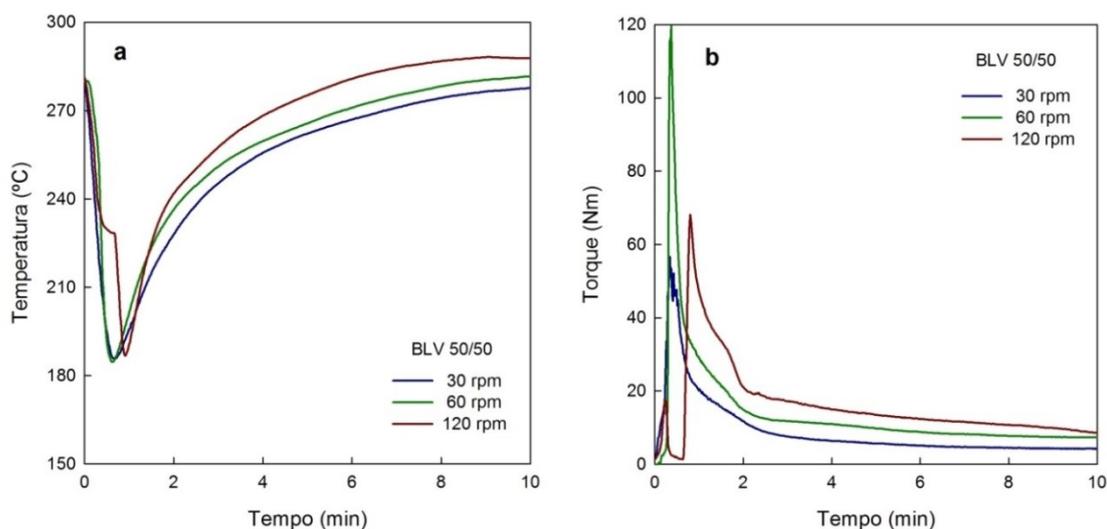


Figura 4.15: Temperatura (a) e torque (b) em função do tempo para os testes utilizados na determinação do índice de pseudoplasticidade da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).

A Tabela 4.10 mostra os dados utilizados para cálculo do índice de pseudoplasticidade n , calculados a partir da Eq. 3.11. Notou-se que com o aumento da velocidade dos rotores houve um aumento do torque e da temperatura no interior da câmara de processamento.

Tabela 4.10: Avaliação do índice n da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).

ID	N (rpm)	$\ln N$	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	$\ln \bar{Z}^*$
8	30	3,401	276,3	3,87	1,353
8	60	4,094	280,2	7,70	2,041
8	120	4,787	287,7	12,0	2,486

O resultado obtido para o índice de pseudoplasticidade calculado a partir dos dados anteriores foi:

$$n = 0,82 \pm 0,10$$

valor que foi adotado neste trabalho para o PET e todas suas blendas.

A Figura 4.16 mostra o gráfico do índice de pseudoplasticidade calculados a partir dos dados da Tabela 4.10.

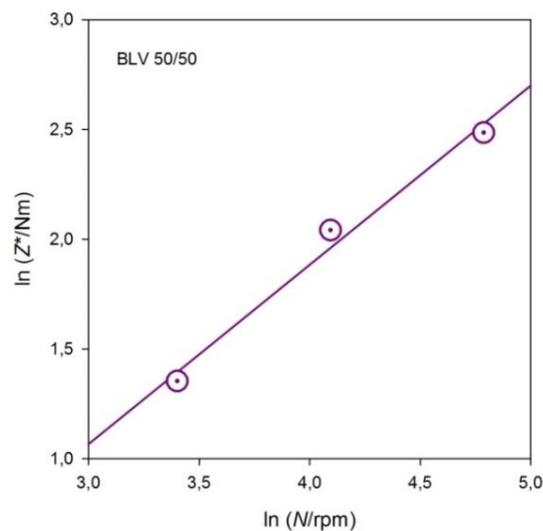


Figura 4.16: Avaliação do índice n da blenda BLV 50/50 ($T^* = T_0 = 280^\circ\text{C}$).

4.3 Degradação e recuperação durante o processamento

A Tabela 4.11 apresenta os resultados globais no estado fundido de todos os materiais estudados, nos últimos 2 min de processamento no misturador interno. Além da temperatura média no interior da câmara de mistura \bar{T} ($^\circ\text{C}$), foi apresentado o torque médio ajustado \bar{Z}^* (Nm) – diretamente proporcional à viscosidade – avaliado à temperatura de referência $T^* = 265^\circ$ com o coeficiente de temperatura $\beta = 0,030^\circ\text{C}^{-1}$. A taxa de variação do torque ajustado, dZ^*/dt (Nm/min) foi avaliada pela regressão linear de $Z^*(t)$ versus t nesse intervalo de tempo.

A taxa de variação relativa do torque ajustado R_Z (%/min) e a taxa de variação relativa da massa molar média ponderal R_M (%/min) foram avaliadas utilizando o índice de pseudoplasticidade $n = 0,8$.

Tabela 4.11: Dados usados para avaliação da degradação dos polímeros puros e blendas durante o processamento.

ID	Sistema	\bar{T} (°C)	\bar{Z}^* (Nm)	dZ^*/dt (Nm/min)	R_Z (% por min de processamento)	R_M
5	PEAD	273,9 ± 0,4	14,46 ± 0,22	0,243 ± 0,006	1,68 ± 0,06	0,51 ± 0,02
1	PETV	268,7 ± 0,3	4,02 ± 0,09	-0,095 ± 0,003	-2,37 ± 0,14	-0,72 ± 0,04
2	PETR	265,9 ± 0,6	3,32 ± 0,17	-0,193 ± 0,003	-5,82 ± 0,40	-1,76 ± 0,12
3	PETVJ	272,6 ± 0,1	13,53 ± 0,63	-0,696 ± 0,016	-5,14 ± 0,36	-1,56 ± 0,11
4	PETRJ	284,2 ± 0,2	58,98 ± 5,26	-6,001 ± 0,037	-10,17 ± 0,97	-3,08 ± 0,29
6	BLV 25/75	271,1 ± 0,7	12,24 ± 0,16	0,177 ± 0,004	1,45 ± 0,05	0,44 ± 0,02
8	BLV 50/50	270,1 ± 0,6	9,47 ± 0,06	0,055 ± 0,004	0,58 ± 0,04	0,18 ± 0,01
10	BLV 75/25	268,7 ± 0,2	3,47 ± 0,29	-0,334 ± 0,003	-9,62 ± 0,91	-2,91 ± 0,27
7	BLR 25/75	271,5 ± 0,7	11,86 ± 0,16	0,176 ± 0,003	1,48 ± 0,05	0,45 ± 0,01
9	BLR 50/50	267,9 ± 0,4	6,57 ± 0,38	-0,428 ± 0,005	-6,51 ± 0,45	-1,97 ± 0,14
11	BLR 75/25	266,9 ± 0,4	4,04 ± 0,31	-0,350 ± 0,003	-8,66 ± 0,74	-2,62 ± 0,22
12	BLVJ 25/75	273,1 ± 0,7	18,49 ± 0,27	0,288 ± 0,008	1,56 ± 0,06	0,47 ± 0,02
14	BLVJ 50/50	273,1 ± 0,6	18,03 ± 0,17	0,168 ± 0,007	0,93 ± 0,05	0,28 ± 0,01
16	BLVJ 75/25	275,8 ± 0,1	23,96 ± 0,84	-0,944 ± 0,015	-3,94 ± 0,20	-1,19 ± 0,06
13	BLRJ 25/75	271,9 ± 0,8	17,13 ± 0,22	0,231 ± 0,008	1,35 ± 0,07	0,41 ± 0,02
15	BLRJ 50/50	271,1 ± 0,7	16,63 ± 0,11	-0,080 ± 0,007	-0,48 ± 0,04	-0,15 ± 0,01
17	BLRJ 75/25	271,9 ± 0,3	16,93 ± 0,69	-0,767 ± 0,013	-4,53 ± 0,26	-1,37 ± 0,08
18	BLVM 20/70	273,9 ± 0,6	17,66 ± 0,19	0,213 ± 0,005	1,20 ± 0,04	0,36 ± 0,01
20	BLVM 45/45	270,2 ± 0,4	10,03 ± 0,10	0,293 ± 0,013	2,92 ± 0,16	0,89 ± 0,05
22	BLVM 70/20	269,3 ± 0,3	5,62 ± 0,38	-0,432 ± 0,005	-7,68 ± 0,61	-2,33 ± 0,18
19	BLRM 20/70	271,6 ± 1,1	15,33 ± 0,29	0,327 ± 0,005	2,13 ± 0,08	0,65 ± 0,02
21	BLRM 45/45	270,3 ± 0,4	9,88 ± 0,71	-0,755 ± 0,021	-7,64 ± 0,76	-2,32 ± 0,23
23	BLRM 70/20	266,8 ± 0,8	6,97 ± 0,31	-0,346 ± 0,004	-4,96 ± 0,28	-1,50 ± 0,08
24	BLVMJ 20/70	276,1 ± 0,7	26,8 ± 0,3	0,272 ± 0,012	1,01 ± 0,05	0,31 ± 0,02
26	BLVMJ 45/45	275,6 ± 0,4	20,6 ± 0,2	-0,144 ± 0,008	-0,70 ± 0,04	-0,21 ± 0,01
28	BLVMJ 70/20	273,9 ± 0,6	17,8 ± 0,9	-1,006 ± 0,013	-5,65 ± 0,36	-1,71 ± 0,11
25	BLRMJ 20/70	276,4 ± 0,7	29,1 ± 0,3	0,320 ± 0,011	1,10 ± 0,05	0,33 ± 0,01
27	BLRMJ 45/45	273,2 ± 0,7	16,7 ± 0,1	-0,121 ± 0,008	-0,73 ± 0,05	-0,22 ± 0,02
29	BLRMJ 70/20	279,5 ± 0,4	43,1 ± 1,8	-2,099 ± 0,018	-4,87 ± 0,25	-1,47 ± 0,08

Coube assinalar que taxas negativas corresponderam ao decréscimo da viscosidade (R_Z) e da massa molar (R_M) com o tempo, isto é, foram medidas da taxa de degradação incipiente dos polímeros durante o último estágio de processamento. Por outro lado, taxas positivas corresponderam ao aumento da viscosidade e da massa

molar com o tempo, e revelaram a recuperação das propriedades mecânicas do fundido devida, possivelmente, à extensão de cadeia, ramificação e/ou reticulação das cadeias poliméricas. A experiência indicou que apenas valores de $|R_M| > 1 \text{ %/min}$ puderam ser considerados prova experimental positiva de degradação ou recuperação, valores menores puderam ser incluídos na incerteza (Canedo, 2016).

As Figuras 4.17 a 4.20 facilitaram a comparação dos resultados (efeito da composição da blenda, efeito do PET virgem versus reciclado, efeito da incorporação de agente compatibilizante, aditivo extensor de cadeia ou de ambos simultaneamente), mostraram em forma gráfica os parâmetros mais importantes: torque médio ajustado \bar{Z}^* e taxa de variação da massa molar média R_M . Porém, o torque ajustado nas composições aditivadas foi plotado em escala diferente da utilizada para as composições sem aditivo.

A Figura 4.17 apresenta o torque ajustado (proporcional à viscosidade à temperatura de referência) e a taxa de variação relativa da massa média ponderal nos últimos minutos de processamento no misturador interno, para os componentes puros e as blendas puras (sem compatibilizar nem aditivar).

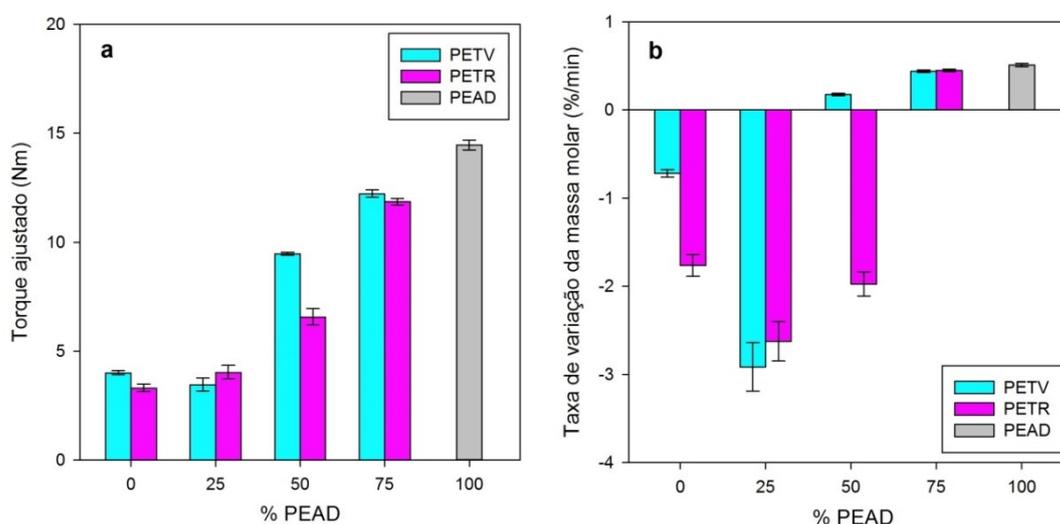


Figura 4.17: Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas sem compatibilizar nem aditivar, como função do teor de PEAD.

Observou-se a dependência da viscosidade com o teor de PEAD (Figura 4.17a), polímero mais viscoso que o PET, ainda nas elevadas temperaturas de processamento (para esse polímero). Observou-se também a moderada degradação das blendas com

maior teor de PET e a ausência de degradação nas blendas com maior teor de PEAD (Figura 4.16b). Em relação ao tipo de PET (virgem versus reciclado), não se observaram maiores diferenças, exceto na blenda com 50% de cada componente, que apresentou um caráter excepcional: maior viscosidade na blenda com PETV, degradação durante processamento na blenda com PETR. Isso sugeriu uma morfologia singular para essa blenda, talvez co-contínua, que ocorre quando as duas fases se apresenta de forma contínua e entrelaçada melhorando as suas propriedades (Hage, 2001).

A Figura 4.18 ilustra o torque ajustado e a taxa de variação da massa molar para os componentes puros e as blendas aditivadas com extensor de cadeia joncryl, como função do teor de PEAD no sistema. O PET (virgem e reciclado) foi aditivado; porém o PEAD não, devido a que o joncryl não é um extensor de cadeia adequado para poliolefinas.

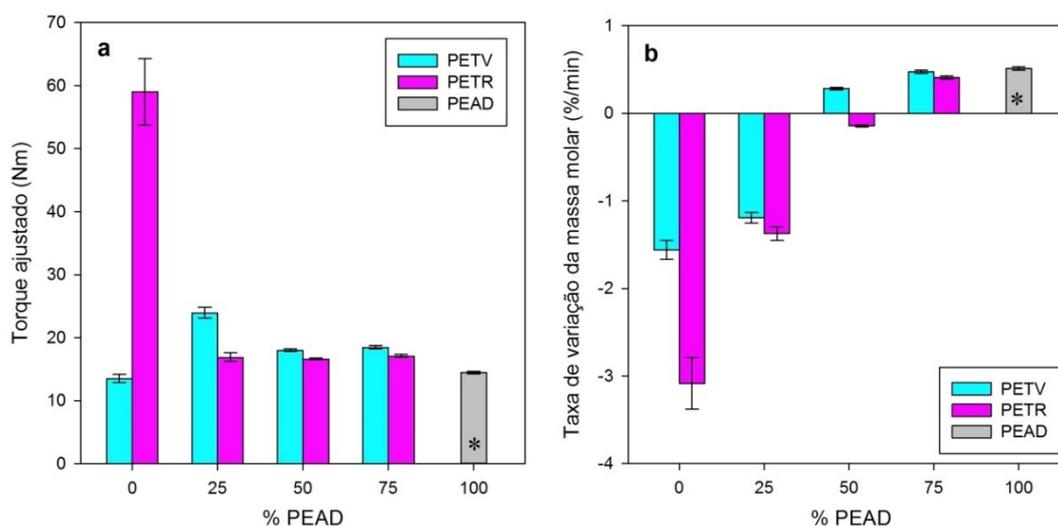


Figura 4.18: Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas aditivadas com 1 phr de joncryl, como função do teor de PEAD. O item marcado com * (PEAD) não foi aditivado com extensor de cadeia.

Comparando as composições aditivadas (Figura 4.18) com as composições não aditivadas (Figura 4.17) observou-se um aumento da viscosidade – quase o dobro (considerou-se a diferença de escala nas figuras) – e uma discreta diminuição da taxa de degradação durante o processamento no PET e nas blendas contendo 75% de PET. Comprovando assim a eficiência do aditivo e a sua maior afinidade com o PET.

A Figura 4.19 apresenta o torque ajustado e a taxa de variação da massa molar para os componentes puros e as blendas compatibilizadas. Considerando que o polietileno modificado com anidrido maléico (PE-g-MA) cumpriu a dupla função de compatibilizante e matriz polimérica, os parâmetros foram plotados em termos do teor de PEAD + PE-g-MA no sistema. O agente compatibilizante não foi adicionado aos componentes puros (PETV, PETR e PEAD). Comparando as blendas compatibilizadas (Figura 4.3) com as blendas puras (Figura 4.1) observou-se um aumento significativo da viscosidade (30% a 100%) com a compatibilização sem uma significativa variação na degradação durante o processamento.

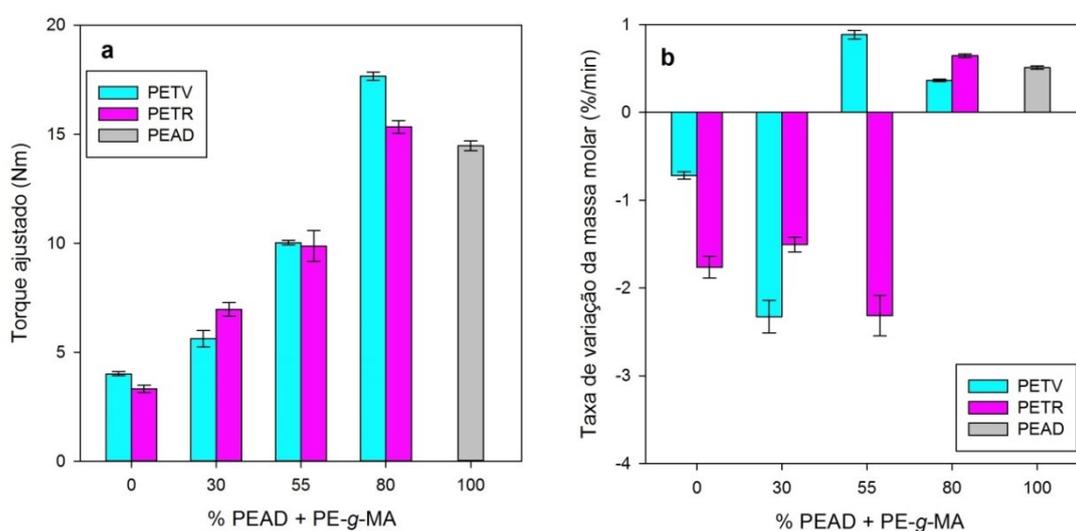


Figura 4.19: Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas compatibilizadas com 10% de PE-g-MA, como função do teor de PEAD + PE-g-MA.

Na Figura 4.20 estão ilustrados o torque ajustado e a taxa de variação da massa molar para os componentes puros e as blendas compatibilizadas e aditivadas, em termos do conteúdo PEAD + PE-g-MA.

Tanto a aditivação quanto a compatibilização resultaram em aumentos bastante significativos da viscosidade das blendas, como já fora indicado. A simultânea incorporação da joncryl e PE-g-MA parece ter tido um efeito sinérgico na viscosidade, pois os valores observados são maiores que os observados quando comparados com apenas um ou o outro. Não foram observadas variações significativas

na degradação durante o processamento das blendas que pudessem ser atribuídas ao efeito conjunto do aditivo e o compatibilizante.

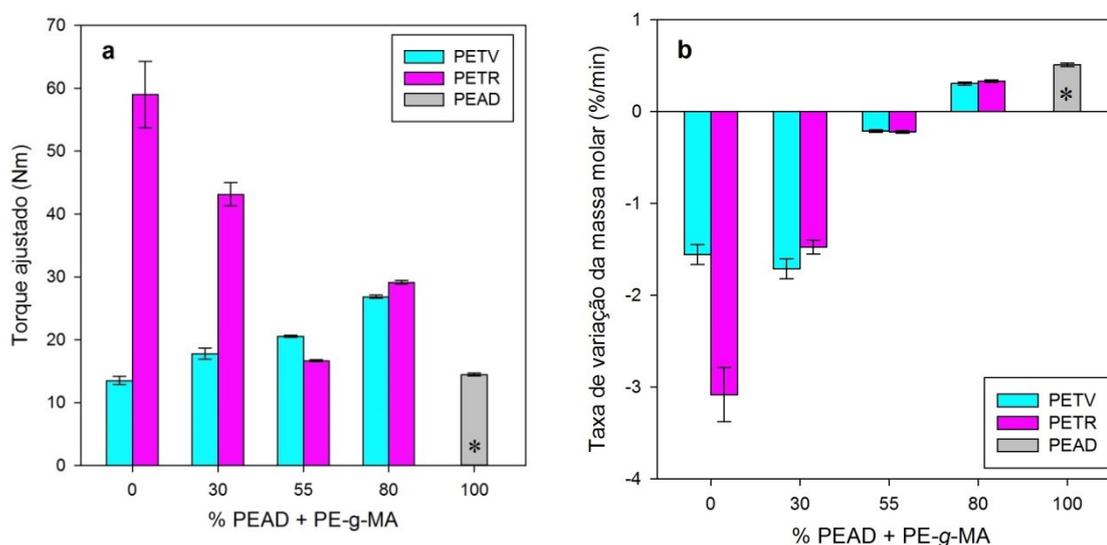


Figura 4.20: Torque médio ajustado a 265°C durante os últimos 2 min de processamento (a) e taxa de variação relativa da massa molar média ponderal no mesmo intervalo de tempo (b) para os componentes puros e as blendas compatibilizadas com 10% de PE-g-MA e aditivadas com 1 phr de joncryl, como função do teor de PEAD + PE-g-MA. O item marcado com * (PEAD) não foi aditivado com extensor de cadeia.

A comparação de todos os resultados disponíveis (Tabela 4.11) revelaram que, em relação à degradação incipiente durante o processamento, apenas PET e as blendas ricas em PET apresentaram valores significativos, $-R_M > 1$ %/min, como mostrado na Tabela 4.12. A degradação durante o processamento foi bastante moderada em todos os casos. Tanto a incorporação de aditivo quanto a de compatibilizante decresceu discretamente a degradação e o PET reciclado se mostrou mais sensível.

Tabela 4.12: Parâmetro $-R_M$ (%/min).

Composição	PETV	PETR	BLV	BLR	BLR
			3:1	3:1	1:1
Pristinas	ND	1,8	2,9	2,6	2,0
Aditivadas	1,6	3,1	1,2	1,4	ND
Compatibilizadas	ND	1,8	2,3	1,5	2,3
Aditivadas e Compatibilizadas	1,6	3,1	1,7	1,5	ND

ND: Não tiveram degradação significativa.

4.4 Análise térmica por DSC

Os eventos de mudança de fase (fusão durante os aquecimentos, cristalização a partir do fundido durante o resfriamento) foram identificados nos gráficos dos resultados “brutos” registrados pelo instrumento, o fluxo de calor (J) versus tempo (t). No caso das blendas foram observados picos separados para a fusão e cristalização de cada componente, como ilustra o exemplo na Figura 4.21:

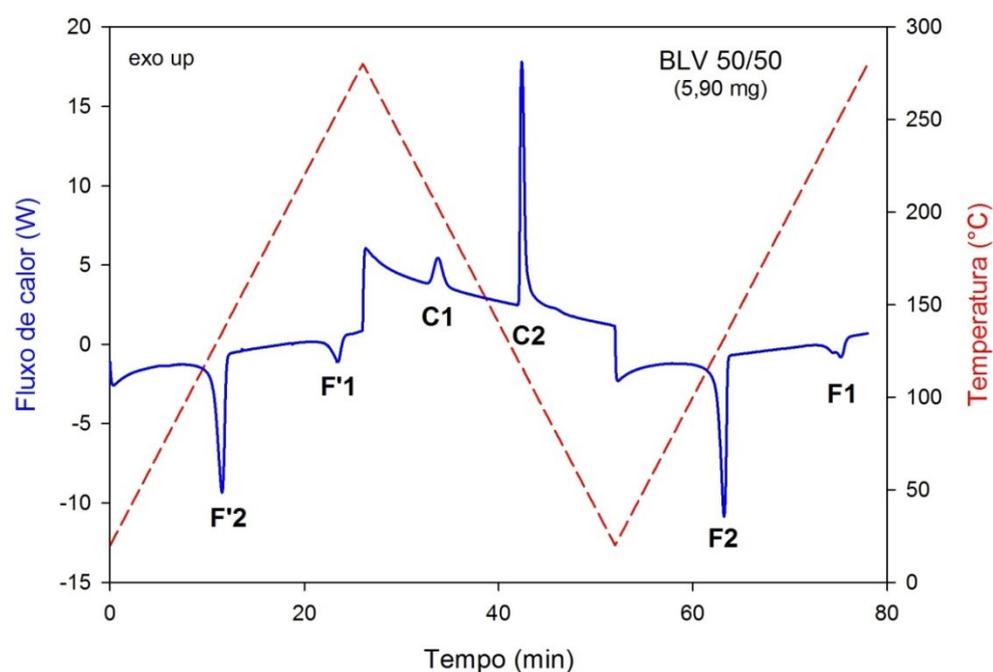


Figura 4.21: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda PEAD/PETV em proporção 50:50, com a identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C) do PET (1) e do PEAD (2).

Os eventos de mudança de fase foram codificados como se mostra a seguir: **F'2**: fusão do PEAD durante o primeiro aquecimento; **F'1**: fusão do PET durante o primeiro aquecimento; **C1**: cristalização do PET durante o resfriamento; **C2**: cristalização do PEAD durante o resfriamento; **F2**: fusão do PEAD durante o reaquecimento; **F1**: fusão do PET durante o reaquecimento.

Não foram observados eventos de cristalização a frio durante os aquecimentos, indicando que o PET cristalizou nas amostras processadas. A transição vítrea (T_g) do PET foi observada nas amostras de PETV e PETR.

A seguir é apresentada a análise detalhada dos eventos cristalização de PET e PEAD a partir do fundido em todas as amostras, realizados com ajuda do programa

INTEGRAL. Em todos os casos, para cada evento C1 e C2 (isto é, para cada polímero na amostra) foram apresentados os valores estimados de:

$T_{0,1\%}$ - Temperatura em que 0,1% do polímero cristalizável muda de fase.

$T_{50\%}$ - Temperatura em que 50% do polímero cristalizável muda de fase.

$T_{99,9\%}$ - Temperatura em que 99,9% do polímero cristalizável muda de fase.

T_c - Temperatura pico de cristalização.

c_{max} - Taxa máxima de cristalização (avaliada à temperatura T_c).

$\tau_{1/2}$ - Tempo necessário para atingir a cristalinidade relativa de 50%.

ΔH_c - Calor latente de cristalização por unidade de massa de polímero cristalizável na amostra.

ΔX_c - Cristalinidade (absoluta) do polímero na amostra.

Além dos parâmetros tabelados, em todos os casos foram apresentados em forma gráfica a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização como funções da temperatura, $x(T)$ e $c(T)$, respectivamente.

Parâmetros e gráficos semelhantes foram apresentados para os eventos de fusão durante o segundo aquecimento F1 e F2 nas amostras de PEAD, PETV e PETR e das blendas com 50% de cada componente. Os eventos de fusão no primeiro aquecimento F'1 e F'2 foram desconsiderados, por entender, seguindo a indicação na literatura, que são afetados pelas condições de armazenamento das amostras em questão (Akcelrud, 2007).

Como foi descrito na metodologia, o uso de software (programa INTEGRAL, no caso presente) para analisar os eventos de mudança de fase, assegurou a consistência dos resultados obtidos, afetando pouco sua precisão ou exatidão. O ponto mais fraco no procedimento de análise é a determinação visual do ponto inicial e final de cada evento. Por esse motivo, os gráficos utilizados para obter visualmente a temperatura inicial e final de cada evento, T_1 e T_2 respectivamente, em todos os casos estão incluídos no Apêndice A1.

4.4.1 Componentes

A Tabela 4.13 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PEAD, PETV, PETR e, no caso do PET, sem aditivo e com 1 phr joncryl, como reportados pelo programa INTEGRAL. A cristalização do PEAD foi encontrada com 59% esse valor foi aproximado ao encontrado por Silva (2017).

Tabela 4.13: Parâmetros de cristalização – Componentes.

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	c_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
5	PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0
1	PETV	C1	216,1	204,5	175,0	204,9	1,044	1,18	43,1	30,8
2	PETR	C1	216,0	205,7	188,7	205,5	1,127	1,06	43,7	31,2
3	PETVJ	C1	204,1	182,9	159,3	182,8	0,608	2,13	37,2	26,6
4	PETRJ	C1	207,9	191,4	165,0	191,6	0,779	1,67	37,1	26,5

A Tabela 4.14 apresenta os parâmetros para a fusão durante o reaquecimento para o PEAD, PETV, PETR e, no caso do PET, sem aditivo e com 1 phr joncryl, como reportados pelo programa INTEGRAL. Notou-se que houve uma pequena queda na temperatura de fusão para ambos os PETV e PETR com a adição do joncryl cerca de 2,9 e 5,0°C respectivamente. Os parâmetros para a fusão não foram afetados com a adição do joncryl.

Tabela 4.14: Parâmetros de fusão – Componentes.

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_{pf} (°C)	c_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_m (J/g)	ΔX_m (%)
5	PEAD	C2	97,8	130,9	139,9	132,4	0,911	3,37	184,1	62,8
1	PETV	C1	219,2	246,3	259,9	251,6	0,593	2,72	38,3	27,4
2	PETR	C1	221,2	247,5	260,6	252,2	0,644	2,64	40,2	28,7
3	PETVJ	C1	216,9	245,3	257,7	248,7	0,692	2,85	34,7	24,8
4	PETRJ	C1	211,1	242,1	256,6	247,2	0,577	3,11	34,3	24,5

As Figuras 4.22 e 4.23 ilustram graficamente as temperaturas pico de mudança de fase e as cristalinidades observadas, tanto para a cristalização durante o resfriamento (Figura 4.22) quanto para a fusão durante o reaquecimento (Figura 4.23).

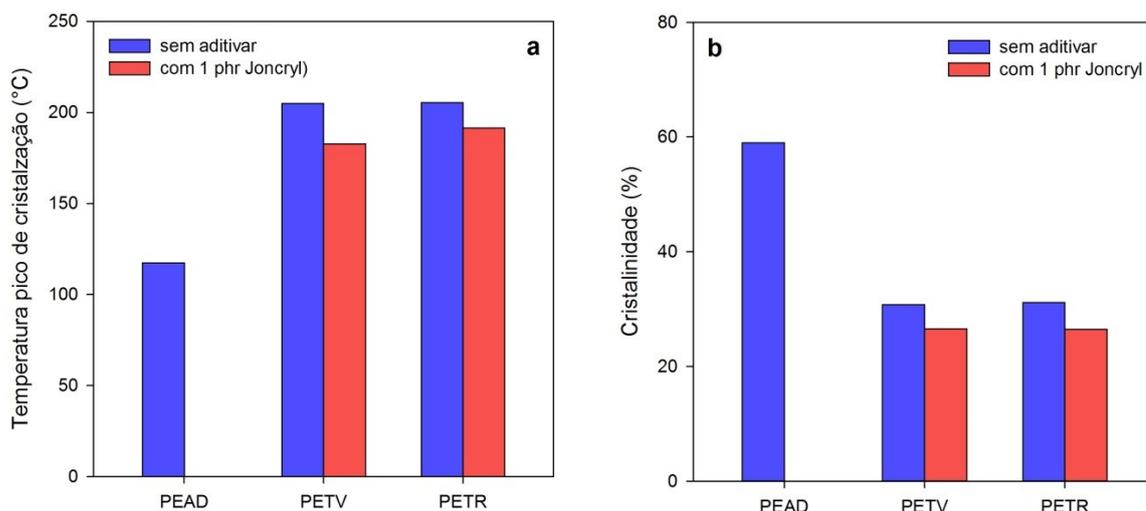


Figura 4.22: Temperatura pico (a) e cristalinidade exibida (b) na cristalização do PEAD, PETV e PETR a partir do fundido, puros e aditivados com 1 phr joncryl.

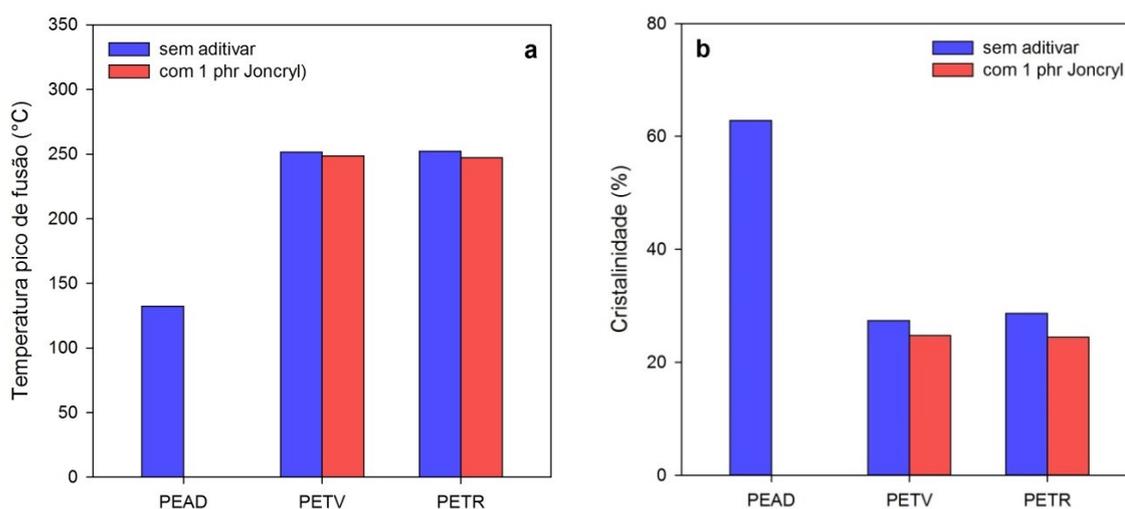


Figura 4.23: Temperatura pico (a) e cristalinidade exibida (b) na fusão do PEAD, PETV e PETR durante o reaquecimento, puros e aditivados com 1 phr joncryl.

Avaliando os resultados observou-se que o PEAD cristalizou rapidamente em torno de 115°C exibindo uma cristalinidade de 60%, o PET mais devagar, em torno de 205°C, exibindo uma cristalinidade de 25 a 30%. Não se observaram diferenças significativas entre o PET virgem e o PET reciclado.

A incorporação de 1 phr joncryl diminuiu (dificultou) a cristalização do PET, que cristalizou a temperaturas 22°C (PETV) e 14°C (PETR) mais baixas que o polímero puro, exibindo uma cristalinidade 4 a 5% menor. Esse fato pode ter ocorrido devido à grande interação do aditivo com o PET, a baixa massa molar do aditivo e a menor energia de ativação do sistema.

Resultados semelhantes, porém, menos expressivos, foram observados no processo de fusão durante o reaquecimento. Coube assinalar que o PET fundiu na forma de um pico duplo. A presença de joncryl não alterou o ponto de fusão, mas “ocultou” o pico menor, que virou um ombro maior, como mostrado na Figura 4.24.

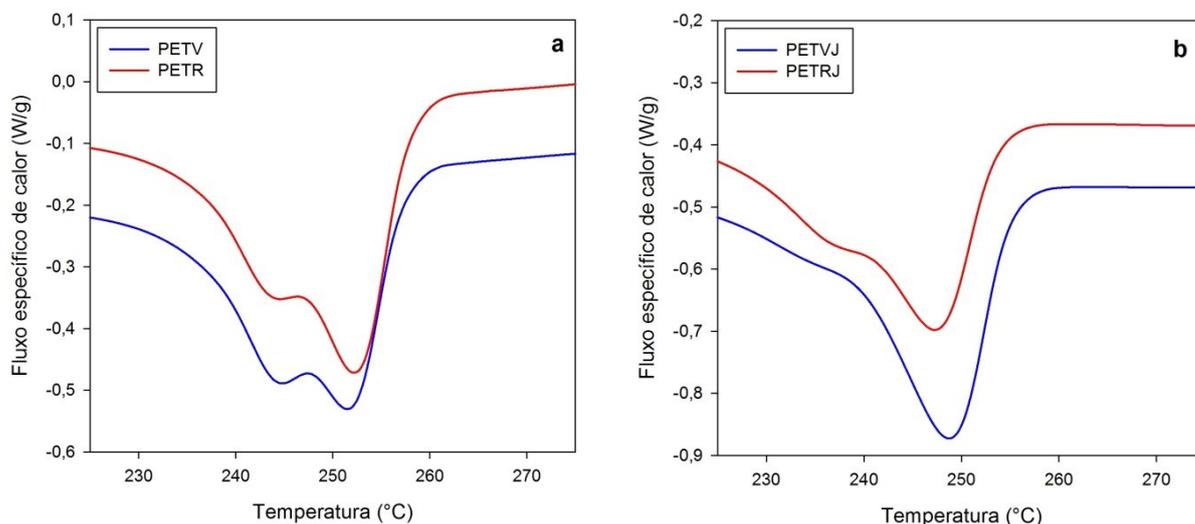


Figura 4.24: Fluxo específico de calor versus temperatura para a fusão de PETV e PETR sem (a) e com (b) incorporação de 1 phr joncryl.

A temperatura de transição vítrea T_g , assim como variação de calor específico durante a transição, foram avaliados durante o reaquecimento das amostras de PET sem e com aditivação, de acordo com o procedimento recomendado na norma ASTM D 3418. Os resultados se encontram na Tabela 4.15 e os gráficos utilizados no Apêndice A1.

Tabela 4.15: Parâmetros da transição vítrea.

ID	Sistema	T_g (°C)	ΔC_p J/g°C
1	PETV	79,6	-0,09
2	PETR	81,0	-0,10
3	PETVJ	80,0	-0,16
4	PETRJ	75,4	-0,23

A T_g do PET, foi encontrada em torno de 80°C, foi a mesma para o polímero virgem e reciclado, porém com a adição do joncryl a T_g do PETR baixou cerca de 5,6°C, provavelmente devido as impurezas encontradas nesse polímero.

4.4.2 Blendas não aditivadas

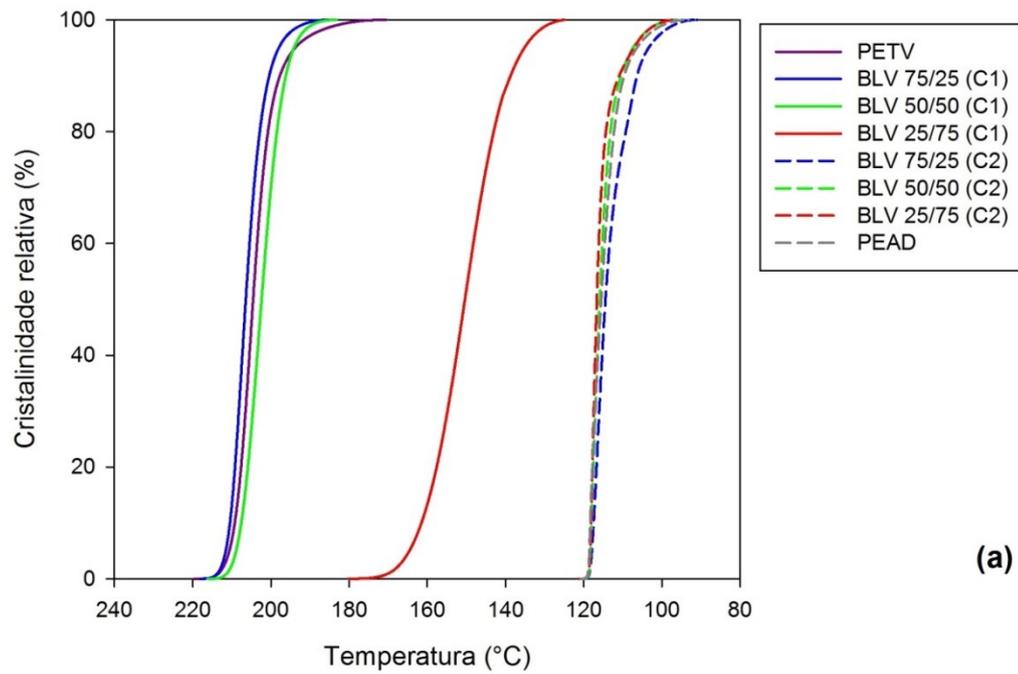
4.4.2.1 *Cristalização a partir do fundido*

A Tabela 4.16 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras” (sem aditivar) reportados pelo programa INTEGRAL. Observou-se que houve uma diminuição de cerca de 54,2°C na temperatura de cristalização do evento C1 referente ao PET para a blenda contendo 75% de PEAD, a taxa de cristalização diminuiu cerca de 50%, no entanto a cristalinidade aumentou 5,3%. Para as blendas contendo o PETR no evento C1 quanto maior a quantidade de PEAD menor foi a temperatura de pico de cristalização, a taxa de cristalização diminuiu para as blendas contendo 50 e 75% de PETR, porém houve uma queda brusca na percentagem cristalização para as blendas contendo 50% e maior ainda para a blenda contendo 75% de PETR, provavelmente houve um erro de calibração do equipamento para que isso ocorresse. Os eventos C2s referentes ao PEAD não foram afetados.

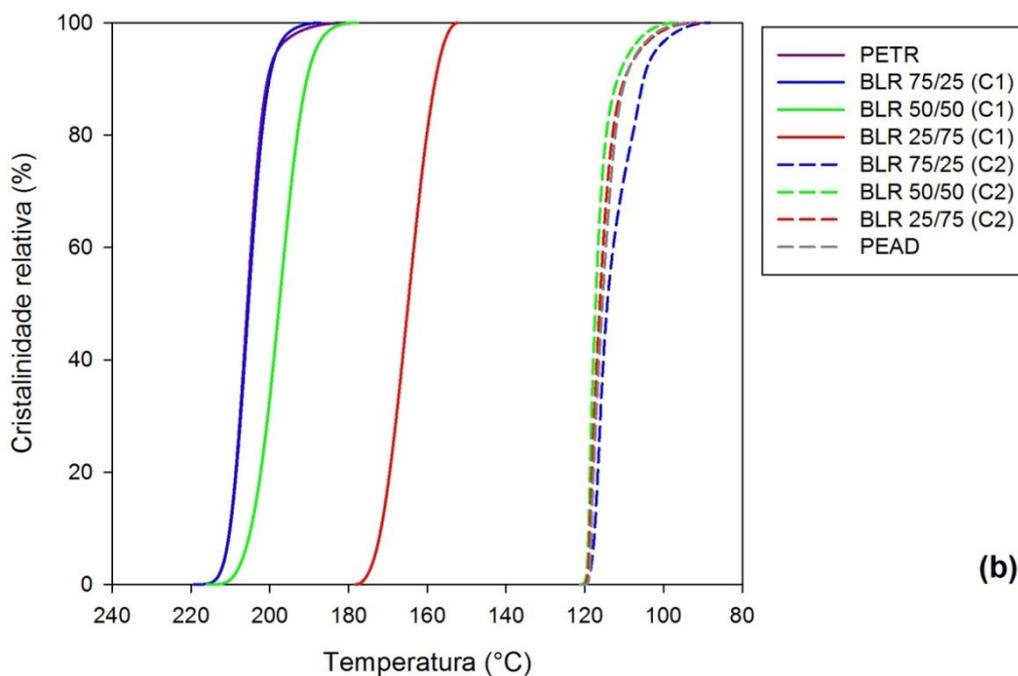
Tabela 4.16: Parâmetros de cristalização a partir do fundido para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras” (sem aditivo).

ID	Sistema	Evento	$T_{0, 1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99, 9\%}$ (°C)	T_c (°C)	c_{max} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
1	PETV	C1	216,1	204,5	175,0	204,9	1,044	1,18	43,1	30,8
10	BLV75/25	C1	215,9	206,4	187,6	207,1	1,135	0,98	41,6	29,7
9	BLV50/50	C1	213,5	202,4	185,7	202,6	0,916	1,13	39,2	28,0
6	BLV25/75	C1	175,6	150,4	125,9	150,7	0,471	2,52	24,9	36,1
10	BLV75/25	C2	119,2	114,4	93,2	107,8	1,418	0,50	159,1	54,3
9	BLV50/50	C2	119,3	115,9	98,0	116,8	1,888	0,40	164,6	56,2
6	BLV25/75	C2	119,7	116,5	102,6	117,6	2,051	0,39	172,6	58,9
5	PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0
2	PETR	C1	215,9	205,7	184,2	205,5	1,109	1,05	44,6	31,8
11	BLR75/25	C1	215,9	205,4	189,4	205,4	1,042	1,07	41,8	29,9
9	BLR50/50	C1	212,3	197,6	180,4	197,2	0,729	1,48	26,3	18,8
7	BLR25/75	C1	177,4	164,9	152,8	165,0	0,702	1,25	2,9	2,0
11	BLR75/25	C2	119,8	114,2	90,5	106,4	1,476	0,58	164,7	56,2
9	BLR50/50	C2	120,4	117,2	99,0	118,2	2,269	0,37	166,6	56,9
7	BLR25/75	C2	120,0	116,2	94,2	117,5	1,582	0,46	168,5	57,5
5	PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0

As Figuras 4.25 e 4.26 mostram a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização, respectivamente, como funções da temperatura.



(a)



(b)

Figura 4.25: Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD sem aditivo preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços).

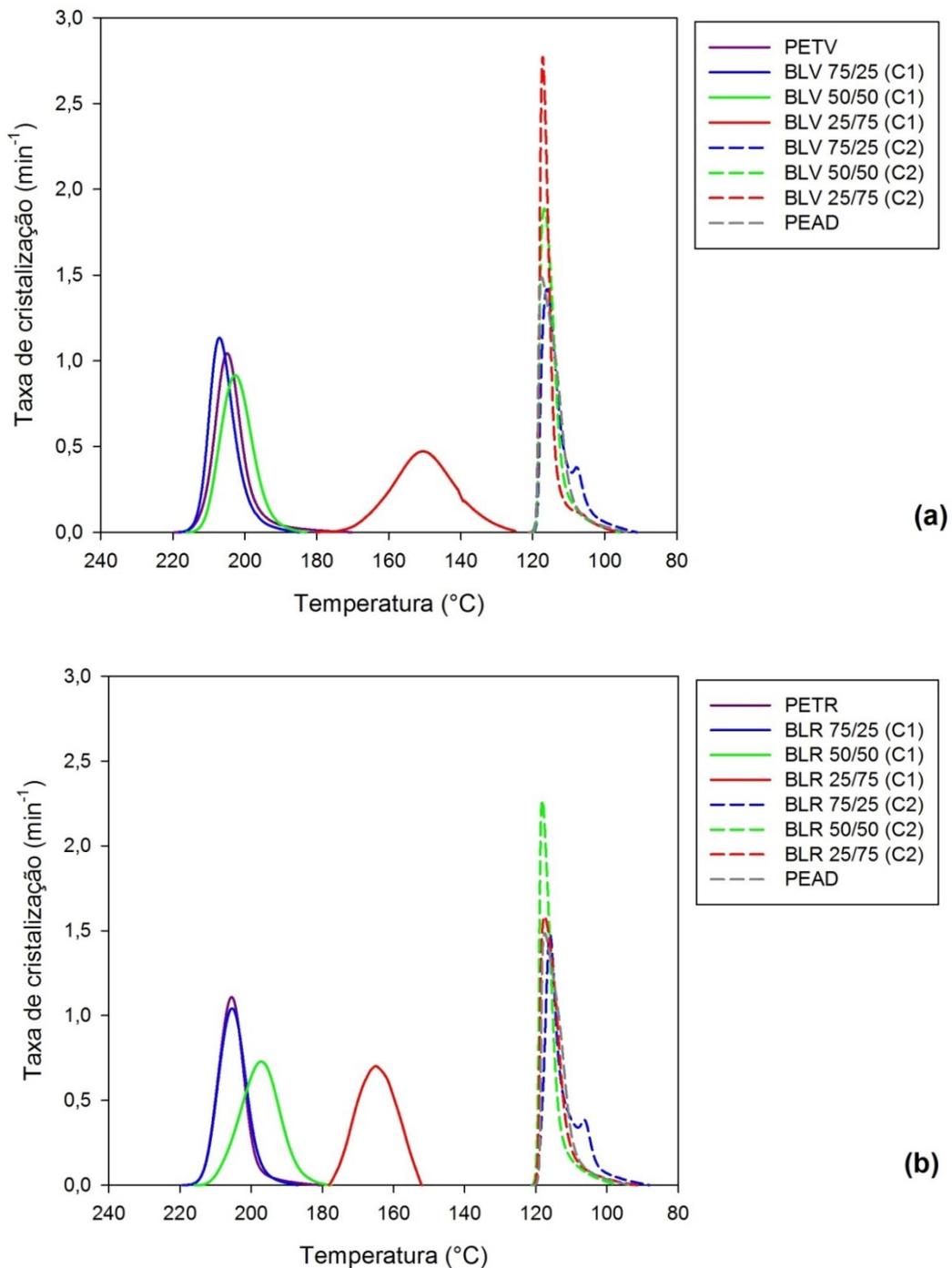


Figura 4.26: Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD sem aditivo preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento **C1**, linhas cheias) e do PEAD (evento **C2**, linhas de traços).

As Figuras 4.27 e 4.28 ilustram graficamente a dependência da temperatura de cristalização e da cristalinidade do PEAD e do PET com o tipo e teor de PET nas blendas.

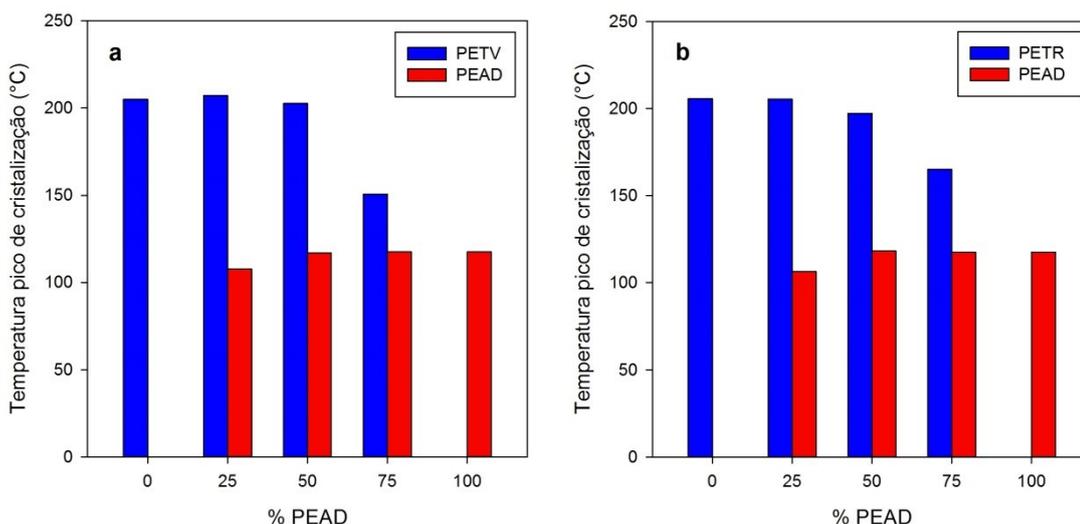


Figura 4.27: Temperatura de pico de cristalização do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).

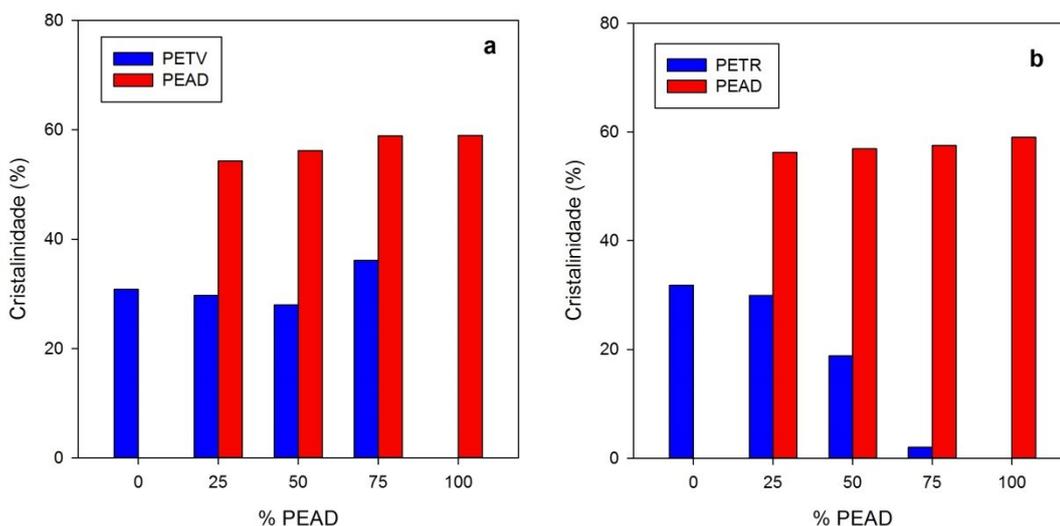


Figura 4.28: Cristalinidade do PET e do PEAD nas blendas PET/PEAD preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b).

Assumiou-se que as blendas PET/PEAD foram imiscíveis, pois os polímeros fundiram e cristalizaram separadamente na blanda, o PEAD apresentou baixa reatividade química onde as regiões mais reativas das moléculas de PEAD foram as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações (Miles e Briston, 1965), a morfologia das mesmas deve ser levada em consideração na interpretação dos resultados obtidos. Esperou-se uma dispersão de partículas de PEAD numa matriz de PET nas blendas contendo 75% PET e 25% PEAD; nas blendas com 75 % PEAD e

25% PET a fase contínua foi provavelmente PEAD e fase dispersa PET. Nada pôde ser afirmado a priori nas blendas com 50% de cada componente.

As Figuras 4.27 e 4.28 sugeriram que as diferenças em morfologia não afetaram a cristalização de PEAD, mas sim a cristalização de PET – pelo menos no caso em que o teor de PET (virgem ou reciclado) é reduzido 25%.

O PEAD cristalizou em um pico agudo e moderadamente assimétrico (evento C2). A presença, o tipo (PETV ou PETR) e o teor de PET não afetaram significativamente a cristalização de PEAD. A temperatura de cristalização do PEAD diminuiu de 118°C (PEAD puro) para 108°C (blenda com 75% PETV) ou 106°C (blenda com 75% PETR): uma moderada queda de 10 a 12°C. A cristalinidade foi ainda menos afetada, ficando na faixa de 54 a 59% em todos os casos.

O PET cristalizou em um pico mais largo e simétrico do que o PEAD (evento C1) a temperaturas em torno de 200°C quando o teor de PEAD foi de 0 a 50%, caindo para 150°C nas blendas com 25% PETV e 165°C nas blendas com 25% PETR: uma queda bastante significativa de 35 a 50°C. A cristalinidade manteve-se em torno de 30% nas blendas com PETV, mas sofreu uma queda progressiva com o aumento do teor de PEAD nas blendas com PETR, chegando a 2% de cristalinidade na blenda com 75% PEAD. Mais uma vez pôde ser comprovada a recuperação do PETR reciclado, pois a literatura diz que quanto mais maior o peso molecular e as ramificações da cadeia aumentam a cristalinidade diminuiu (Candian, 2007; Barros e Branciforti, 2018).

4.4.2.2 Fusão no reaquecimento

A Tabela 4.17 apresenta os parâmetros de fusão no reaquecimento para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras (sem aditivo) reportados pelo programa INTEGRAL.

Tabela 4.17: Parâmetros de fusão no reaquecimento para o PEAD, PETV, PETR e as blendas puras (sem aditivo).

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_{pf} (°C)	c_{max} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_m (J/g)	ΔX_m (%)
1	PETV	F1	219,2	246,3	259,9	251,6	0,593	2,72	38,3	27,4
10	BLV75/25	F1	225,1	249,0	261,2	251,2	0,697	2,39	39,5	28,3
8	BLV50/50	F1	220,6	247,7	261,2	252,5	0,635	2,72	37,7	26,9
6	BLV25/75	F1	220,9	246,9	260,5	251,9	0,583	2,62	38,0	27,1
10	BLV75/25	F2	80,3	128,5	136,9	130,4	1,067	4,86	169,1	57,7
8	BLV50/50	F2	103,8	129,9	136,7	131,8	1,179	2,64	173,0	59,1
6	BLV25/75	F2	76,1	127,6	135,3	130,4	1,057	5,18	192,8	65,8
3	PEAD	F2	97,8	130,9	139,9	132,4	0,911	3,37	184,1	62,8
2	PETR	F1	221,2	247,5	260,6	252,2	0,644	2,64	40,2	28,7
11	BLR75/25	F1	218,6	246,5	260,0	251,3	0,635	2,80	39,0	27,9
9	BLR50/50	F1	228,0	248,8	260,8	251,4	0,764	2,09	34,8	24,9
7	BLR25/75	F1	223,1	249,0	261,8	251,6	0,682	2,59	43,8	31,3
11	BLR75/25	F2	107,0	127,8	133,8	129,7	1,410	2,11	160,9	54,9
9	BLR50/50	F2	86,2	129,2	136,0	131,2	1,237	4,33	188,5	64,3
7	BLR25/75	F2	85,5	130,1	138,7	131,9	0,963	4,51	187,1	63,8
5	PEAD	F2	97,8	130,9	139,9	132,4	0,911	3,37	184,1	62,8

Os parâmetros de fusão de cada componente na blenda foram independentes da composição e semelhantes aos dos componentes puros. A temperatura pico de fusão do PET (evento **F1**) foi de $251,7 \pm 0,5$ °C e sua cristalinidade $27,8 \pm 1,8\%$. A temperatura do pico de fusão do PET (evento **F2**) foi de $131,3 \pm 1,0$ °C e sua cristalinidade $61,4 \pm 3,8\%$. Os desvios padrão calculados foram da ordem da incerteza experimental esperada. Por esse motivo, os eventos de fusão não foram analisados para as blendas aditivadas e compatibilizadas.

4.4.3 Blendas aditivadas com 1 phr joncryl

A Tabela 4.18 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para PETV, PETR e as blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl. Os parâmetros para o PEAD sem aditivar (já que o aditivo joncryl não reage com poliolefinas puras) foram incluídos para comparação. Com a adição do joncryl nas blendas houve um queda na temperatura de cristalização, porém a queda na cristalinidade doPET foi brusca no evento C1 referente para todas as blendas. A taxa de cristalização também diminuiu. O evento C2 referente ao PEAD não foi afetado. Apenas a blenda BLRJ25/75 apresentou um aumento expressivo para a cristalinidade do PETR e diminuição do evento C2 da cristalinidade referente ao PEAD, devido provavelmente a problemas no equipamento de análise.

Tabela 4.18: Parâmetros de cristalização – Blendas aditivadas.

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	c_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
3	PETVJ	C1	203,6	182,8	153,7	182,8	0,599	2,09	38,0	27,1
16	BLVJ75/25	C1	174,2	153,5	131,1	153,5	0,492	2,07	7,1	5,1
14	BLVJ50/50	C1	198,1	168,7	140,4	170,6	0,342	2,94	17,2	12,2
12	BLVJ25/75	C1	166,6	150,6	133,8	151,1	0,503	1,60	1,8	1,3
16	BLVJ75/25	C2	115,9	113,9	99,0	117,8	6,169	0,16	165,7	56,6
14	BLVJ50/50	C2	119,8	116,7	100,8	117,2	2,559	0,39	163,6	55,8
12	BLVJ25/75	C2	120,0	116,2	93,6	118,1	1,719	0,44	164,6	56,2
5	PEAD	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0
3	PETRJ	C1	208,0	191,5	169,6	191,6	0,792	1,67	36,3	25,9
17	BLRJ75/25	C1	208,2	193,8	165,3	194,6	0,773	1,44	37,6	26,8
15	BLRJ50/50	C1	205,8	183,8	141,7	188,6	0,395	2,19	31,5	22,5
13	BLRJ25/75	C1	208,3	194,6	165,4	295,1	0,805	1,39	112,4	80,1
17	BLRJ75/25	C2	119,8	116,1	100,8	117,0	2,207	0,40	168,4	57,5
15	BLRJ50/50	C2	120,1	117,2	99,5	117,8	2,455	0,37	168,9	57,6
13	BLRJ25/75	C2	119,9	116,8	101,3	117,3	2,664	0,36	52,9	18,7
5	PEAD*	C2	119,6	115,5	95,6	117,5	1,486	0,48	172,9	59,0

* sem aditivar

As Figuras 4.29 e 4.30 mostraram a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização, respectivamente, como função da temperatura.

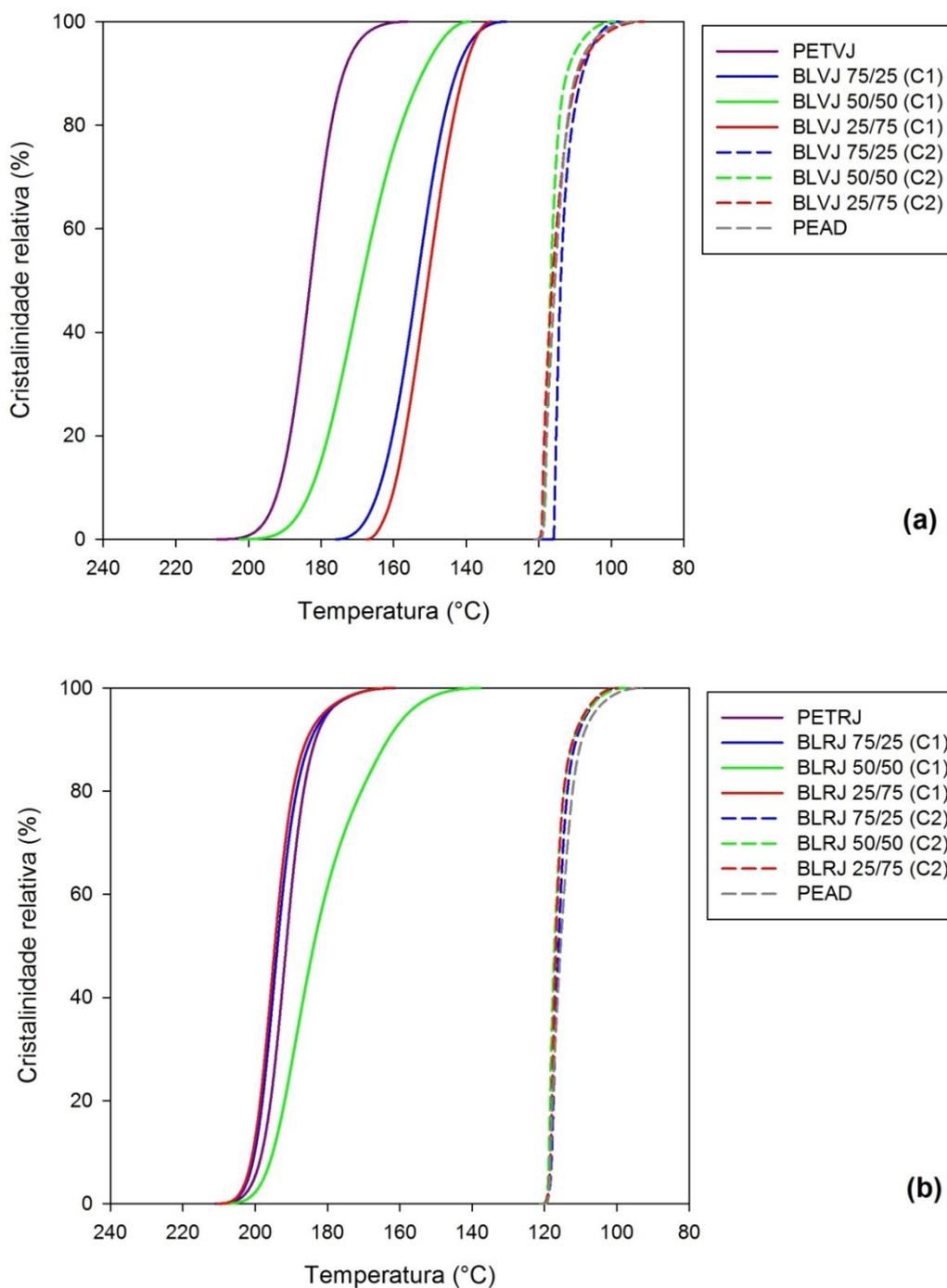


Figura 4.29: Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.

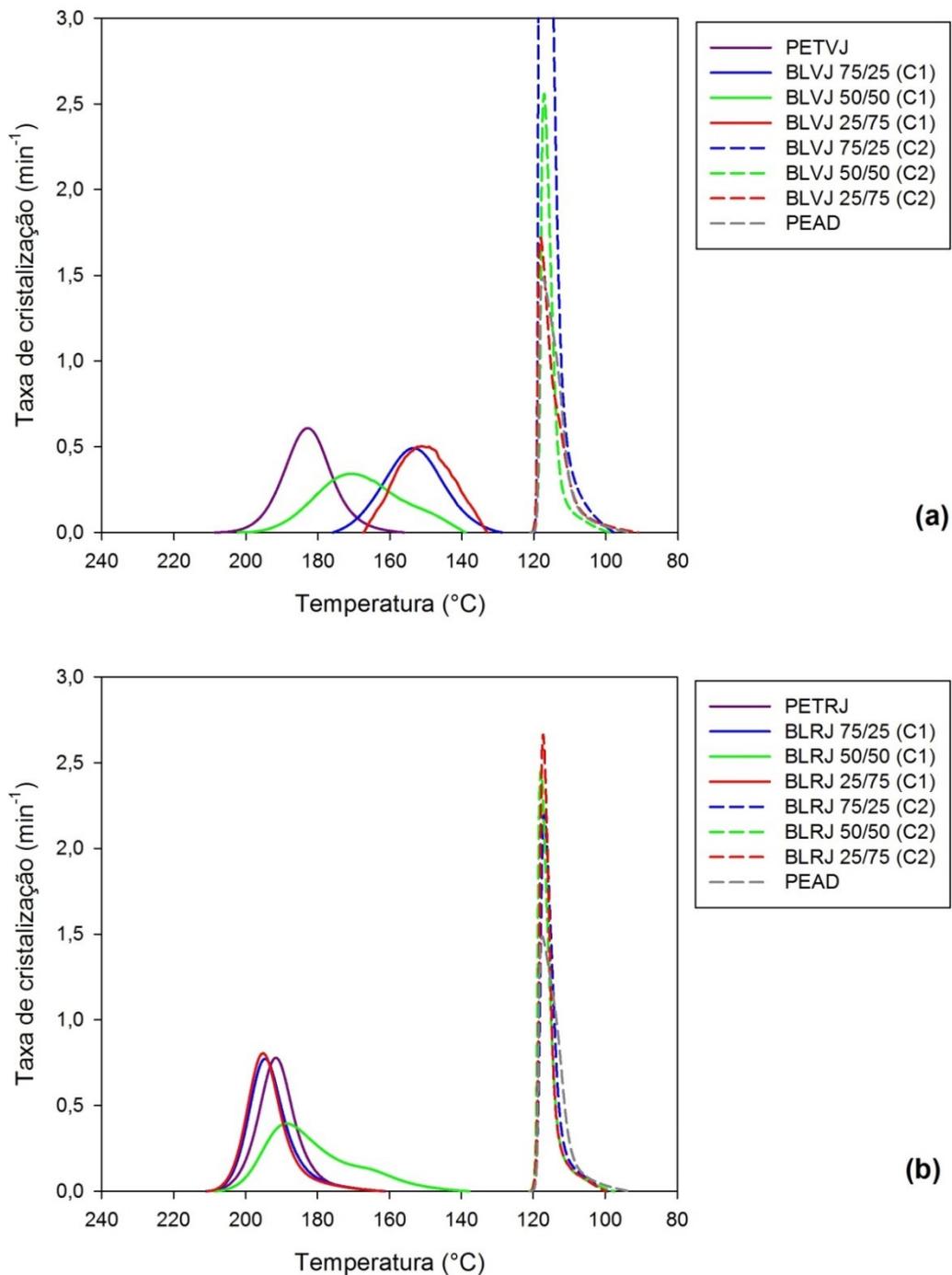


Figura 4.30: Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para a blendas PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.

As Figuras 4.31 e 4.33 ilustram graficamente a dependência da temperatura de cristalização e da cristalinidade do PEAD e do PET com o tipo e teor de PET nas blendas.

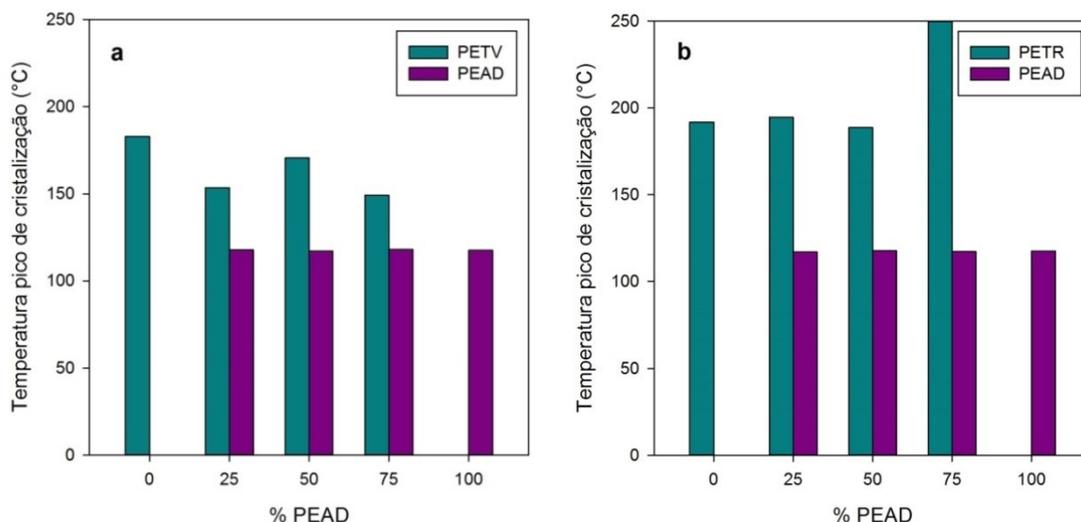


Figura 4.31: Temperatura pico de cristalização do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.

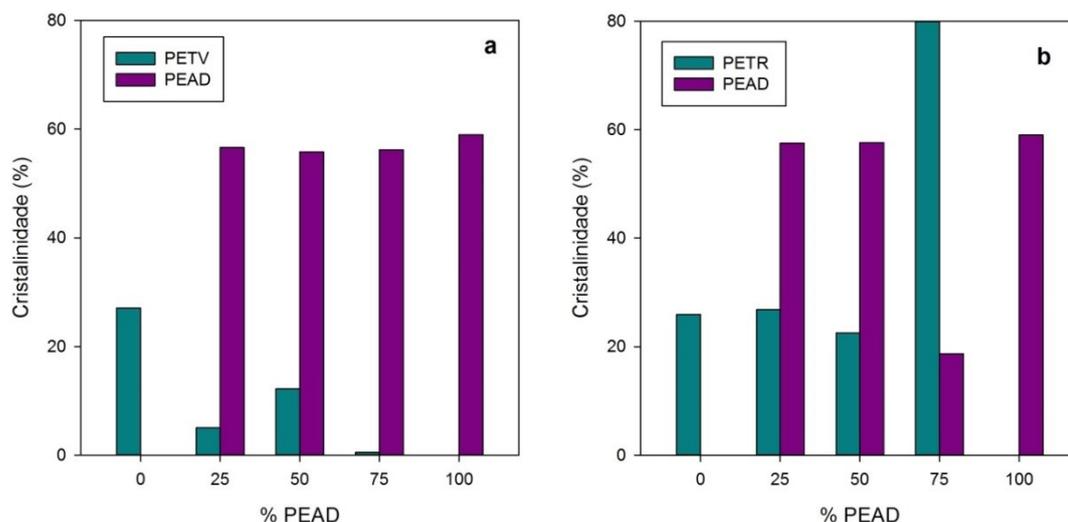


Figura 4.32: Cristalinidade do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PEAD puro não foram aditivadas.

Repetem-se os padrões observados nas blends puras. A cristalização do PEAD (evento C2) não foi afetada significativamente pela presença do PET e pela aditivação com joncryl. Porém, a cristalização do PET (evento C1) foi bastante afetada pelo aditivo. Nas amostras preparadas com PET virgem, a temperatura pico de cristalização decresceu entre 20 e 50°C e a cristalinidade exibida em 15 a 35%, o que pode talvez ser atribuído a uma significativa reação de extensão de cadeia com os produtos

dificultando a cristalização do PET. Nas amostras preparadas com PET reciclado observou-se um efeito semelhante, mas de menor intensidade: a temperatura pico caiu em 10°C e a cristalinidade em 5%, aproximadamente.

4.4.4 Blendas compatibilizadas com 10% PE-g-MA

A Tabela 4.19 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para as blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA.

Tabela 4.19: Parâmetros de cristalização – Blendas compatibilizadas.

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	c_{max} (min ⁻¹)	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
22	BLVM70/20	C1	213,2	198,3	173,8	198,7	0,752	1,50	43,9	31,4
20	BLVM45/45	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
18	BLVM20/70	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
22	BLVM70/20	C2	119,3	115,3	88,3	106,0	1,847	0,43	244,3	83,4
20	BLVM45/45	C2	119,3	116,9	104,8	117,7	2,409	0,32	180,4	61,6
18	BLVM20/70	C2	119,6	116,5	96,4	117,8	1,836	0,41	188,2	64,2
23	BLRM70/20	C1	212,2	199,2	178,1	198,9	0,890	1,32	42,2	30,2
21	BLRM45/45	C1	210,0	188,7	165,1	188,4	0,541	2,14	21,8	15,6
19	BLRM20/70	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
23	BLRM70/20	C2	119,6	115,7	99,6	105,6	2,056	0,44	224,7	76,7
21	BLRM45/45	C2	119,9	117,5	105,2	118,0	2,630	0,33	188,5	64,3
19	BLRM20/70	C2	119,9	117,8	106,6	118,4	2,373	0,35	174,1	59,4

NV – não visualizada.

Nas blendas com 20 e 45% PETV e com 20% PETR não foram observados os eventos de cristalização de PET (C1), possivelmente a presença no anidrido maléico tenha tornado o PET amorfo nessas amostras. Houve um aumento significativo na cristalinidade do PEAD nas blendas BLVM70/20 e BLRM/20 cerca de mais de 23 e 15% respectivamente, provavelmente a cristalização dos dois polímeros ocorreram de forma simultânea e devido a interação entre o compatibilizante e o PEAD. As Figuras 4.33 e 4.34 mostram a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização, respectivamente, como funções da temperatura, e as Figuras 4.35 e 4.36 ilustram graficamente a

dependência da temperatura de cristalização e da cristalinidade do PEAD e do PET com o tipo e teor de PET nas blendas.

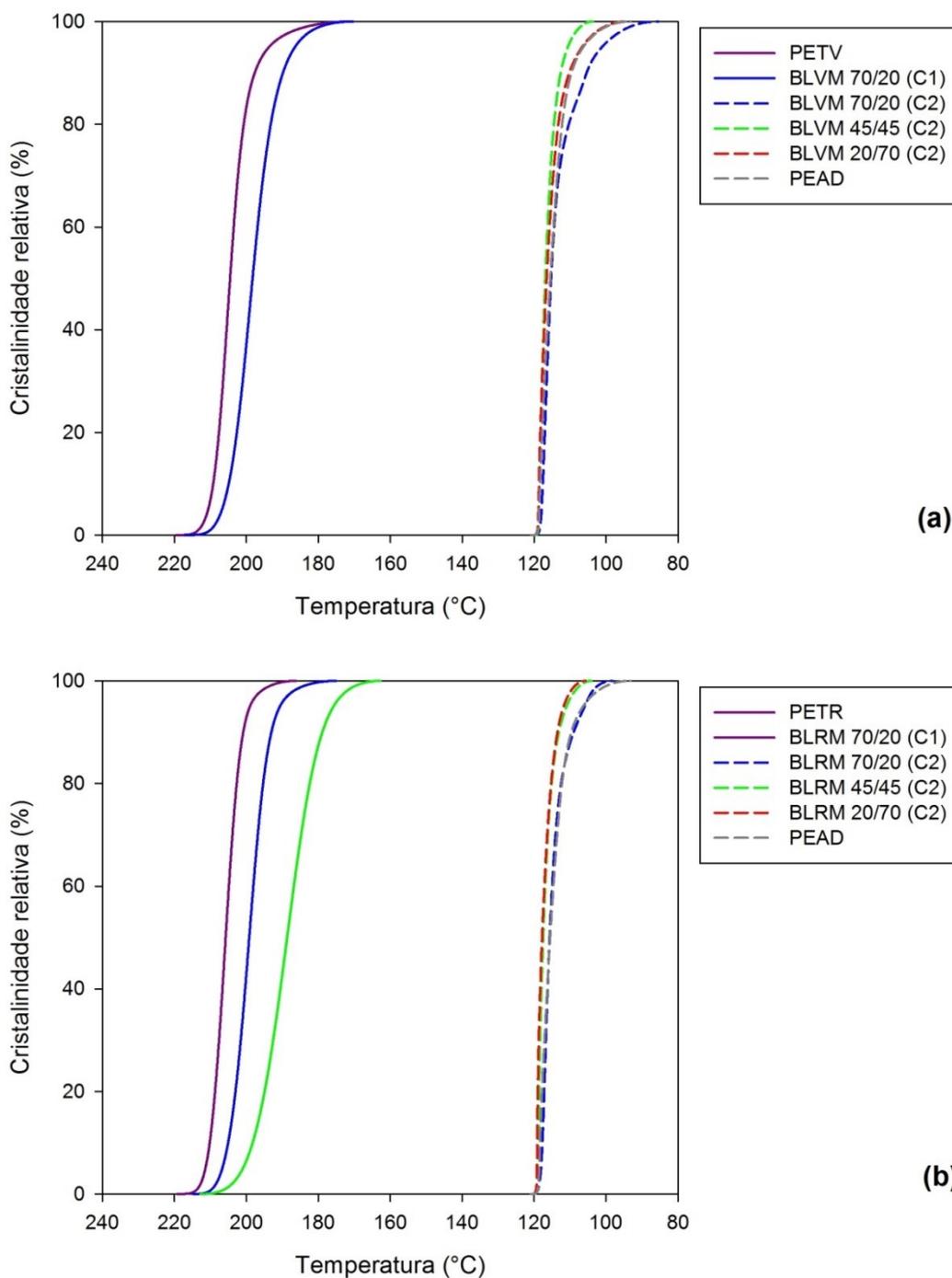


Figura 4.33: Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.

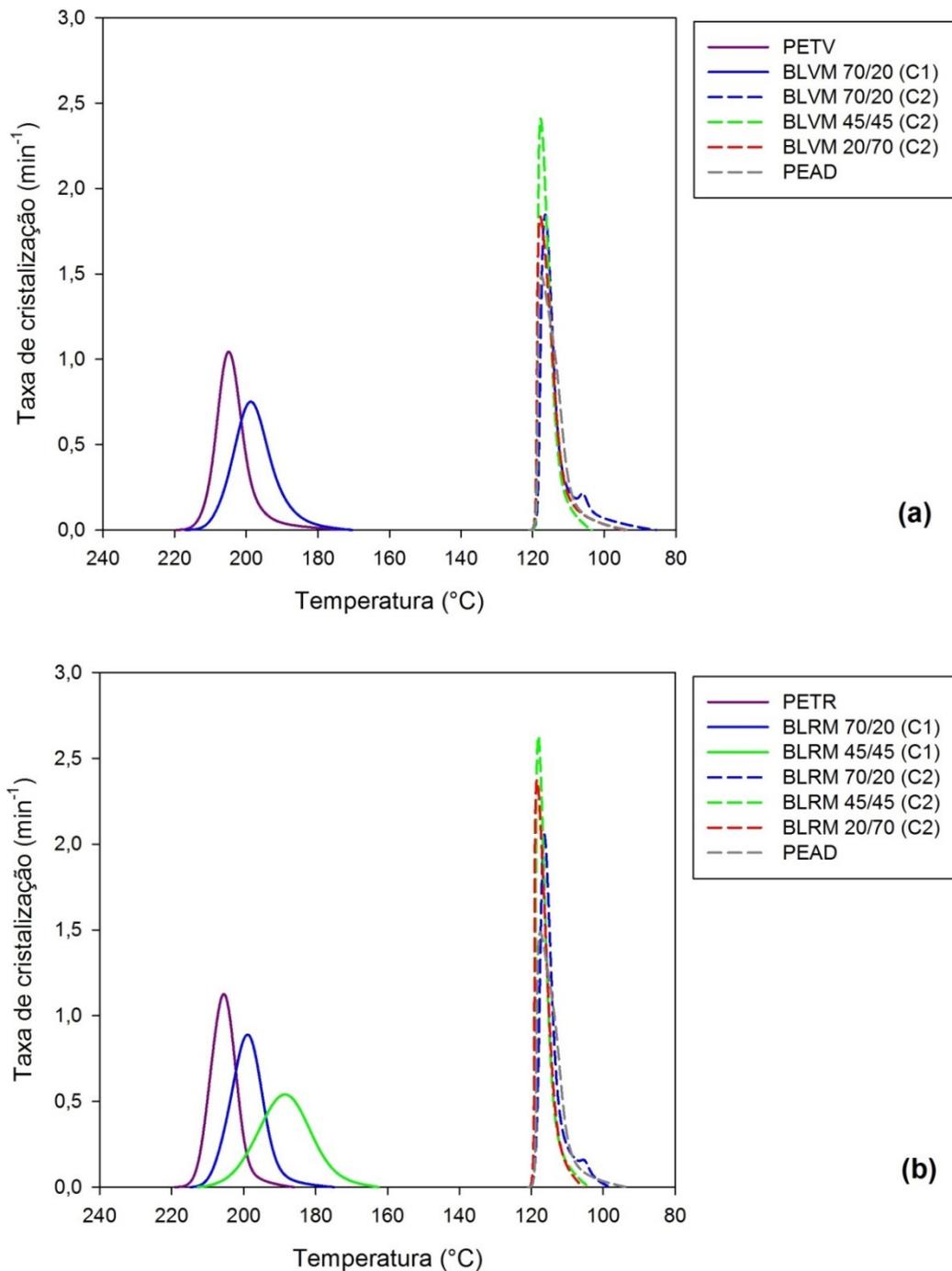


Figura 4.34: Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.

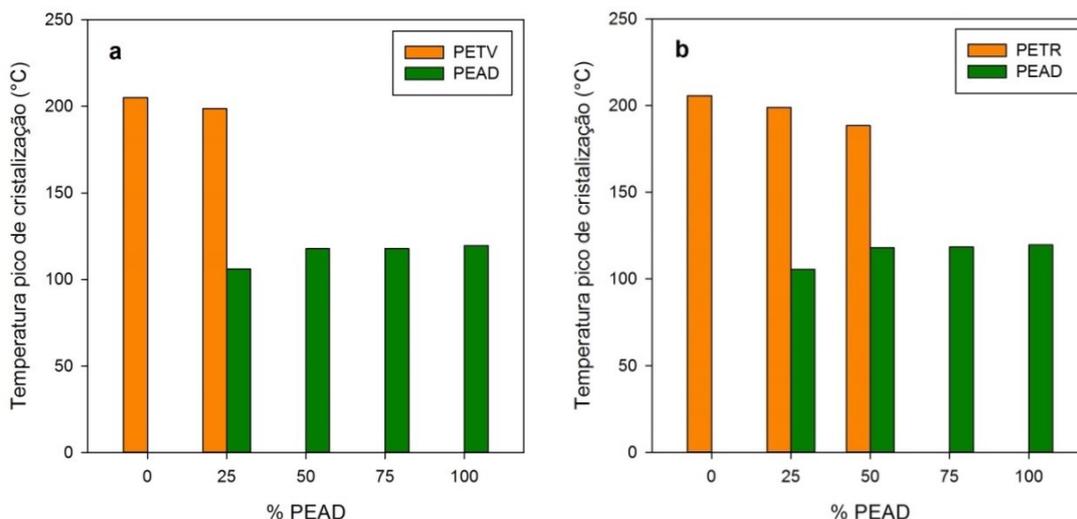


Figura 4.35: Temperatura de pico de cristalização do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.

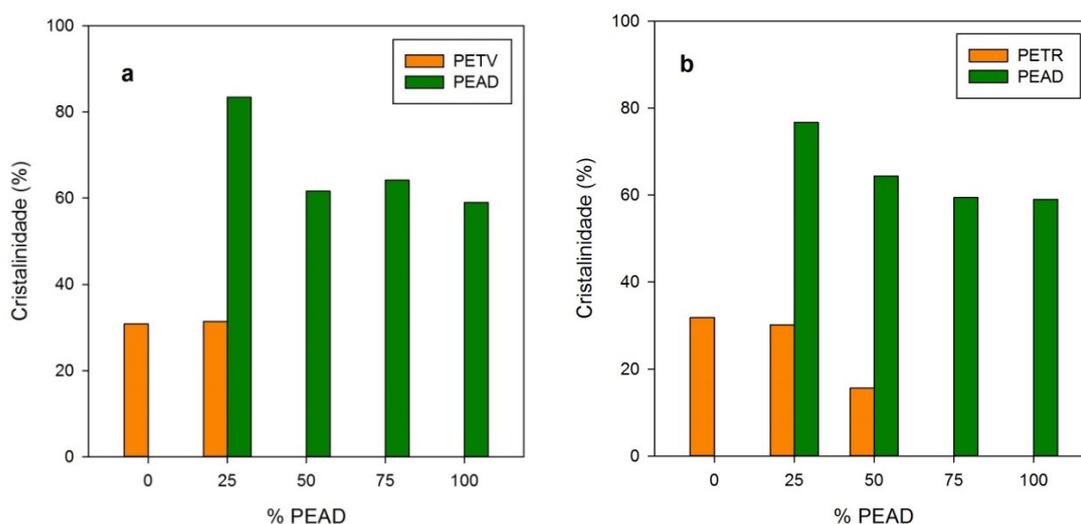


Figura 4.36: Cristalinidade do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras dos componentes puros (PETV, PETR e PEAD) não foram compatibilizadas.

A adição de compatibilizante PE-g-MA resultou em mínimo efeito na cristalização do PEAD, mas perturbou significativamente a cristalização do PET – especialmente do PETV. O evento de cristalização a partir do fundido de PET não foi observado nas blends com 20 e 45% PETV e com 20% PETR. Porém, uma pequena fração de PET fundiu no segundo aquecimento nesses materiais, o que indicou a presença de uma fase cristalina de PET. A discrepância pôde ser atribuída à co-

cristalização dessa pequena quantidade de PET com o PEAD, ou a cristalização ocorreu de forma simultânea dos dois polímeros.

4.4.5 Blendas compatibilizadas com 10% PE-g-MA e aditivadas com 1phr joncryl

A Tabela 4.20 apresenta os parâmetros de cristalização a partir do fundido para as blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD compatibilizadas com 10% PE-g-MA e aditivadas com 1 phr joncryl.

Tabela 4.20: Parâmetros de cristalização – Blendas compatibilizadas e aditivadas.

ID	Sistema	Evento	$T_{0,1\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{99,9\%}$ (°C)	T_c (°C)	c_{max} (min^{-1})	$\tau_{1/2}$ (min)	ΔH_c (J/g)	ΔX_c (%)
28	BLVMJ70/20	C1	205,0	187,1	164,4	187,6	0,588	1,80	34,6	24,7
26	BLVMJ45/45	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
24	BLVMJ20/70	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
28	BLVMJ70/20	C2	120,3	116,2	92,0	118,0	1,781	0,43	229,0	78,2
26	BLVMJ45/45	C2	120,1	116,6	89,6	118,2	1,800	0,40	199,7	68,2
24	BLVMJ20/70	C2	120,0	117,6	92,6	118,9	2,179	0,34	196,5	67,1
29	BLRMJ70/20	C1	199,5	177,7	139,4	181,0	0,424	2,18	26,6	19,0
27	BLRMJ45/45	C1	213,3	189,0	163,8	188,7	0,512	2,43	25,4	18,2
25	BLRM20/70	C1	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV	NV
29	BLRMJ70/20	C2	119,5	115,6	92,0	117,1	1,711	0,42	228,8	78,1
27	BLRMJ45/45	C2	120,2	117,7	91,2	118,4	2,586	0,35	205,2	70,0
25	BLRMJ20/70	C2	120,2	118,1	98,1	119,1	2,311	0,33	186,4	63,6

NV: Não visualizada.

Nas blendas com 20 e 45% PETV e com 20% PETR não foram observados os eventos de cristalização de PET (C1), possivelmente devido o sinergismo do aditivo com o compatibilizante ter deixado o PET amorfo nessas amostras, comprovando assim a compatibilização. No entanto, verificou-se que houve um incremento na cristalinidade do PEAD para as blendas tanto contendo o PETV quanto o PETR. As Figuras 4.37 e 4.38 mostram a cristalinidade relativa e a taxa de cristalização,

respectivamente, como funções da temperatura, e as Figuras 4.39 e 4.40 ilustram graficamente a dependência da temperatura de cristalização e da cristalinidade do PEAD e do PET com o tipo e teor de PET nas blendas.

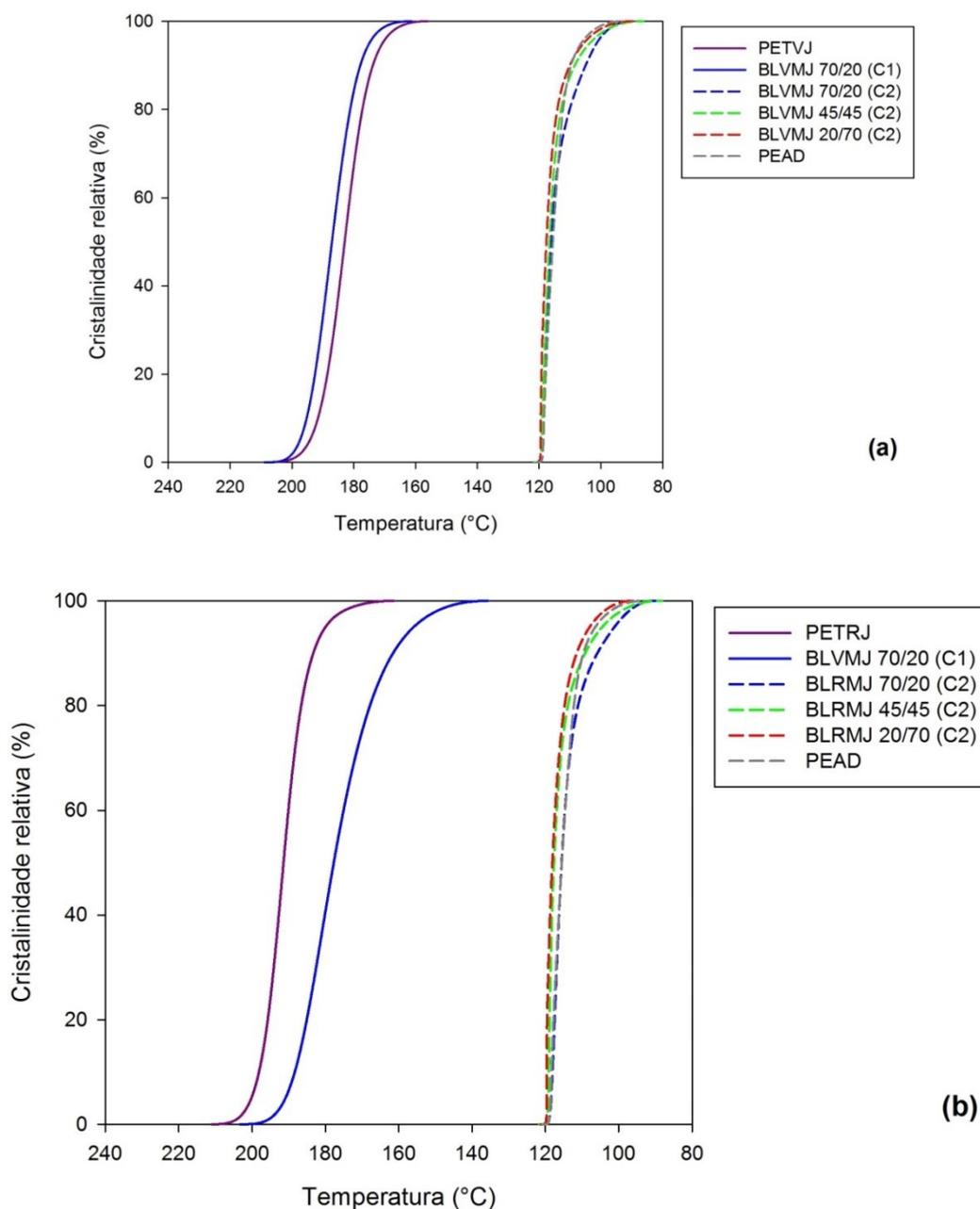


Figura 4.37: Cristalinidade relativa a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD simultaneamente aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.

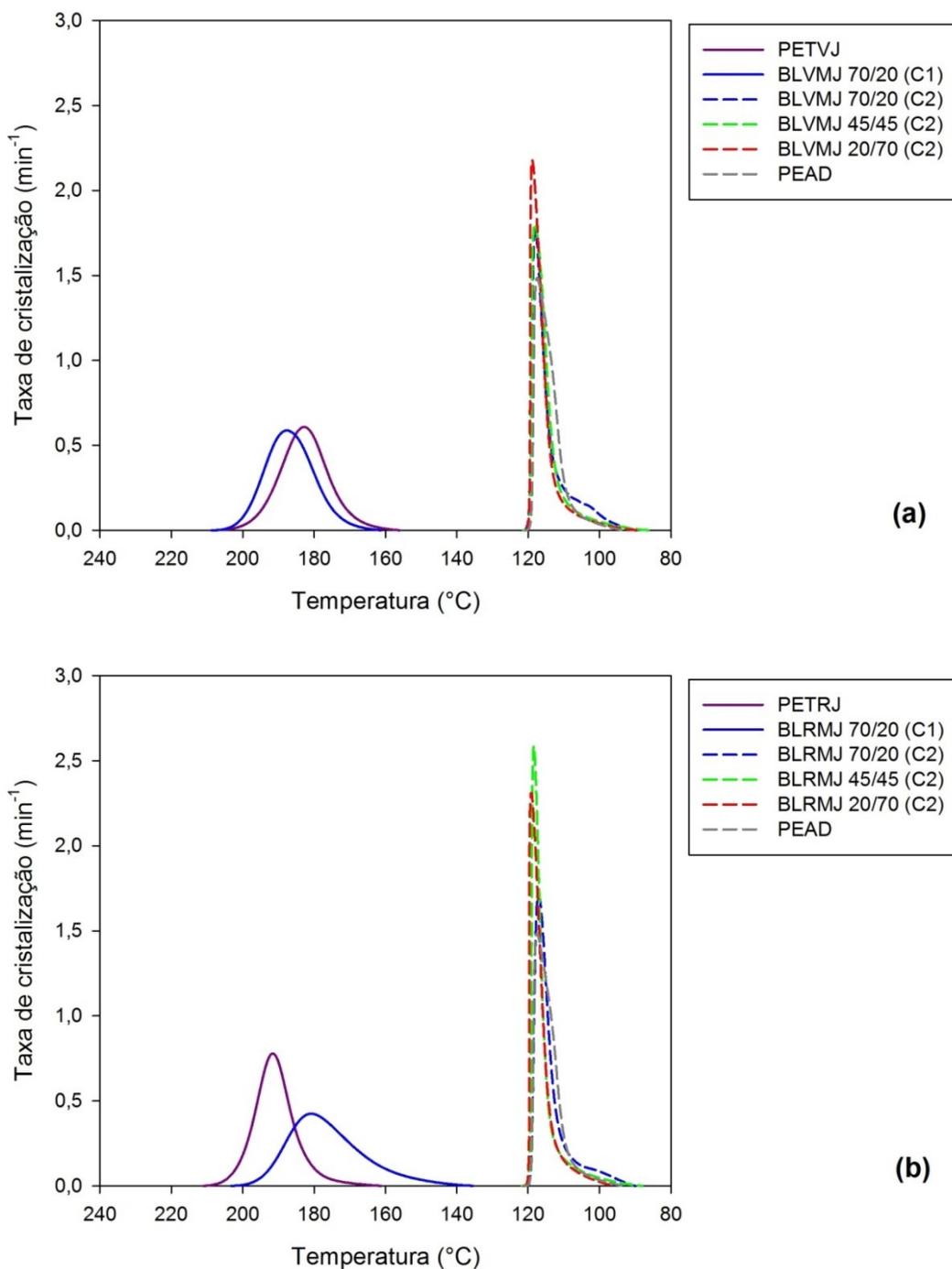


Figura 4.38: Taxa de cristalização a partir do fundido – durante o resfriamento – para as blendas PET/PEAD simultaneamente aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-*g*-MA preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b) correspondentes à cristalização do PET (evento C1, linhas cheias) e do PEAD (evento C2, linhas de traços). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.

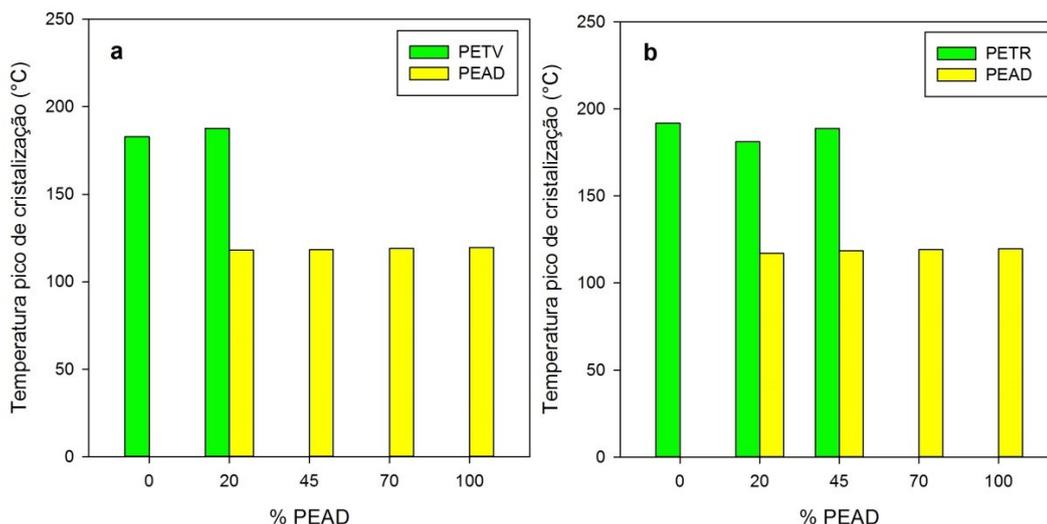


Figura 4.39: Temperatura pico de cristalização do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.

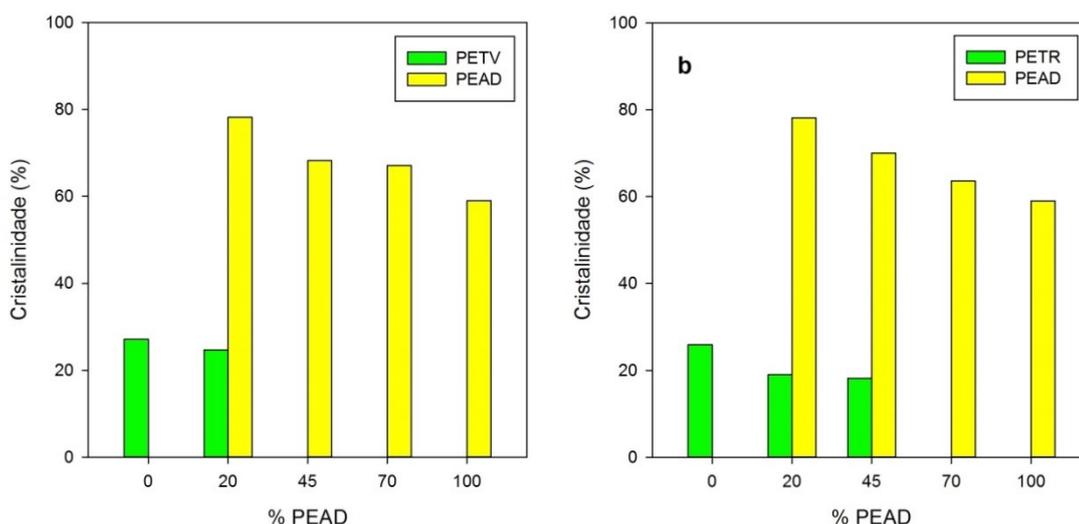


Figura 4.40: Cristalinidade do PET e do PEAD nas blends PET/PEAD aditivadas com 1 phr joncryl e compatibilizadas com 10% PE-g-MA e preparadas com PET virgem (a) e reciclado (b). As amostras de PETV e PETR foram aditivadas; as amostras de PEAD não foram aditivadas.

O comportamento na cristalização foi semelhante ao observado para blends apenas compatibilizadas. A incorporação do aditivo e compatibilizante teve mínimo efeito na cristalização do PEAD e perturbou significativamente a cristalização do PET – especialmente do PETV. O evento de cristalização a partir do fundido de PET não foi observado nas blends com 20 e 45% PETV e com 20% PETR.

4.4.6 Análise comparativa

Em geral, a cristalização do PET na blenda foi significativamente afetada pela presença de PEAD; aditivação e compatibilização aumentaram a dificuldade da cristalização. Em contrapartida, a cristalização de PEAD não foi muito afetada pela presença de PET.

Em relação à cristalização de PET (evento C1):

- a) Nas blendas puras preparadas com PETR observou-se a diminuição da temperatura de cristalização do PET nas blendas com 75% PEAD, em comparação com as blendas preparadas com PETR.
- b) A aditivação (1 phr joncryl) resultou na diminuição da temperatura de cristalização do PET nas blendas com 75% PEAD (em combinação com PETV) e nas blendas com 50% e 75% PEAD (em combinação com PETR).
- c) A compatibilização (10% PE-g-MA) resultou na ausência do pico de cristalização do PET nas blendas com 50% e 75% PEAD (em combinação com PETV) e nas blendas com 75% PEAD (em combinação com PETR).
- d) A incorporação simultânea de aditivo e compatibilizante resultou em comportamento similar ao caso anterior (compatibilização).
- e) O grau de cristalinidade do PET exibido na cristalização das blendas decresceu com o conteúdo de PEAD e foi discretamente menor nas blendas aditivadas com joncryl; não parece ser significativamente afetada pela presença de compatibilizante PE-g-MA.

Em relação à cristalização de PEAD (evento C2) pôde-se mencionar que:

- f) A presença de aditivo e/ou compatibilizante ou tipo de PET (V ou R) não afetaram significativamente a temperatura de cristalização do PEAD.
- g) O grau de cristalinidade do PEAD exibido na cristalização das blendas não foi afetado significativamente pela presença de PET ou de aditivo. Porém, a incorporação de compatibilizante incrementou a cristalinidade.

4.5 Análise térmica por TGA

Os resultados do estudo da estabilidade térmica dos componentes puros PEAD, PETV e PETR, o aditivo joncryl e o compatibilizante PE-g-MA, assim como nas blendas PETV/PEAD e PETR/PEAD, com e sem a incorporação de compatibilizante e aditivo são mostrados a seguir.

Em todos os casos, entre as temperaturas de 100°C e 200°C houve uma pequena perda de massa inicial (1 a 2%) – atribuível à umidade presente nas amostras - observou-se a rápida decomposição térmica do polímero (perda de massa maior que 80%), seguida frequentemente por um ou mais estágios lentos de decomposição residual, até a perda total da massa a temperaturas iguais ou superiores que 600°C. As curvas de TGA junto com os limites do estágio principal de perda de massa determinados manualmente nas imagens para todos os testes analisados se encontram no Apêndice A2.

4.5.1 Componentes

A Figura 4.41 mostra as curvas de m versus T para componentes e aditivos, e a Tabela 4.21, resume os parâmetros da decomposição térmica das amostras testadas. Foi possível observar que os componentes exibiram perfil de decomposição semelhantes, nos quais, as perdas massa ocorreram em apenas uma única etapa, variando entre 300 - 500°C.

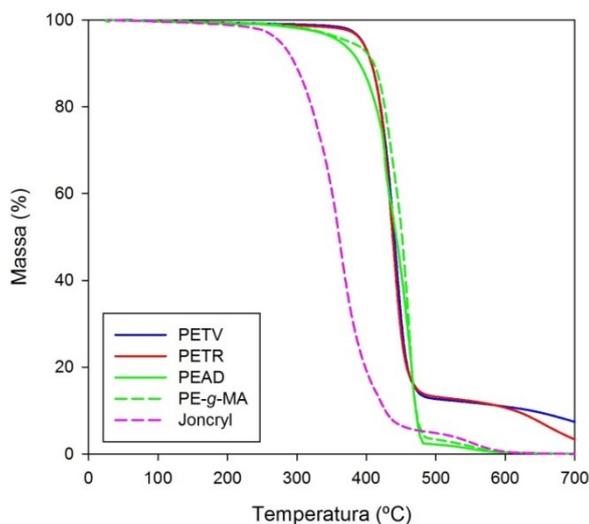


Figura 4.41: Perda de massa de PETV, PETR, PEAD, PE-g-MA e joncryl em função da temperatura.

Tabela 4.21: Análise termogravimétrica – Componentes.

ID	Sistema	Perda inicial (%)	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo @ 700°C (%)
1	PETV	1,0	437,2	85,6	18,5	7,2
2	PETR	1,7	435,6	84,2	19,2	3,4
5	PEAD	1,5	442,6	95,7	11,8	0
---	PE-g-MA	1,3	448,0	94,5	19,7	0
---	Joncryl	1,9	357,5	90,1	9,8	0

$T_{1/2}$: temperatura média; Δm : variação de perda de massa; R : taxa de perda de massa.

As amostras de PETV e PETR apresentaram resultados semelhantes, com perda de 85% da massa entre 365 e 480°C, sendo a perda total (extrapolada) entre 750 e 850°C. O PEAD e o PE-g-MA também apresentaram resultados similares, com perda de 95% da massa entre 300 e 480°C e perda total a 600°C. O joncryl, o oligômero, perdeu 90% da massa entre 230°C e 460°C, observando-se a perda total a 600°C.

4.5.2 Blendas não aditivadas

A Figura 4.42 ilustra as curvas de m versus T para as blendas sem compatibilizar nem aditivar. A Tabela 4.22 apresenta os parâmetros da decomposição térmica das blendas prístinas.

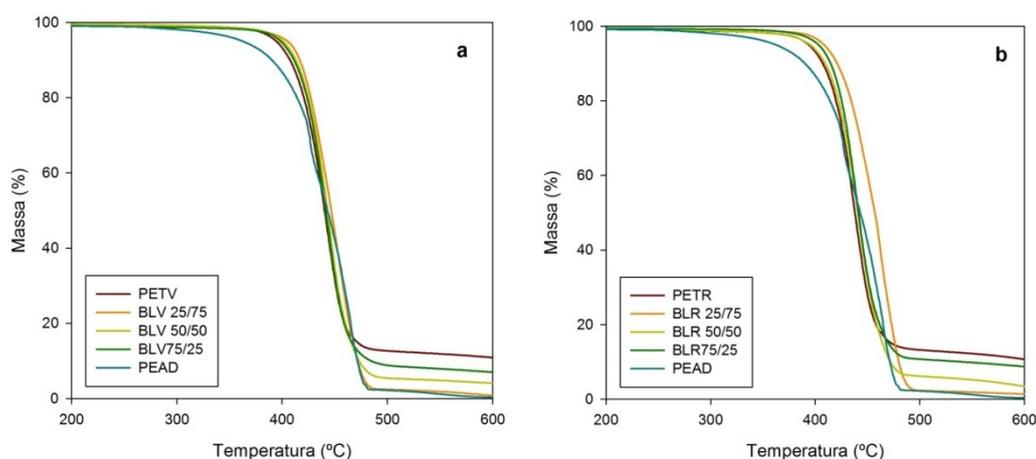


Figura 4.42: Perda de massa das blendas puras (sem aditivar nem compatibilizar) PETV/PEAD (a) e PETR/PEAD (b) em função da temperatura. Note a escala de temperatura (diferente da Figura 4.41).

Tabela 4.22: Análise termogravimétrica – Blendas puras.

ID	Sistema	Perda inicial (%)	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo @ 700°C (%)
6	BLV 25/75	1,0	444,7	96,0	16,7	0,0
8	BLV 50/50	0,8	440,6	93,1	19,7	1,2
10	BLV 75/25	1,6	439,3	89,2	17,6	5,3
7	BLR 25/75	1,1	454,3	96,2	15,6	0,0
9	BLR 50/50	1,5	439,1	91,3	19,7	0,0
11	BLR 75/25	0,8	439,3	87,8	16,7	6,2

$T_{1/2}$: temperatura média; Δm : variação de perda de massa; R : taxa de perda de massa.

A estabilidade das blendas testadas foi semelhante à do PET puro e ligeiramente superior à do PEAD; as amostras perderam 90 a 95% de massa entre 380 e 480°C ($T_{1/2} \approx 416^\circ\text{C}$), com um resíduo a 600°C que variou de 6,2 a 0% na medida em que conteúdo de PET diminuiu. Não se observaram diferenças entre as blendas preparadas com PETV ou PETR.

4.5.3 Blendas aditivadas

As curvas termogravimétricas das blendas aditivadas se encontram na Figura 4.43. A Tabela 4.23 apresenta os parâmetros da decomposição térmica das blendas aditivadas.

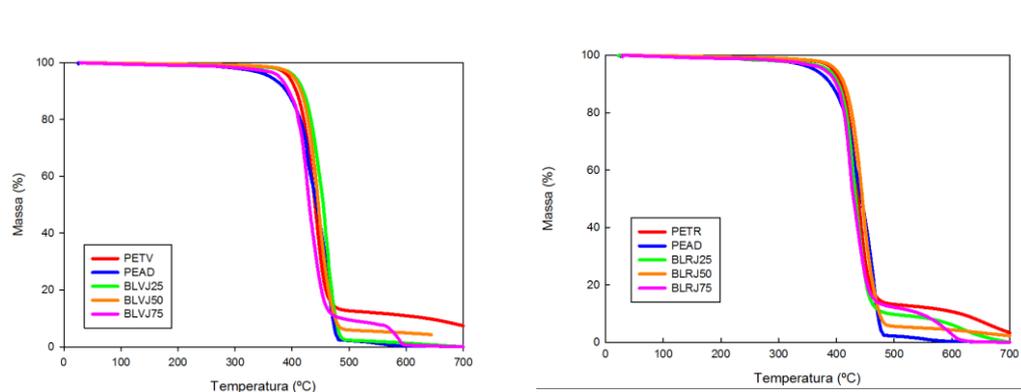


Figura 4.43: Perda de massa das blendas aditivadas PETV/PEAD (a esquerda) e PETR/PEAD (a direita) em função da temperatura.

Tabela 4.23: Análise termogravimétrica – Blendas aditivadas.

ID	Sistema	Perda inicial (%)	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo @ 700°C (%)
12	BLVJ 25/75	1,6	453,1	95,7	16,3	2,3
14	BLVJ 50/50	1,4	443,4	92,0	17,2	2,3
15	BLVJ75/25	2,5	429,2	86,9	17,9	2,7
13	BLRJ 25/75	2,7	431,3	86,7	19,3	10
15	BLRJ 50/50	2,1	444,9	91,3	17,5	5,6
17	BLRJ 75/25	2,21	428,0	82,4	18,6	14,59

$T_{1/2}$: temperatura média; Δm : variação de perda de massa; R : taxa de perda de massa.

A estabilidade das blendas aditivadas testadas foi semelhante às blendas sem aditivar as amostras perderam 85 a 95% de massa entre 380 e 480°C ($T_{1/2} \approx 430^\circ\text{C}$), com um resíduo a 600°C que variou de 14 a 2,3%. Não se observaram diferenças significativas entre as blendas preparadas com PETV ou PETR.

4.5.4 Blendas compatibilizadas

As curvas termogravimétricas das blendas compatibilizadas se encontram na Figura 4.44. Na Tabela 4.24 são apresentados os parâmetros da decomposição térmica.

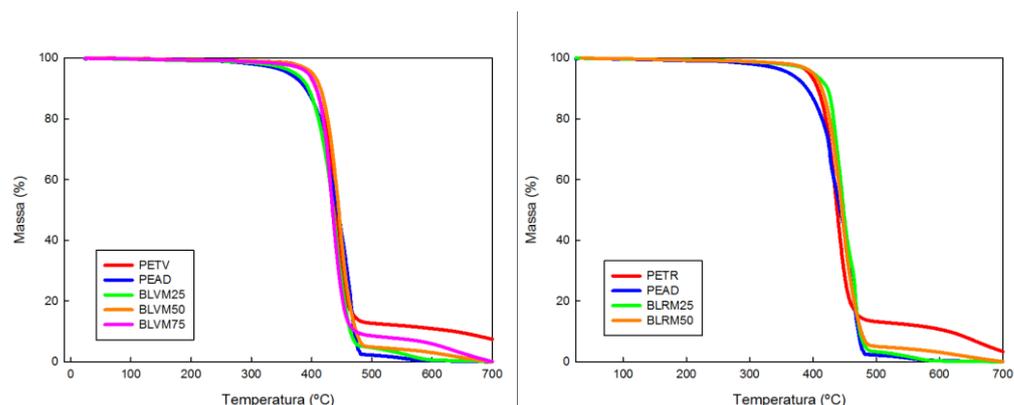


Figura 4.44: Perda de massa das blendas compatibilizadas com PETV (a esquerda) e com PETR (a direita) em função da temperatura.

Tabela 4.24: Análise termogravimétrica – Blendas compatibilizadas.

ID	Sistema	Perda inicial (%)	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo @ 700°C (%)
18	BLM 25/75	2,2	432,4	91,4	16,3	5,9
20	BLM 50/50	1,8	444,0	92,8	17,2	5,3
22	BLM 75/25	1,9	432,2	88,9	16,7	8,5
19	BLRM 25/75	2,0	449,6	93,8	16,7	3,7
21	BLRM 50/50	1,9	447,8	92,2	16,5	5,4

$T_{1/2}$: temperatura média; Δm : variação de perda de massa; R : taxa de perda de massa.

O comportamento das curvas foram semelhantes as curvas das blendas puras, onde as amostras perderam 88 a 94% de massa entre 380 e 480°C ($T_{1/2} \approx 430^\circ\text{C}$), com um resíduo a 600°C que variou de 8,5 a 3,7%. Não se observaram diferenças significativas entre as blendas preparadas com PETV ou PETR.

4.5.5 Blendas aditivadas e compatibilizadas

As curvas termogravimétricas das blendas aditivadas se encontram na Figura 4.45. A Tabela 4.25 apresenta os parâmetros da decomposição térmica das blendas aditivadas

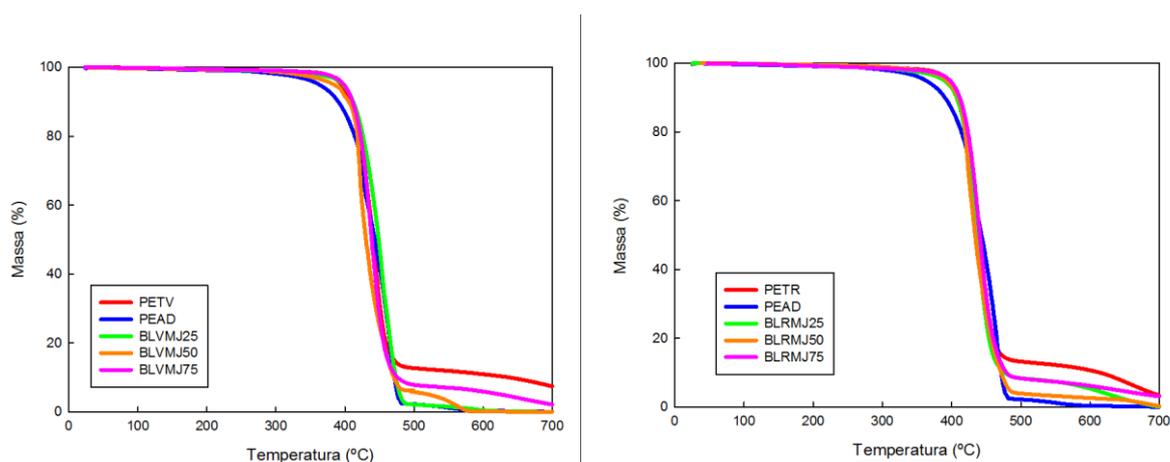


Figura 4.45: Perda de massa das blendas aditivadas e compatibilizadas com PETV (a esquerda) e com PETR (a direita) em função da temperatura.

Tabela 4.25: Análise termogravimétrica – Blendas aditivadas e compatibilizadas.

ID	Sistema	Perda inicial (%)	$T_{1/2}$ (°C)	Δm (%)	R (%/min)	Resíduo @ 700°C (%)
24	BLMJ 25/75	1,7	447,4	96,0	14,0	2,1
26	BLMJ 50/50	1,3	430,4	89,8	19,0	8,2
28	BLMJ 75/25	1,8	438,2	88,9	19,4	2,2
25	BLRMJ 25/75	2,1	433,2	88,6	16,7	9,0
27	BLRMJ 50/50	1,3	445,0	94,3	11,6	3,7
29	BLRMJ 75/25	2,4	438,1	88,0	19,1	6,4

$T_{1/2}$: temperatura média; Δm : variação de perda de massa; R : taxa de perda de massa.

O comportamento das curvas foram semelhantes as curvas das blendas puras, mostrando que o aditivo e o compatibilizante não influenciaram de nenhuma forma na perda de massa de todas as blendas. A variação de perda de massa 88 a 96% de massa entre 380 e 480°C ($T_{1/2} \approx 430^\circ\text{C}$), com um resíduo a 600°C que variou de 9,0 a 2,1%. Não se observaram diferenças significativas entre as blendas preparadas com PETV ou PETR.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Foi possível preparar diferentes composições de mistura de PET virgem e reciclado com o PEAD.

O aditivo extensor de cadeia promoveu o aumento na viscosidade do PETV, porém o aumento é mais elevado para o PETR. No caso das blendas aditivadas com o extensor de cadeia, há um aumento considerável do torque para ambas as blendas, independente da composição e do tipo de PET. O teor do aditivo e do compatibilizante foi suficiente para melhorar a resistência do fundido.

Quanto às blendas compatibilizadas com polietileno enxertado com anidrido maléico houve um aumento do torque considerável que é crescente de acordo com o aumento da quantidade de PEAD na composição das mesmas, independente do tipo de PET.

Houve um aumento considerável no torque para as blendas tanto aditivadas, quanto compatibilizadas em comparação com a somente compatibilizada ou só aditivada, comprovando que houve uma interação entre o aditivo e o compatibilizante.

A taxa de degradação nas blendas foi maior com o aumento do teor de PET, porém foi menor em relação ao PET puro.

A incorporação do aditivo dificultou a cristalização de ambos os PETs tanto os puros como nas blendas, porém não afetou a cristalização do PEAD. A adição do PE-g-MA provocou um mínimo efeito na cristalização do PEAD, no entanto, alterou significativamente a cristalização do PET. A junção do aditivo com o compatibilizante afetou apenas o PET.

A estabilidade térmica das blendas se comportaram semelhante a do PET puro. O aditivo e o compatibilizante não alteraram a estabilidade térmica das blendas.

Foi possível formar um novo material a partir de sistemas de blendas da poliolefina (PEAD) com o poliéster (PET), com resistência do fundido e recuperação do torque através da aditivação, compatibilização e da junção da aditivação e compatibilização. Comprovou-se a eficiência do PE-g-MA e do Joncryl na compatibilização dessa mistura.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar as propriedades mecânicas de todas as composições das blendas contendo PETV e PETR.
- Avaliar a estrutura morfológica das blendas contendo 50% de cada componente através de microscopia eletrônica de varredura.
- Investigar o efeito de outros tipos de compatibilizantes na preparação das blendas PET/PEAD com formulação otimizada.
- Fazer análise de infravermelho para verificar os componentes químicos que se encontram nos sistemas formados.
- Fazer o estudo da cinética de cristalização das blendas.

REFERÊNCIAS

Ambiente Brasil. Disponível em: https://ambientes.ambientebrasil.com.br/residuos/reciclagem/reciclagem/_de_pet_no_brasil.html Acesso: 20 de fevereiro de 2020.

ADDIVANT, Polybond® 3009 Polymer Modifier – Technical Information, 2013.

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria de PET. 10º Censo Brasileiro de Reciclagem de PET no Brasil. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3> Acesso: 10 de outubro de 2019.

ABIPET - Associação Brasileira da Indústria de PET. Aplicações para o PET Reciclado no Brasil. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=72> Acesso: 10 de outubro de 2019.

AGASSANT, J. F.; AVENAS, P.; CARREAU, P.; VERGNES, B.; VINCENT, M. **Polymer processing. Principles and modeling**, Munich, 2nd Ed. Hanser, 2017.

AKCELRUD, L. **Fundamentos das ciências dos polímeros**. In: Estrutura e Propriedades. São Paulo: Manole, p. 19 – 27, 2007.

ALONSO, J. G.; MOLIN, E. C.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F.; CARVALHO, G. M. Modificação química de poli (tereftalato de etileno) pósconsumo por reação com ácido sulfúrico: Estrutura e propriedades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 1, p. 27-32, 2005.

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

ALMEIDA, T. G.; SILVA NETO, J. E.; COSTA, A. R. M.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation during processing in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/vegetable fiber compounds estimated by torque rheometry. **Polymer Testing**, v. 55, p. 204-211, 2016.

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

ALVES, T. S.; SILVA NETO, J. E.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Process simulation of laboratory internal mixers. **Polymer Testing**, v. 50, p. 94-100, 2016.

AN, Y.; DONG, L.; MO, Z.; LIU, T.; FENG, Z. Nonisothermal crystallization kinetics of poly (β -hydroxybutyrate). **Journal of Polymer Science**, v. 36, p. 1305-1312, 1998.

ARRUDA, S. A.; SOUSA, J. C.; LIMA, J. C.; VITORINO, M. B. C.; CANEDO, E. L.; ALMEIDA, Y. M. B. Nonisothermal melt crystallization kinetics of PHB/babassu compounds. **Materials Research**, 2018.

ÁVILA, A. F.; DUARTE, M. V. A Mechanical analysis on recycled PET/HDPE composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 80, p. 373-382, 2003.

AWAJA, F.; DAVER, F.; KOSIOR, E. 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, n. 7, p. 1453-1477, 2005.

BALDISSERA, A. F.; PEZZIN, A. P. T.; DUEK, E. A. R.; TESSIER, M.; FRADET, A.; EINLOF, S. Reciclagem de PET Pós-Consumo: Síntese de Copolímeros Alifático-Aromáticos (PET-co-PEA). **Revista Matéria**, v. 10, n. 4, p. 577-585, 2005.

BARROS, R. M.; BRANCIFORTI, M. C. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. **Revista Matéria**, v. 23, n. 1, 2018

BASF, *Joncryl ADR-4368C*. **Polymeric chain extender for food applications**. BASF Corporation, Florham Park NJ, 2018.

BELL, S. *PEP Report 18D*. **Polyethylene terephthalate (PET)**. IHS Chemical: London, 2017.

BELTRÃO, K. R. de A. **Dossiê técnico**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília – CDT/UnB, Dezembro de 2007.

BERNHARDT, E. C.; McKELVEY, J. M. **Multi-material technology**. W. Warnick, RI, September, Battenfeld of America, Inc. (1196), *Modern Plastics*, 35, 154, July, 1958.

BIMESTRE, B. H. **Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(tereftalato de etileno) reciclado**. Tese de Doutorado (Escola de Engenharia de Lorena Universidade de São Paulo), 2010.

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

BIZZI, C. M. P. **Efeito das condições de processamento e da adição de borracha trans-poliocetenilenonas propriedades de blendas de borracha natural/estirenobutadieno**. Dissertação de Mestrado (Escola Politécnica da Universidade de São Paulo), 2007.

BLEDZKI, A. K.; SPERBER, V. E.; FARUK, O. **Natural and wood fibre reinforcement in polymers**. Rapra Technology: Shawbury UK, 2002.

BRASKEM, **High density polyethylene JV060U Data Sheet**, 2017.

Braskem Polietileno I'm green (2017). http://www.braskem.com/Portal/Principal/Arquivos/ModuloHTML/Documentos/1344/AF-Catalogo-PE-VERDE-PORT-2017-Rebranding_Digital.pdf. Acesso em: 04 de junho de 2018.

BROOKS, D. W.; GILES G. A. (eds), **PET packaging technology**. Sheffield Academic Press: Sheffield (UK), 2002.

CANDIAN, L. M.; **Estudo do Polietileno de Alta Densidade Reciclado para Uso em Elementos Estruturais**. Dissertação de Mestrado, São Carlos, São Paulo, 2007.

CANEDO, E. L. **Notas de aula mini curso processamento no misturador interno**. Campina Grande, 2013.

CANEDO, E. L.; ALVES, T. S. **Processamento de polímeros no misturador interno de laboratório**. Workshop CFD/UFCG: Campina Grande, 2015.

CANEDO, E. L. **Processamento de polímeros no misturador interno de laboratório**, 3ª Edição. PPGCEMat/UFCG: Campina Grande, 2017.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de polímeros. Tratamento de dados e modelagem macrocinética**. ANP-PRH28/UFPE: Recife, 2016.

CEMPRE – Compromisso Empresarial Para Reciclagem. <http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/8/pet> Acesso em: 20 de fevereiro de 2020.

CHIOU, K. C.; CHANG, F. C. Reactive compatibilization of polyamide-6 (PA 6)/polybutylene terephthalate (PBT) blends by a multifunctional epoxy resin. **Journal Polymer Science**, v. 38, p.23, 2000.

CHIU, H. T.; HSIAO, Y. K. Compatibilization of poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. **Journal of Polymer Research**, v. 13, 153-160, 2006.

CORREA, A. C.; FONSECA, P. N. C.; NEVES, S. Compósitos termoplásticos com madeira. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 154-165, 2003.

COSTA, A. R. M.; ALMEIDA, T. G.; SILVA, S. M. L.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Chain extension in poly (butylene-adipate-terephthalate). Inline analysis in a laboratory internal mixer. **Polymer Testing**, v. 42, p. 115-121, 2015.

COSTA, A. R. M.; ITO, E. N.; CAVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Non-isothermal melt crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate), poly (butylene adipate-co-terephthalate) and its mixture. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 2018.

CURTI, P. S.; RUVOLLO FILHO, A. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 275-285, 2006.

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

DEMARQUETTE, N. R. **Interfacial tension in polymer blends: measurement and analysis**. Tese de Doutorado (Engenharia Química, McGill University), Canadá, 1994.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2008.

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

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. L. **Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): Rapid estimate of molecular weight increase**. 71st Annual Technical Conference da SPE (ANTEC 2013). Cincinnati, Ohio (USA) 2013.

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

DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. L. Chain extension of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v. 124, p. 26-34, 2016.

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

EHRENSTEIN, G. W. **Polymeric materials, structure, properties, applications**. English translation by E. Immergut e R. Theriault. Hanser: Munich e Cincinnati, 2001.

ELIAS, H.-G. **Macromolecules**. 3rd Edition. Vol. 3: Physical structures and properties Wiley-VCH: Weinheim, 2008.

ELIAS, H.-G. **Macromolecules**. 3rd Ed., v. 4. English translation of the 6th German edition. Wiley-VCH: Weinheim, 2005-2009.

EXAME, 2020. Disponível em: <https://exame.com/economia/1-milhao-de-garrafas-plasticas-sao-vendidas-a-cada-minuto-no-mudo/> Acesso em 20 de janeiro de 2020.

FAIRGRIEVE, S. **Degradation and stabilisation of aromatic polyesters**. Smithers/Rapra: Shawbury (UK), 2009.

FALCÃO, G. A. M.; VITORINO, M. B. C.; ALMEIDA, T. G.; BARDI, M. A. G.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. PBAT/organoclay composite films: preparation and properties. **Polymer Bulletin**, v. 74, p. 4423-4436, 2017.

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

FERREIRA, C. T.; FONSECA, J. B.; SARON, C. Reciclagem de rejeitos de poli (tereftalato de etileno)(PET) e de poliamida (PA) por meio de extrusão reativa para a preparação de blendas. **Polímeros**, v. 21, n. 2, p. 118-122, 2011.

FRENZ, V.; SCHERZER, D.; VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A. A.; EDISON, M.; VAN der MEER, R. Multifunctional polymers as chain extenders and compatibilizers for polycondensates and biopolymers. **66th Annual Technical Conference of the Society of Plastics Engineers (ANTEC 2008)**, Milwaukee WI (USA), 4-8 May, 2008.

GEDDE, U. W. **Polymer physics**. Springer: Dordrecht, 1999.

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

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

HAGE Jr, E. **Apostila do curso de blendas poliméricas**. PPGCEM-UFSCar, São Carlos: UFSCar, 2001.

HAN, C. D. **Rheology and processing of polymeric materials**, 2 vols. Oxford University Press: Oxford, 2007.

HARALABAKOPOULOS, A.; TSIOURVAS, D.; PALEOS, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) by reactive blending using diepoxides. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 71, n. 13, p. 2121-2127, 1999.

HERGENROTHER, W. L.; NELSON, C. J. Viscosity-molecular weight relationship for fractionated poly (ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science. Polymer Chemistry Edition** 12, p. 2905-2915, 1974.

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

JAMES, D. E. "Linear polyethylene", in: J. E. Korschwitz (ed), *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. New York: Wiley, p. 362 ss, 1990.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; RIES, A.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R. Nonisothermal crystallization studies of PBT/ZnO compounds. Ozawa and Mo models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017.

JAQUES, N. G.; SILVA, I. D. S.; BARBOSA NETO, M. C.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Effect of heat cycling on melting and crystallization of PBT/TiO₂ compounds. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, in press, 2018.

JIANG, C.; FILIPPI, S.; MAGAGNINI, P. Reactive compatibilizer precursors for LDPE/PA6 blends. II: maleic anhydride grafted polyethylenes. *Polymer*, v. 44, n. 8, 116 p. 2411-2422, 4//, 2003.

JONES, K.. PET materials and applications. In: D. W. Brooks, G. A. Giles (eds), *PET Packaging Technology*. Sheffield Academic Press: Sheffield (UK), pp 36-97, 2002.

KAFOLGLOU, N. K.; SKAFIDA, D. S.; KALLITSIS, J. K.; LAMBERT, J. C.; VAN der STAPPEN, L. Comparison of compatibilizer effectiveness for PET/HDPE blends. *Polymer*, v. 36, n. 23, p. 4453-4465, 1995.

KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. *Properties of Polymers*, 4th Edition. Elsevier: Amsterdam, 2009.

KHANKRUA, R.; PIVSA-ART, S.; HIROYUKI, H.; SUTTIRUENGWONG, S. Effect of chain extenders on thermal and mechanical properties of poly(lactic acid) at high processing temperatures: Potential application in PLA/Polyamide 6 blend. *Polymer Degradation and Stability*, v. 108, p. 232-240, 2014.

KIM, D.-H.; PARK, K.-Y.; KIM, J.-Y.; SUH, K.-D. Improved compatibility of high-density polyethylene/poly (ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 78, p. 1017-1024, 2000.

KINT, D. P. R.; ILARDUYA, A. M. D.; MUNOZ-GUERRA, S. - J. Poly(ethylene terephthalate) copolymers containing 5-*tert*-butyl isophthalic units. *Polymer Scienc.* Part. A: Polymer Chemical, v. 39, p.1994, 2001.

KISSIN, Y. V. *Polyethylene*. Hanser: Munich & Cincinnati, 2013.

KONING, C.; Van DUIN, M.; PAGNOLLE, C.; JEROME, R. Strategies for compatibilization of polymer blends. *Progress in Polymer Science*, v. 23, p. 707, 1998.

LIMA Jr, R. G.; ARRUDA, S. A.; WELLEN, R. M. R.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; ALMEIDA, Y. M. B. Nonisothermal melt crystallization in poly (ethylene terephthalate)/zinc oxide compounds. **3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3)**, Gramado RS, August 28-31, 2016.

LIMA, P. S.; BRITO, R. S. F.; SANTOS, B. F. F.; TAVARES, A. A.; AGRAWAL, P.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. L. Rheological properties of HDPE/chitosan composites modified with PE-g-MA. **Journal of Materials Research**, v. 32, p. 775-787, 2017.

LIMA, P. S. **Compósitos PEAD/quitosana preparados por fusão. Influência do teor de compatibilizante e de antioxidantes.** Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), 2017.

LIMA, J. C.; SOUSA, J. C.; ARRUDA, S. A.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Polycaprolactone matrix composites reinforced with brown coir: rheological, crystallization and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v. 40, DOI: 10.1002/pc.24951, 2018.

LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly (aryl ether ether ketone ketone). **Polymer Engineering and Science**, v. 37, p. 568-575, 1997.

LIU, T.; MO, Z.; ZHANG, H. Nonisothermal crystallization behavior of a novel poly (aryl ether ketone): PEDEK_mK. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 67, p. 815-821, 1998.

MALPASS, D. B. **Introduction to industrial polyethylene.** Wiley: Hoboken NJ, 2010.

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.

MANCINI, S.D.; ZANIN, M.; BEZERRA, M.N. Estudo comprova a viabilidade da injeção direta do PET reciclado. **Revista Plástico Industrial**, p. 64-70, 1998.

MANCINI, S. D; ZANIN M.; BEZERRA, M. N. Direct injection molding of recycled PET: a study of viability. **Plástico Moderno**, v. 1, p. 64-75, 1998.

MANCINI, S. D.; ZANIN, M. Influência dos meios reacionais na hidrólise de PET pós-consumo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n.1, p. 34-40, 2002.

MANDELKERN, L. **Thermodynamic quantities governing melting.** In: J. E. Mark (ed), Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd Edition. Springer: Berlin, 2007.

MANNING, S. C.; MOORE, R. B. Reactive compatibilization of polypropylene and polyimide-6,6 with carboxylated and maleated polypropylene. **Polymer Engineering and Science**, v. 39, p.1921, 1999.

MARINHO, V. A. D.; PEREIRA, C. A. B.; VITORINO, M. B. C.; SILVA, A. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L. Degradation and recovery in poly (butylene adipate-co-terephthalate)/ thermoplastic starch blends. **Polymer Testing**, v. 58, p. 166-172, 2017.

MEER, R. van der. Upgrading of recycled plastic by additives. In: MCT Symposium: Plastics Forever. Delft, 2012. Disponível em: < <http://mm.kncv.nl/Uploads/2012/11/5--Roelof-vd-Meer-Upgrading-of-recycled-plastic-by-additives-2-11-2012.pdf>>. Acesso em: 29 abril de 2013.

MEHTA, A.; GAUR, U.; WUNDERLICH, B. Equilibrium melting parameters of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition** v. 16, p. 289-296, 1978.

MERCADO LIVRE (2018). <https://lista.mercadolivre.com.br/agro-industria-comercio/polietileno-granulado-reciclado-preco>. Consultado em 25-05-2018.

MILES, D. C.; BRISTON, J. H. Polymer Technology, **Temple Press Book**, London, 1965.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. CRC Press: Boca Raton FL, 2005.

MOITA NETO, J. M.; MOITA, G. C. Uma introdução à análise exploratória de dados multivariados. **Química Nova**, vol. 21, p. 467, 1998.

MORAWETZ, H. Polymers. **The origin and growth of a science**. New York: Wiley, 1985.

MOSSO e GHISOLFI (M&G), Polyethylente Terephthalate (PET) Cleartuf® Turbo II Data Sheet (2013).

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.; CARREAU, P. Control of thermal degradation of polylactide (PLA)-clay nanocomposites using chain extenders. **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 4, p. 554-565, 2012.

NAJAFI, N.; HEUZEY, M.; CARREAU, P. Polylactide (PLA)-clay nanocomposites prepared by melt compounding in the presence of a chain extender. **Composites Science and Technology**, v. 72, n. 5, p. 608-615, 2012.

NAKAMURA, K.; KATAYAMA, K.; AMANO, T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers, II. Consideration of the isokinetic condition. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p. 1031-1041, 1973.

NAKAMURA, K.; WATANABE, T.; KATAYAMA, AMANOK.; AMANO, T. Some aspects of nonisothermal crystallization of polymers, I. Relationship between crystallization temperature, crystallinity, and cooling conditions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 16, p. 1077-1091, 1972.

NEWMAN, S.; PAUL, D. R. **Rubber modification of plastics**. New York: Academic Press, v. 2, 1978.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, p. 150-158, 1971.

PAUL, D. R. Background and Perspective-polymer blends. **Polymer Blends**, New York: Academic Press, v. 1 e 2, 1978.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. M. **Polymer Blends**. Vol. 1, Academic Press, New York, 1978.

PAWLAK, A.; MORAWIEC, J.; PAZZAGLI, F.; PRACELLA, M.; GALESKI, A. Recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) and high-density polyethylene by compatibilized blending. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 86, p. 1473-1485, 2002.

PEACOCK, A. J. **Handbook of polyethylene: structures, properties and applications**. In: Morphology and Crystallization of Polyethylene. New York: Marcel Dekker Inc, p. 67, 2000.

PIORKOWSKA, E.; GALESKI, A. Overall crystallization kinetics. In: E. Piorkowska, G. C. Rutledge (eds), **Handbook of Polymer Crystallization**. Wiley: Hoboken NJ, 2013.

PlasticsEurope Market Research Group (2016). <https://committee.iso.org/files/live/sites/tc61/files/The%20Plastic%20Industry%20Berlin%20Aug%202016>. Em 25-05-2018.

PRACELLA, M.; ROLLA, L.; CHIONNA, D.; GALESKI, A. Compatibilization and properties of poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, p. 1473-1485, 2002.

Piramidal Distribuidora de Resinas (2018). <http://www.piramidal.com.br/braskem.aspx>. Consultado em 25-05-2018.

PROGELHOF, R. C.; THRON, J. L. **Polymer engineering principles. Properties, processes, and tests for design**. Hanser: Munich, 1993.

QU, C.; YANG, H.; LIANG, D.; CAO, W.; FU, Q. Morphology and properties of PET/PA-6/SiO₂ ternary composites. **Journal Applied Polymer Science**, v. 104, p. 2288, 2007.

RAFFA, P.; 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 Polymer**, v. 72, p. 50-60, 2012.

RAUWENDAAL, C. **Polymer extrusion**, 5th Edition. Hanser: Munich e Cincinnati, 2014.

REUL, L. T. A.; PEREIRA, C. A. B.; SOUSA, F. M.; SANTOS, R. M.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L., Polycaprolactone/babassu compounds: rheological, thermal, and morphological characteristics. **Polymer Composites**, v. 40, p.24861, 2018.

RIECKMANN, T.; VÖLKE, S. Poly(ethylene terephthalate) polymerization mechanism, catalysis, kinetics, mass transfer and reactor design. In: J. SCHEIRS, T. E. LONG (eds), **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**. Wiley: Hoboken NJ, pp 31-115, 2003.

RIES, A.; CANEDO, E. L.; MONTEIRO, A. E. G.; ALMEIDA, Y. M. B.; WELLEN, R. M. R. Model-free non-isothermal crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) filled with carbon black. **Polymer Testing**, v. 50, p. 241-246, 2016.

RIES, A.; CANEDO, Eduardo L.; WELLEN, R. M. R. Non-isothermal cold crystallization kinetics of poly (3-hydroxybutyrate) filled with zinc oxide. **Thermochimica Acta**, v. 637, p. 74-81, 2016.

ROCHA, E. C.; LOVISON, V. M. H.; PIEROZAN, N. J. **Tecnologia de transformação dos elastômeros**. SENAI – RS, 2000.

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

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M, A. S.; De PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

RUBINSTEIN, M.; COLBY, R. H. **Polymer Physics**. Oxford University Press: Oxford, 2003.

RUVOLO FILHO, A.; CURTI, P. S. Chemical Kinetic Model and Thermodynamic Compensation Effect of Alkaline Hydrolysis of Waste Poly(ethylene terephthalate) in Nonaqueous Ethylene Glycol Solution. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 24, p. 7985- 7996, 2006.

RUVOLO FILHO, A.; CURTI, P. S. Estudo Cinético da Reação Heterogênea de Despolimerização do PET Pós-Consumo em Meio Alcalino – Influência da Velocidade de Agitação. **Polímeros: Ciencia e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 276-285, 2006.

SADI, R. K. **Estudo da compatibilização e da degradação de blendas polipropileno/poli(3-Hidroxibutirato) (PP/PHB)**. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.

SANTOS, A. C. **Reciclagem de PET: Purificação por Extrusão**. Congresso Plastshow – Soluções para Indústria de Transformação de Plásticos. Abril, 2004.

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

SCHEIRS, J.; LONG, T. E. (eds), **Modern polyesters: Chemistry and technology of polyesters and copolyesters**. Wiley: Hoboken NJ, 2003.

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

SCHULTZ, J. M. **Polymer crystallization. The development of crystalline order in thermoplastic polymers**. American Chemical Society: Washington/Oxford University Press: Oxford, 2001.

SHENOY, A. V.; SAINI, D. R. **Thermoplastic melt rheology and processing**. Marcel Dekker: New York, 1996.

SILVA, I. D. S.; JAQUES, N. G.; BARBOSA NETO, M. C.; AGRAWAL, P.; RIES, A.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of PBT/ZnO compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 132, p. 571-580, 2017.

SOKOLOWSKI, A. **Enhancing properties of recycled PET with multifunctional polymeric epoxy additives**. SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies). CORPORATION, B. USA, 2010.

SOUZA, A. M. C. **Avaliação da tensão interfacial entre poliolefinas**. Tese de Doutorado (Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, 2002.

SOUSA, J. C.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, Y. M. B.; CANEDO, E. L. Crystallization and melting of poly (butylene adipate terephthalate) in biocomposites with coconut fiber. **3rd Brazilian Conference on Composite Materials (BCCM3)**, Gramado-RS, August 28-31, 2016.

SOUSA, F. M.; Costa, A. R. M.; REUL, L. T. A.; CAVALCANTI, F. B.; CARVALHO, L. H.; ALMEIDA, T. G.; CANEDO, E. L. Rheological and thermal characterization of PCL/PBAT blends. **Polymer Bulletin**, v. 76, p. 1573-1593, 2018.

STROBL, G. R. **The physics of polymers: Concepts for understanding their structures and behavior**, 2nd Ed. Berlin: Springer, 1997.

TADMOR, Z.; GOGOS, C. **Principles of polymer processing**, 2nd Ed. Wiley: Hoboken NJ, 2006.

TAVARES, A. A.; SILVA, D. F. A.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. de L. Aumento da massa molar de pet reciclado pelo uso de extensor de cadeia. 21° CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **Anais**, Cuiabá, MT, Brasil, 09 a 13 de Novembro, 2014.

TAVARES, A. A. **Aumento da massa molar e restituição das propriedades reológicas do PET pós-consumo pelo uso de extensor de cadeia epoxídico**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, UFCG, 2015.

TAVARES, A. A.; SILVA, D. F. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; SILVA, S. M. L.; CANEDO, E. L. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. **Polymer Testing**, v.50, p. 26-32, 2016.

- TOLINSKI, M. **Additives for polyolefins**. William Andrew/Elsevier: Oxford, 2009.
- TORRES, N.; ROBIN, 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, n. 10, p. 1816-1824, 2001.
- ULTRACKI, L. A.; FAVIS, B. D. **Polymer alloys and blends in handbook of polymer science and technology**, v. 4 (Editado por Cheremisinoff, N. P.), New York, and Basel, 1989.
- UTRACKI, L.A. **Polymer alloys and blends: Thermodynamics and rheology**. Munich: Hanser Publishers Inc., 1989.
- ULTRACKI, L. A. **Polymer multicomponent materials: An introduction**. New York: John Wiley e Sons, 1998.
- UTRACKI, L. A. - **Polymer blends handbook**, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, v.1, p.123-339, 2002.
- UTRACKI, L. A. Compatibilization of polymer blends. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 80, n. 6, p. 1008-1016, 2002.
- VACCIOLI, K. **Estudo da Blenda PBAT/PLA com Cargas**. Dissertação de Mestrado (Engenharia Metalúrgica e de Materiais), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2015.
- VASILE, C.; PASCU, M. **Practical guide to polyethylene**. Rapra Technology: Shawbury (UK), 2005.
- VILLALOBOS, M.; AWJULU, A.; GREELEY, T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3227- 3234, 2006.
- VITORINO, M. B. C.; CIPRIANO, P. B.; WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; CARVALHO, L. H. Nonisothermal crystallization of poly (β -hydroxybutyrate)/babassu eco-composites. Kinetics of crystallization. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 126, p. 755-769, 2016.
- VYAZOVKIN, S. **Isoconversional kinetics of thermally stimulated processes**. Berlin: Springer, 2015.
- WARD, S.; JONES, K. M.; MARBROW, R. A. - "Recycling of Polyester: An Industry Perspective", in: Chemical Aspects of Plastics Recycling. Hoyle, W. and Karsa, D.R. **The Royal Society of Chemistry**, Cambridge, U.K: 79, 1997.
- WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Non-isothermal cold crystallization kinetics and morphology of PET + SAN blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, p. 1077-1087, 2010.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). **Journal of Materials Research**, v. 26, p. 1107-1115, 2011.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. On the Kissinger equation and the estimate of activation energies for non-isothermal cold crystallization of PET. **Polymer Testing**, v. 40, p. 33-38, 2014.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Complex cold crystallization peaks in PET/PS blends. **Polymer Testing**, v. 41, p. 26-32, 2015.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; LIMA, C. A. V.; ALMEIDA, Y. M. B.; RABELLO, M. S. The effect of polystyrene on the crystallization of poly (3-hydroxybutyrate). **Materials Research**, v.18, p. 235-239, 2015.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S.; FECHINE, G. J. M.; CANEDO, E. L. Melting and crystallization of poly (3-hydroxybutyrate). Effect of heating/ cooling rates on phase transformation. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, p. 296-304, 2015.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L.; RABELLO, M. S. Melting and crystallization of PHB/carbon black compounds. Effect of heating and cooling cycles on phase transition. **Journal of Materials Research**, v. 30, p. 3211-3226, 2015.

WELLEN, R. M. R.; CANEDO, E. L. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of PHB and PHB/CB compounds. Evaluation of Pseudo-Avrami, Ozawa, and Mo models. **Journal of Materials Research**, v. 31, p. 729-739, 2016.

WHITE, J. L.; CHOI, D. D. **Polyolefins. Processing, structure development, and properties**. Hanser: Munich e Cincinnati, 2005.

WU, W.; MASSART, D. L.; de JONG, S. The kernel PCA algorithms for wide data. Part I: theory and algorithms. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v. 36, p. 165-172, 1997.

XANTHOS, M.; DAGLI, S. Compatibilization of polymer blends by reactive processing. **Polymer Engineering and Science**, v. 31, n. 13, p. 929-935, 1991.

XANTHOS, M. **Reactive extrusion: principles and practice**. Hanser Publishers(Germany), p. 304, 1992.

XANTHOS, M. **Compatibilizers: Mechanisms and theory**. In: I. Manas-Zlocwover, (ed) *Mixing and Compounding of Polymers - Theory and Practice*, 2nd Ed. Hanser, Munich, pp.757-768, 2009.

XANTHOS, M. (ed), **Functional Fillers for Plastics**, 2nd Ed. Wiley-VCH: Weinheim, 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, n. 7, p. 1135-1141, 2009.

ZHANG, Y.; ZHANG, C.; LI, H.; DU, Z.; LI, C. Chain extension of poly (ethylene terephthalate) with bisphenol-A dicyanate. **Journal of applied polymer science**, v. 117, n. 4, p. 2003-2008, 2010.

ZHANG, Y.; YUA, X.; LIU, Q.; HRYMAK, A. The effect of polymeric chain extenders on physical properties of thermoplastic starch and polylactic acid blends. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, n. 2, p. 315-325, 2012.

ZOLLER, P.; WALSH, D. **Standard Pressure-Volume-Temperature Data for Polymers**. Technomic: Lancaster PA, 1995.

APÊNDICES

APÊNDICE A1: Dados Obtidos com os ensaios de DSC

Neste Apêndice são apresentados os dados “brutos” de DSC em forma gráfica para todos os testes analisados. Cada item inclui:

- a) Gráfico do fluxo de calor (J) e da temperatura da amostra versus tempo (t).
- b) Gráfico do evento C1 (cristalização do PET a partir do fundido): fluxo de calor (J) ou fluxo de calor específico (J/m_s) versus temperatura da amostra (T), indicando a temperatura inicial (T_1) e final (T_2) do evento determinadas visualmente, assim como a linha de base virtual utilizada na análise do evento no texto da Tese.
- c) Gráfico do evento C2 (cristalização do PEAD a partir do fundido): fluxo de calor (J) ou fluxo de calor específico (J/m_s) versus temperatura da amostra (T), indicando a temperatura inicial (T_1) e final (T_2) do evento determinadas visualmente, assim como a linha de base virtual utilizada na análise do evento no texto da Tese.
- d) Gráfico do evento F1 (fusão do PET no reaquecimento): fluxo de calor (J) ou fluxo de calor específico (J/m_s) versus temperatura da amostra (T), indicando a temperatura inicial (T_1) e final (T_2) do evento determinadas visualmente, assim como a linha de base virtual utilizada na análise do evento no texto da Tese.
- e) Gráfico do evento F2 (fusão do PEAD no reaquecimento): fluxo de calor (J) ou fluxo de calor específico (J/m_s) versus temperatura da amostra (T), indicando a temperatura inicial (T_1) e final (T_2) do evento determinadas visualmente, assim como a linha de base virtual utilizada na análise do evento no texto da Tese.

No caso das amostras de PET (V ou R, com ou sem aditivo) apresenta-se também o gráfico de fluxo de calor específico (J/m_s) versus temperatura da amostra (T) na zona da T_g durante o reaquecimento.

A ausência de alguns destes gráficos indica que o evento em questão não foi observado ou não foi analisado.

A1-1. PEAD

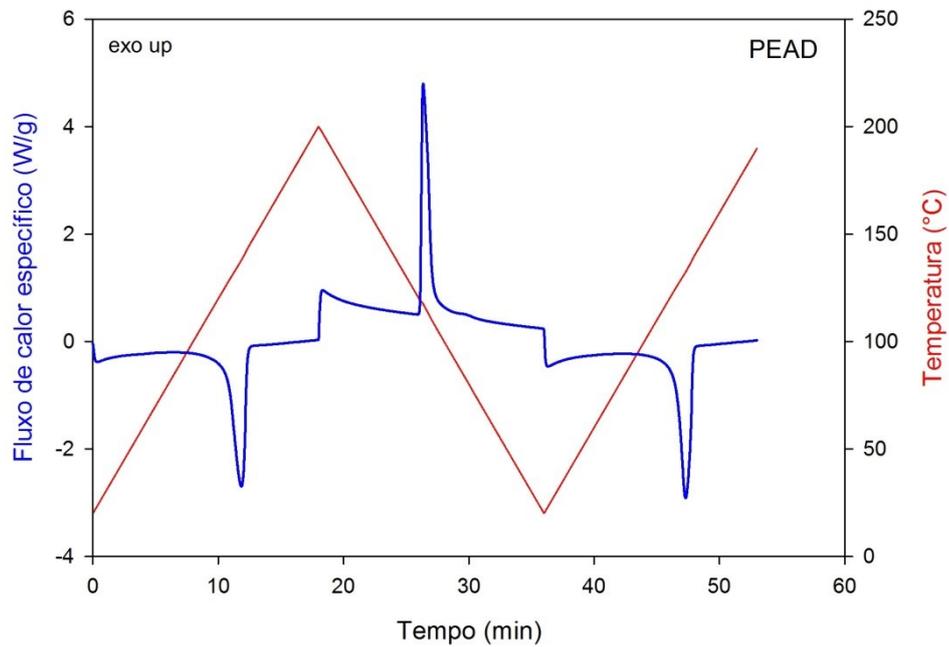


Figura A1-1.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra de PEAD, com identificação dos eventos de fusão e cristalização.

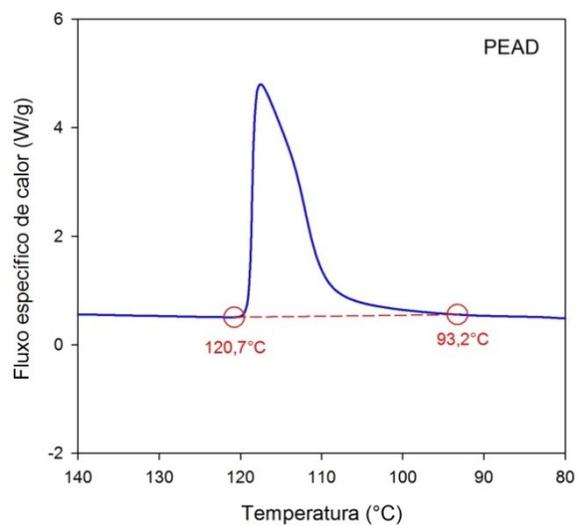


Figura A1-1.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PEAD, pico de cristalização.

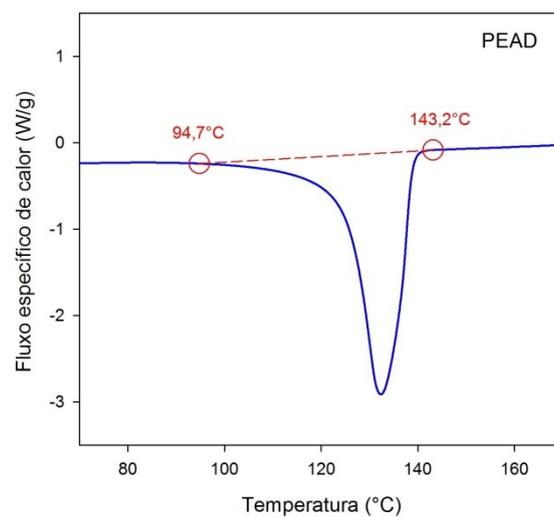


Figura A1-1.3: Fluxo de calor versus temperatura para amostra de PEAD, pico de fusão.

A1-2. PETV

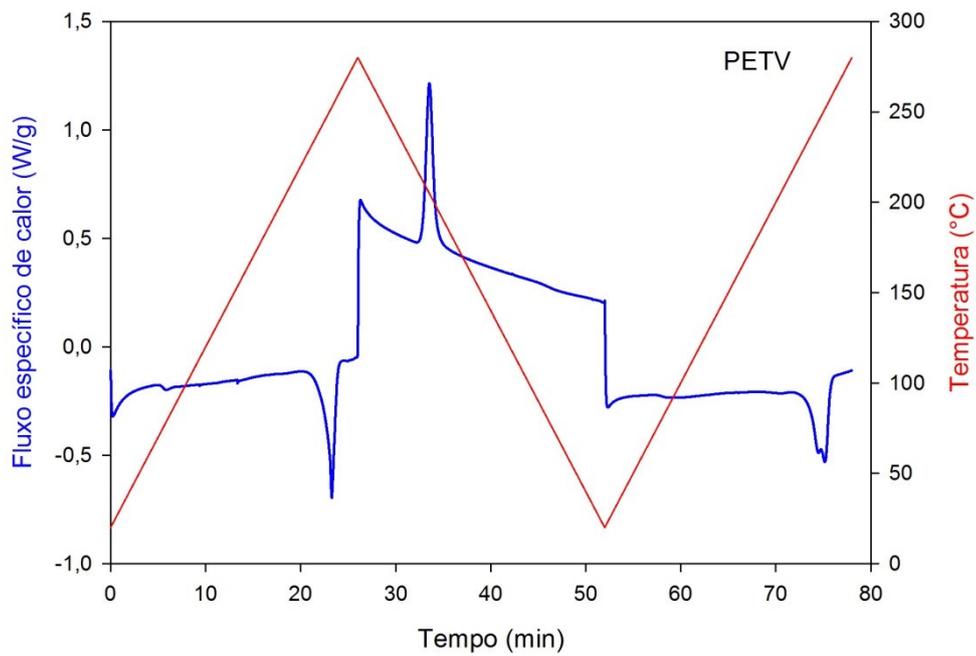


Figura A1-2.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra de PETV, com identificação dos eventos de fusão e cristalização.

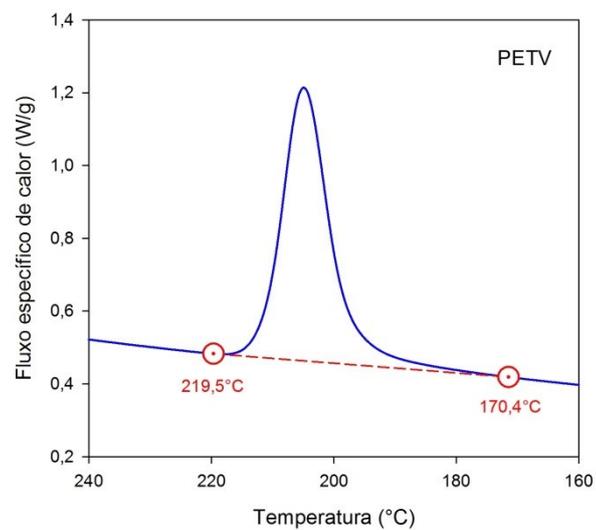


Figura A1-2.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETV, pico de cristalização.

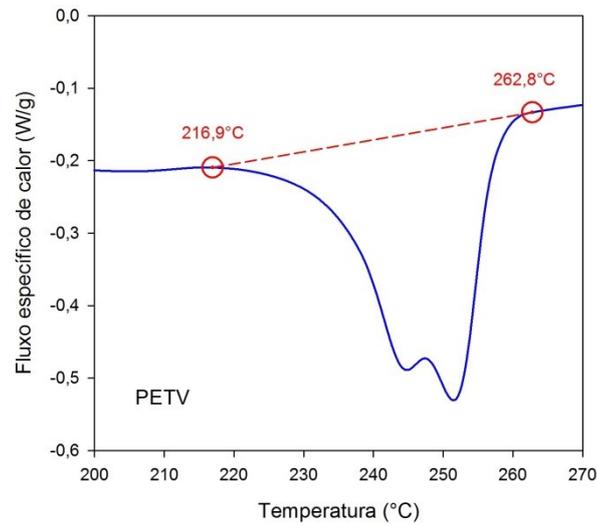


Figura A1-2.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETV, pico de fusão.

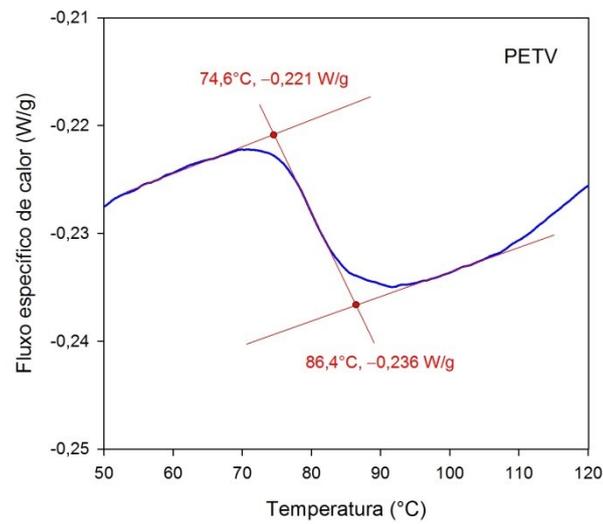


Figura A1-2.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETV, T_g (temperatura de transição vítrea).

A1-3. PETR

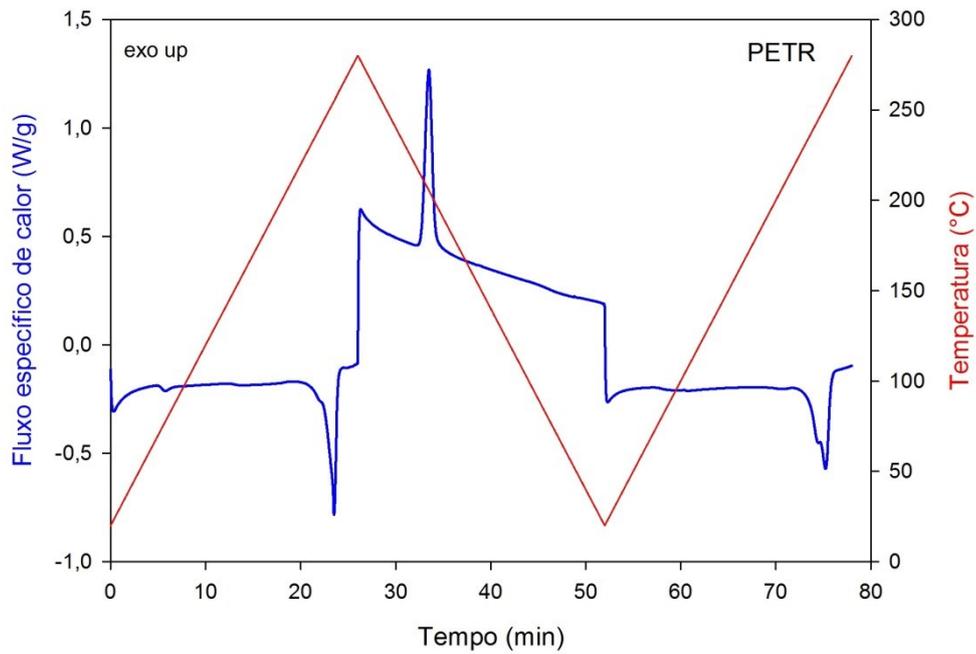


Figura A1-3.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra de PETR, com identificação dos eventos de fusão e cristalização.

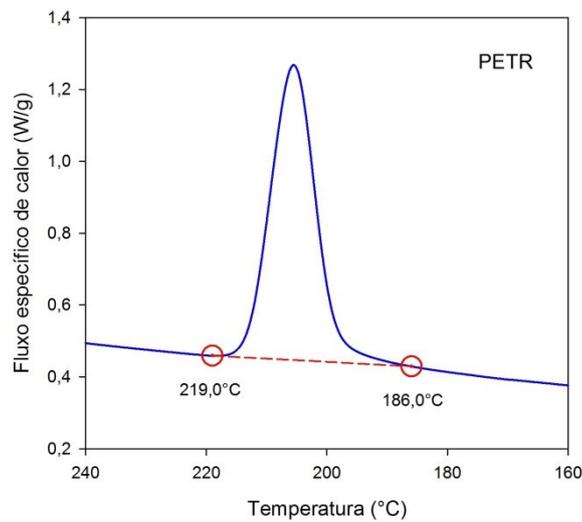


Figura A1-3.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETR, pico de cristalização.

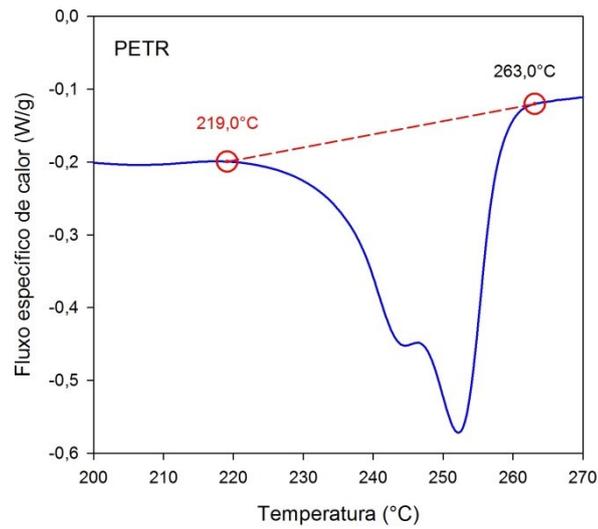


Figura A1-3.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETR, pico de fusão.

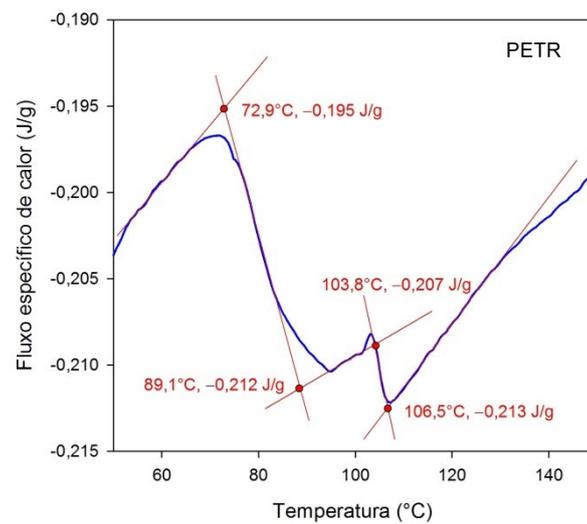


Figura A1-3.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETR, T_g (temperatura de transição vítrea).

A1-4. PETVJ

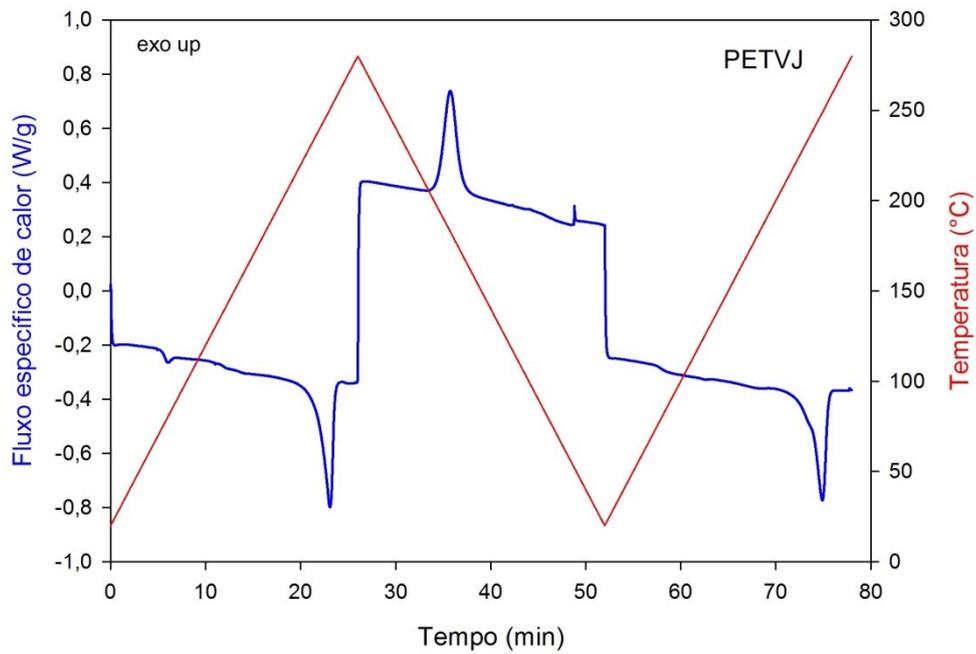


Figura A1-4.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra de PETVJ, com identificação dos eventos de fusão e cristalização.

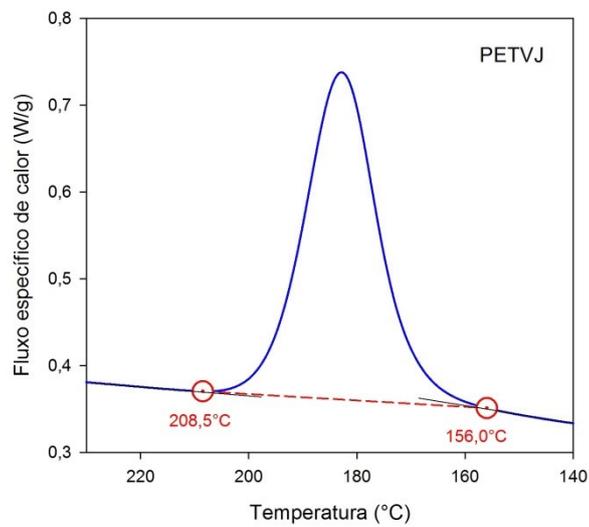


Figura A1-4.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETVJ, pico de cristalização.

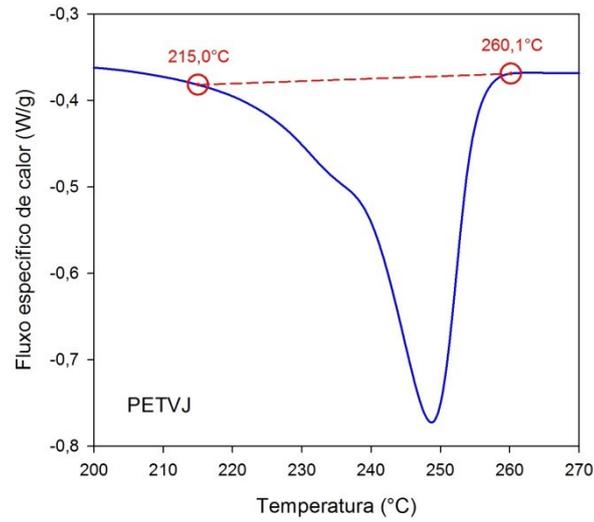


Figura A1-4.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETVJ, pico de fusão.

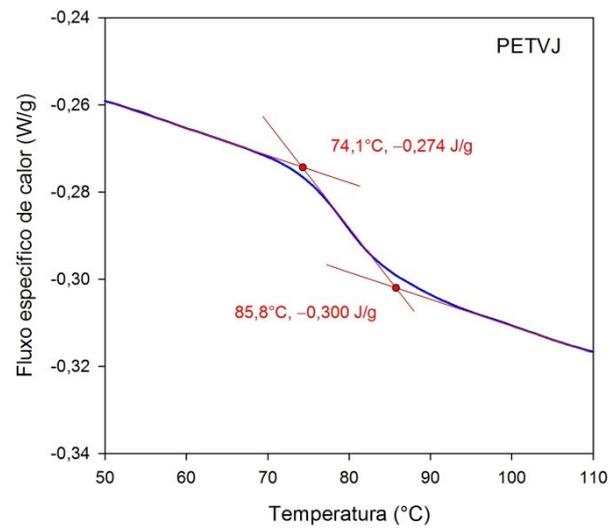


Figura A1-4.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETVJ, T_g (temperatura de transição vítrea).

A1-5. PETRJ

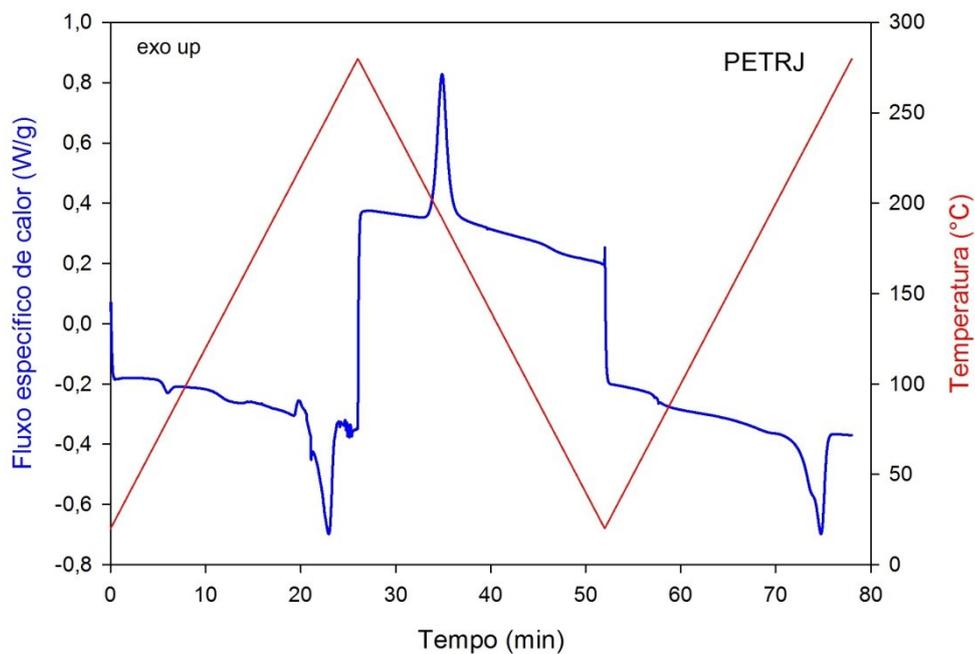


Figura A1-5.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra de PETRJ, com identificação dos eventos de fusão e cristalização.

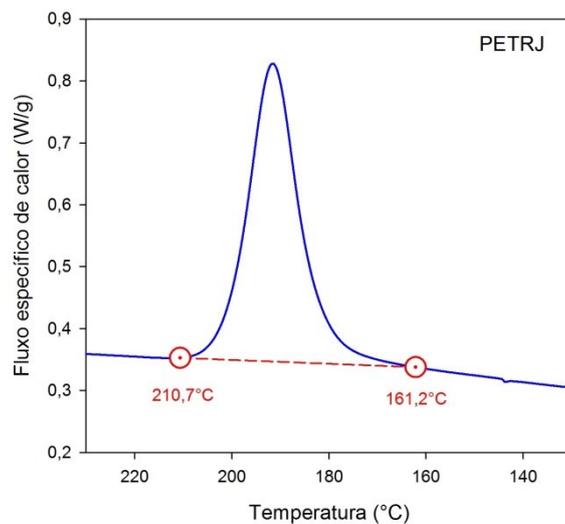


Figura A1-5.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETRJ, pico de cristalização.

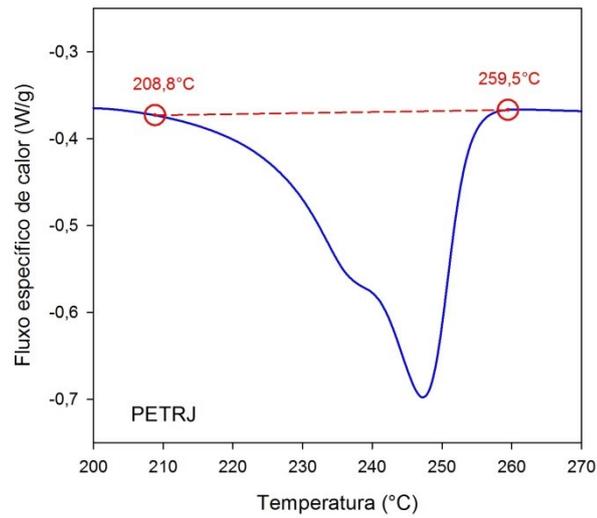


Figura A1-5.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETRJ, pico de fusão.

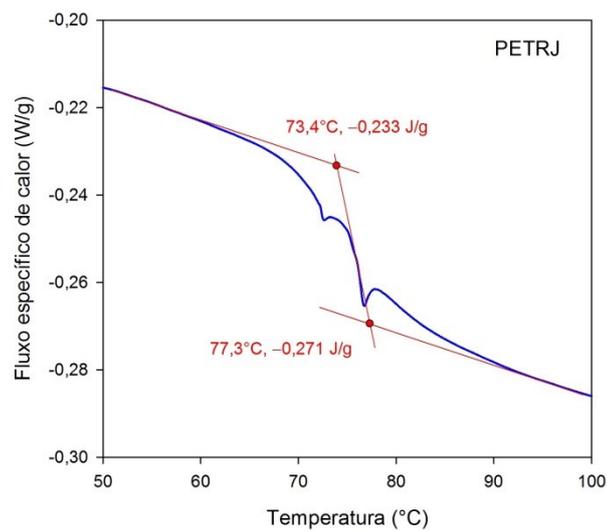


Figura A1-5.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETVJ, T_g (temperatura de transição vítrea).

A1-6. Blenda 25% PEAD/75% PETV

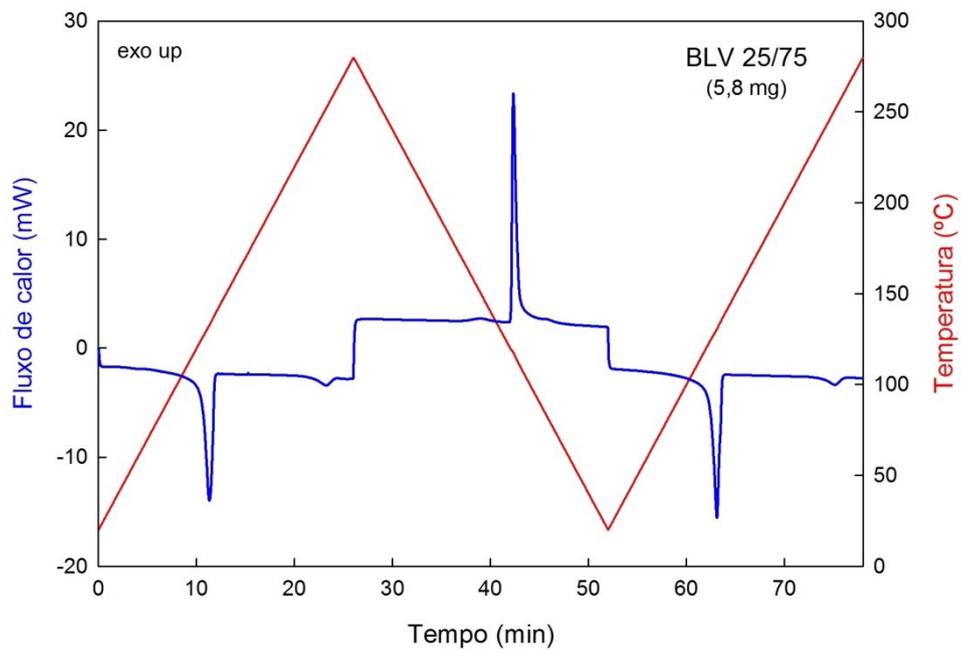


Figura A1-6.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLV25/75, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

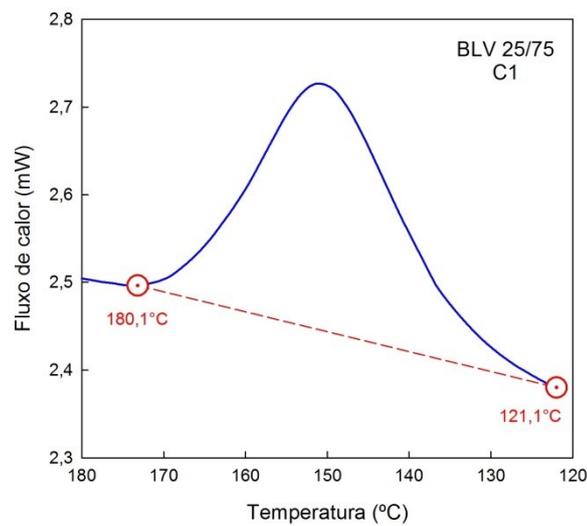


Figura A1-6.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV25/75, pico de cristalização C1.

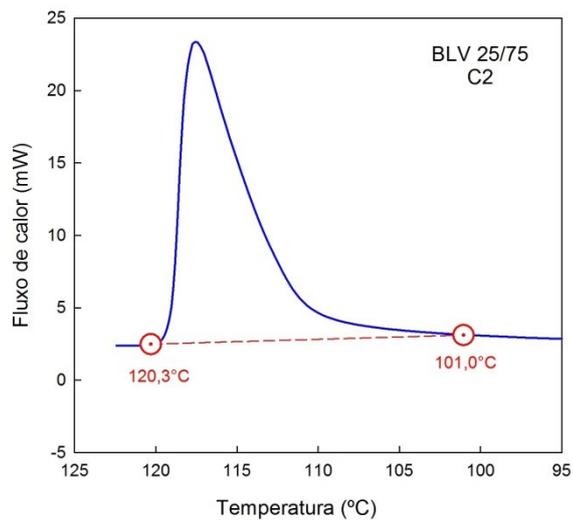


Figura A1-6.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV25/75, pico de cristalização C2.

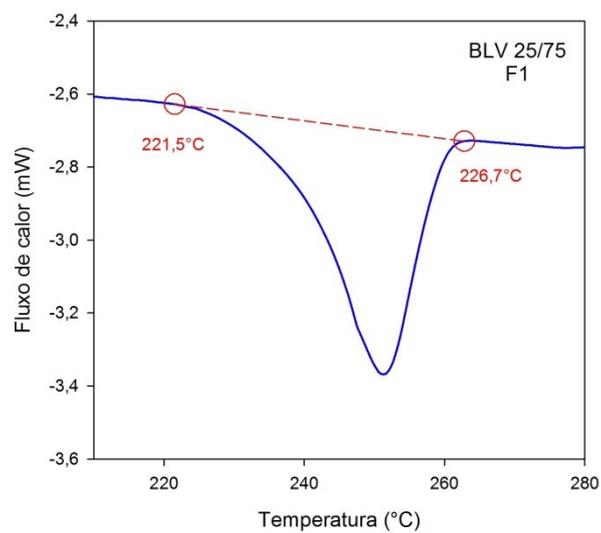


Figura A1-6.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETRJ, pico de fusão F1.

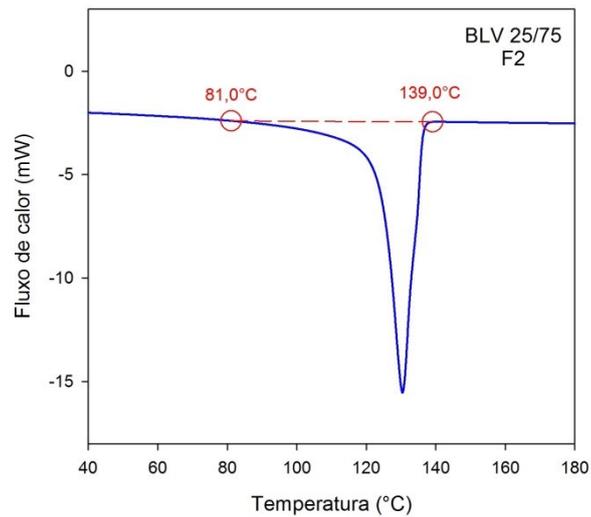


Figura A1-6.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de PETRJ, pico de fusão F2.

A1-7. Blenda 50% PEAD/50% PETV

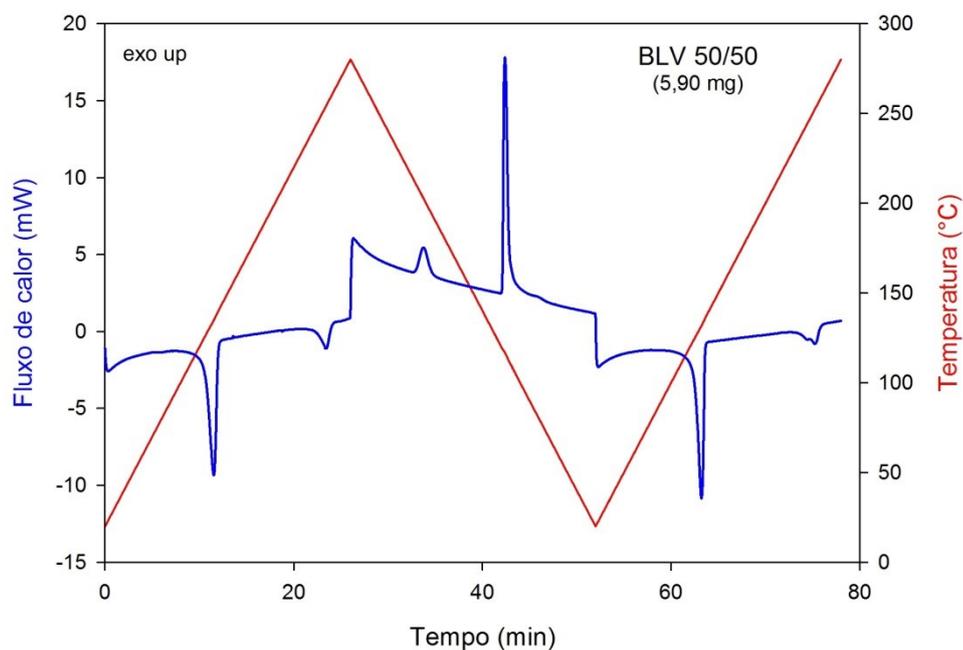


Figura A1-7.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLV50/505, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

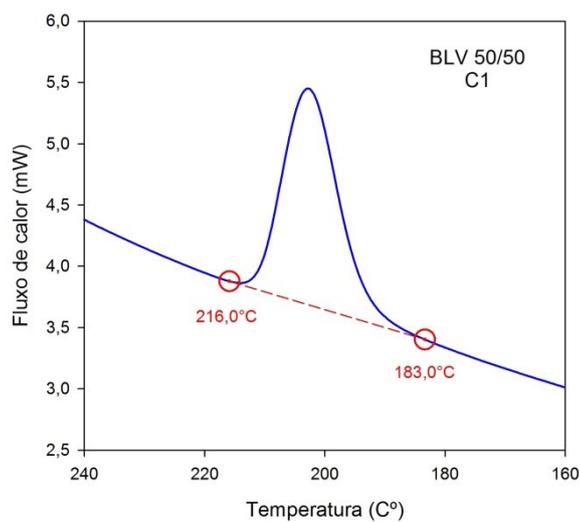


Figura A1-7.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV50/50, pico de cristalização C1.

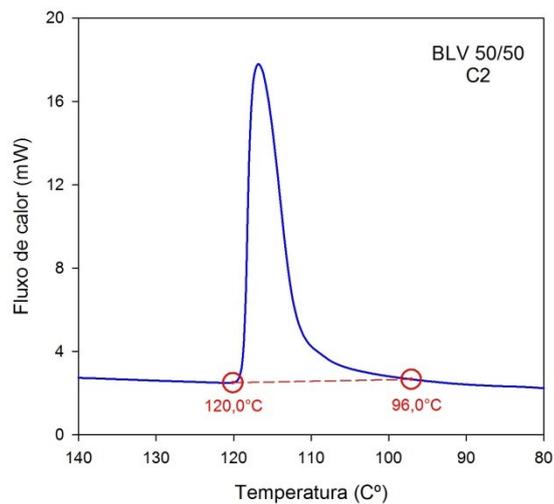


Figura A1-7.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV50/50, pico de cristalização C2.

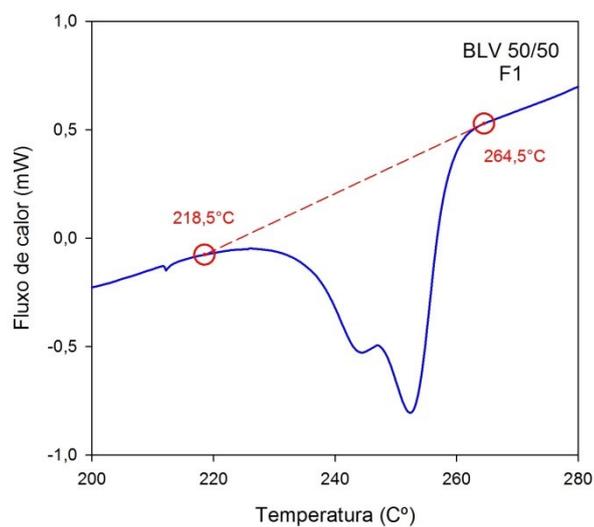


Figura A1-7.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV50/50, pico de fusão F1.

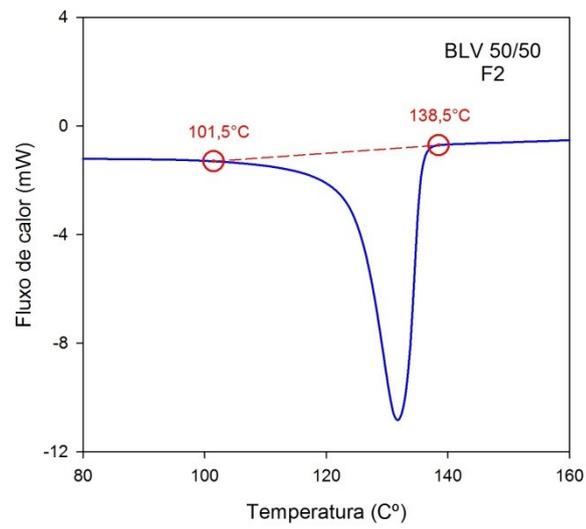


Figura A1-7.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV50/50, pico de fusão F2.

A1-8. Blenda 75% PEAD/25% PETV

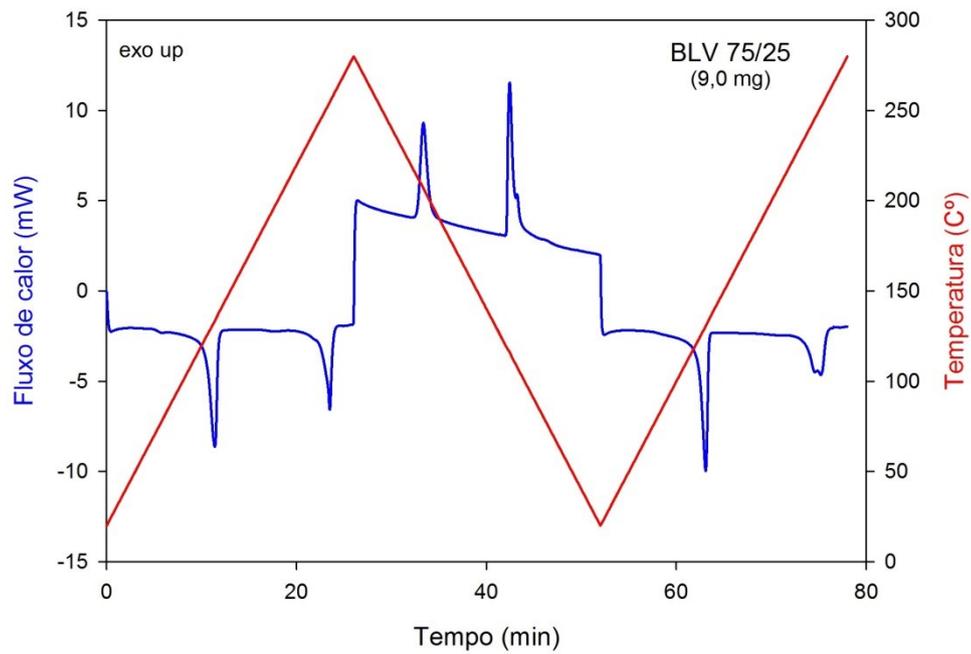


Figura A1-8.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLV75/25, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

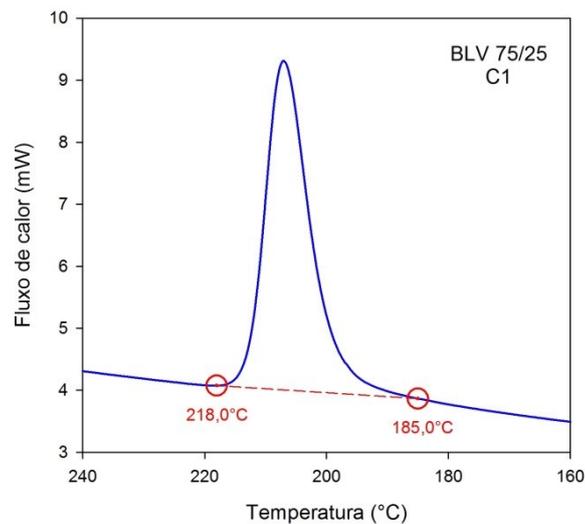


Figura A1-8.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV75/25, pico de cristalização C1.

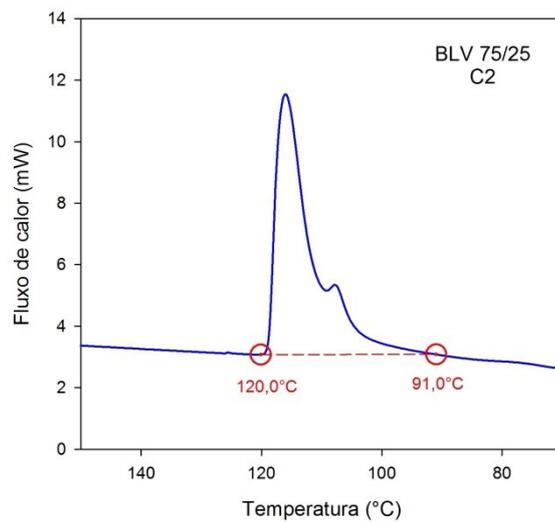


Figura A1-8.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV75/25, pico de cristalização C2.

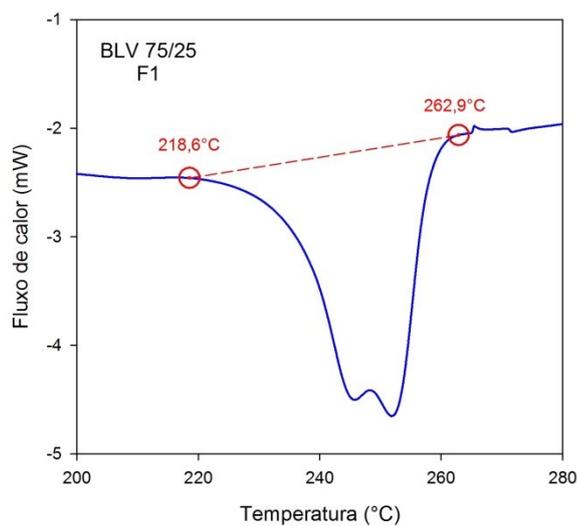


Figura A1-8.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV75/25, pico de fusão F1.

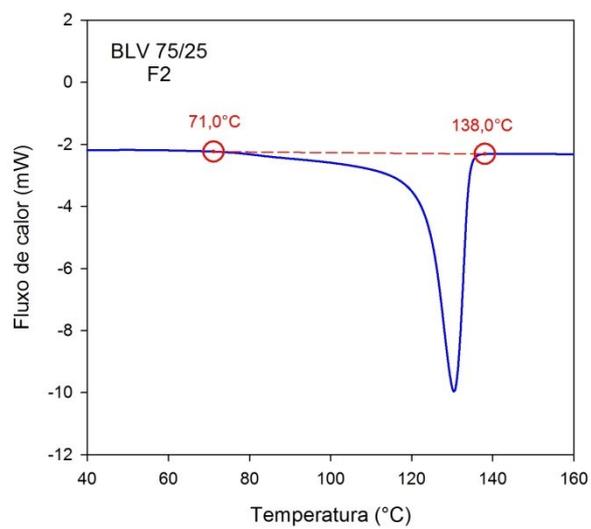


Figura A1-8.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLV75/25, pico de fusão F2.

A1-9. Blenda 25% PEAD/75% PETR

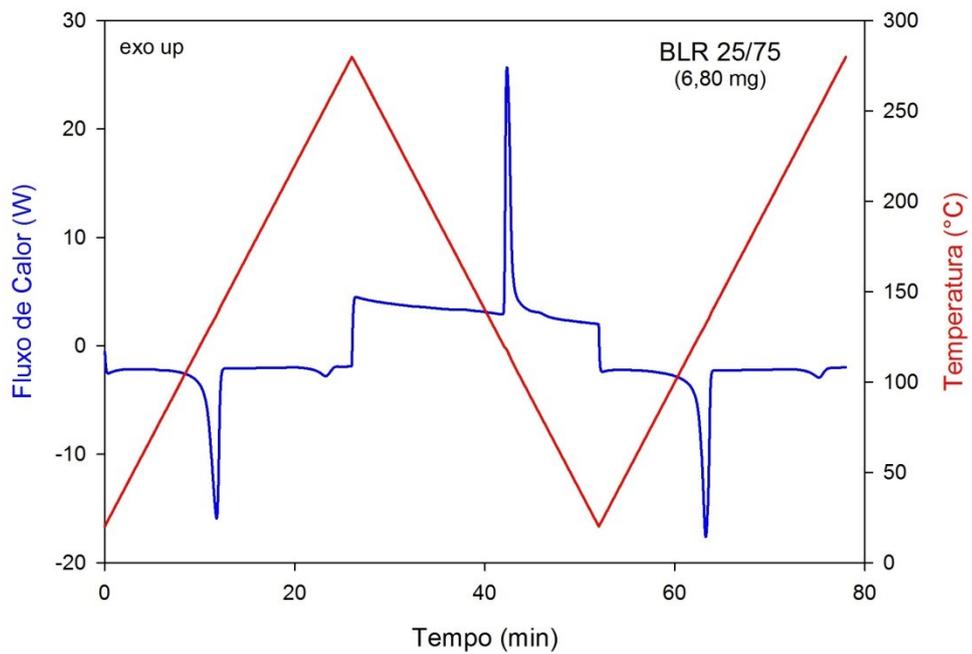


Figura A1-9.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLR25/75, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

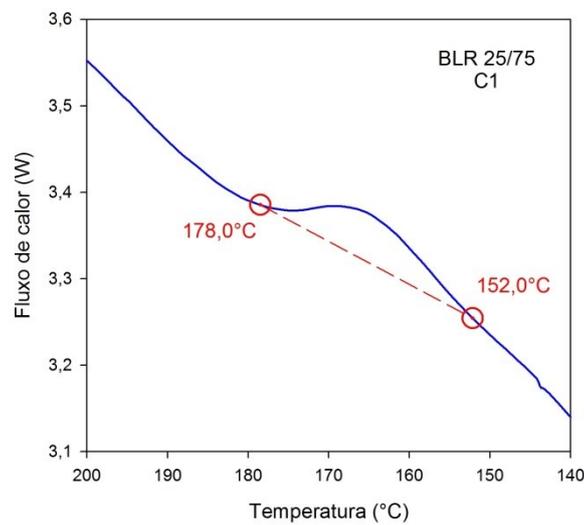


Figura A1-9.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR25/75, pico de cristalização C1.

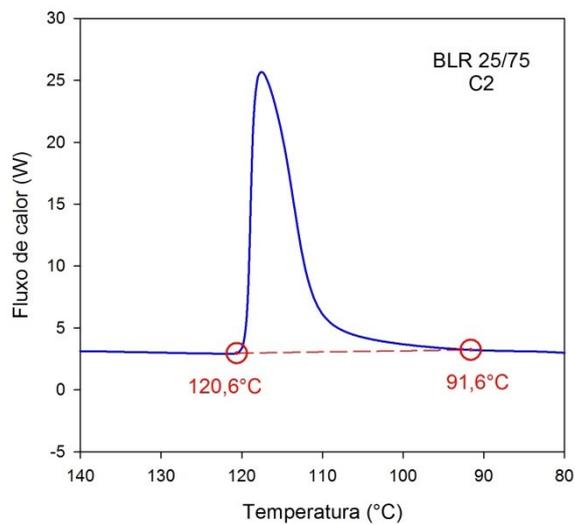


Figura A1-9.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR25/75, pico de cristalização C2.

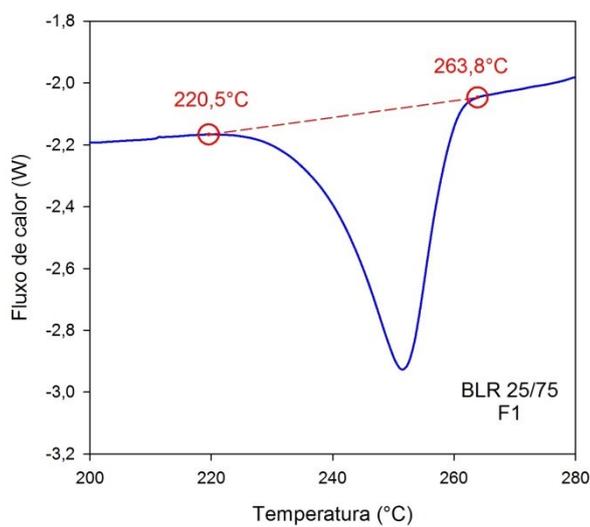


Figura A1-9.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR25/75, pico de fusão F1.

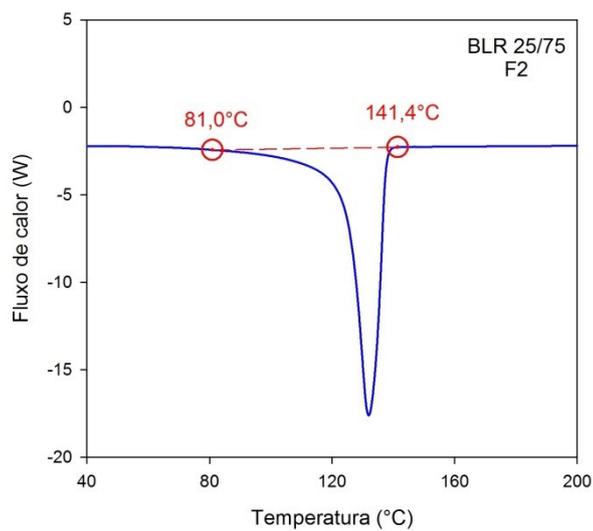


Figura A1-9.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR75/25, pico de fusão F2.

A1-10. Blenda 50% PEAD/50% PETR

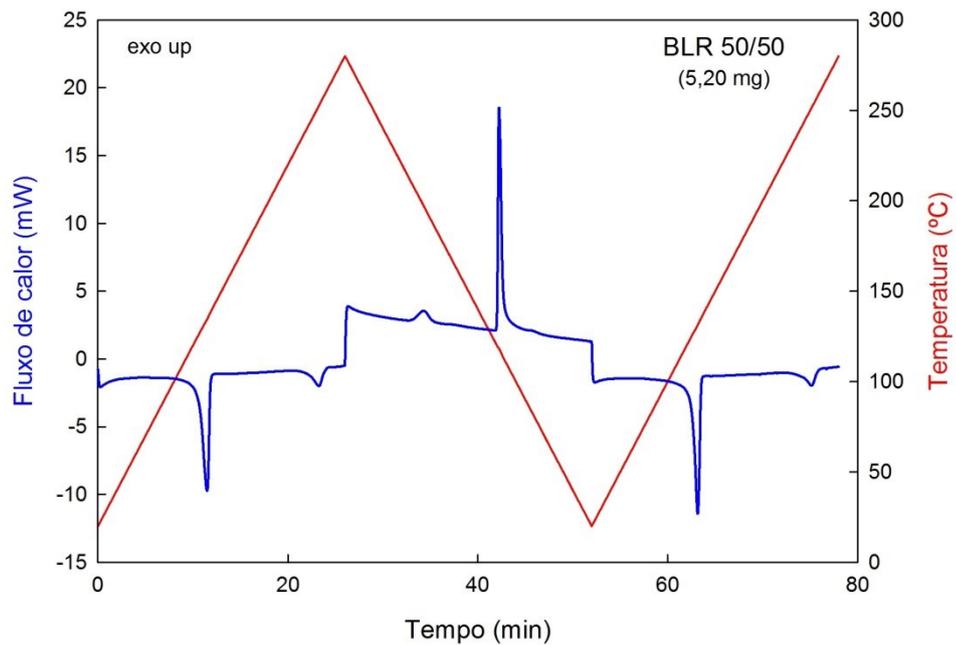


Figura A1-10.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLR50/50, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

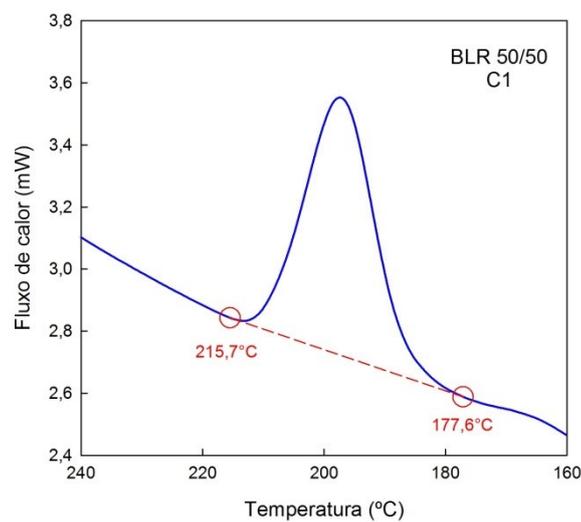


Figura A1-10.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR50/50, pico de cristalização C1.

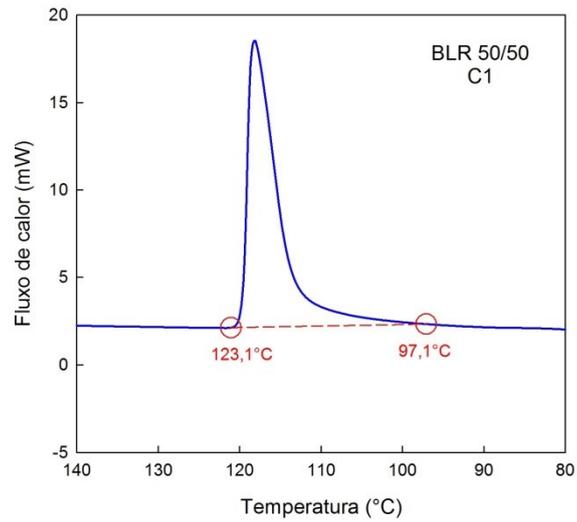


Figura A1-10.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR50/50, pico de cristalização C2.

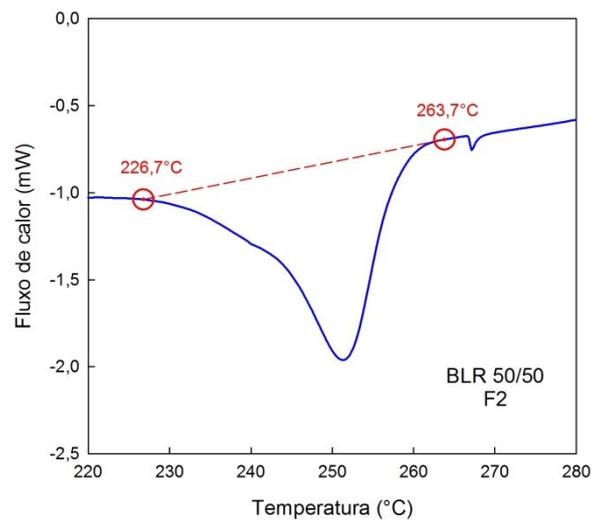


Figura A1-10.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR50/50, pico de fusão F1.

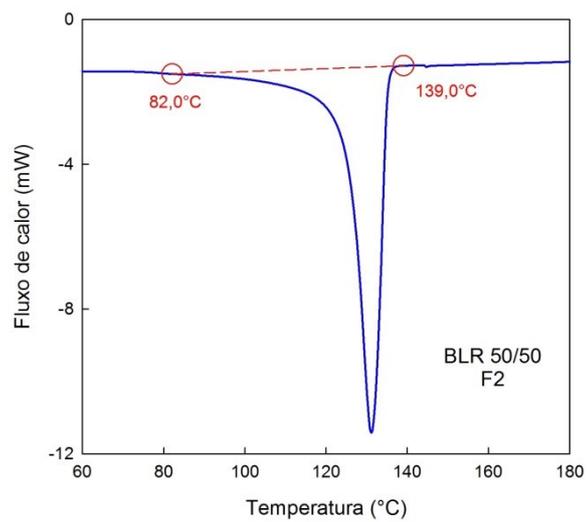


Figura A1-10.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR50/50, pico de fusão F2.

A1-11. Blenda 75% PEAD/25% PETR

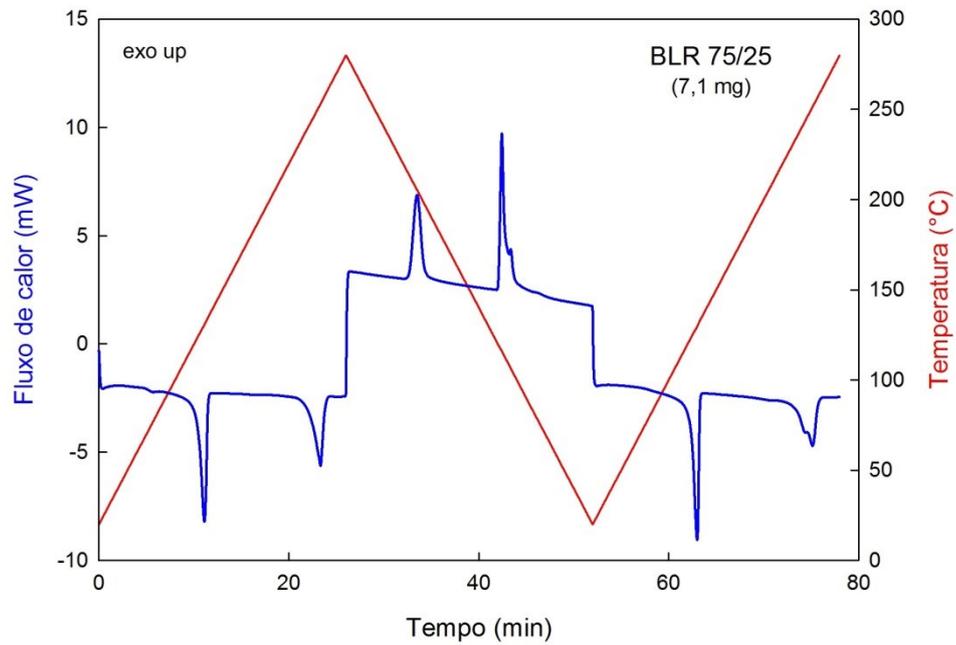


Figura A1-11.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLR75/75, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

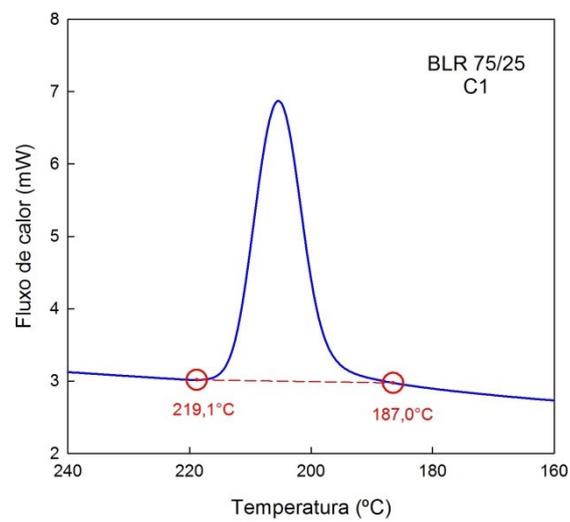


Figura A1-11.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR75/75, pico de cristalização C1.

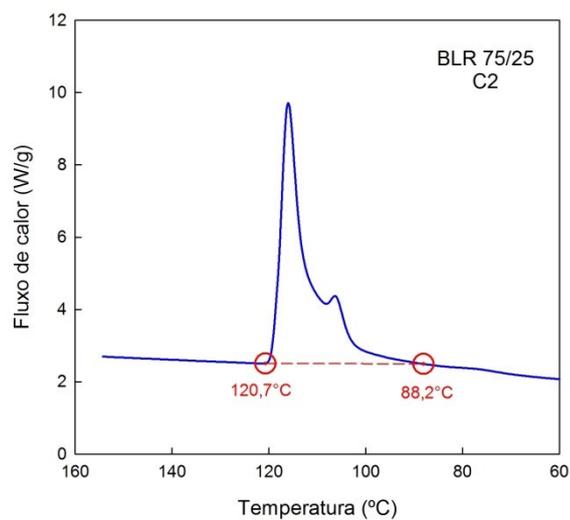


Figura A1-11.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR75/75, pico de cristalização C2.

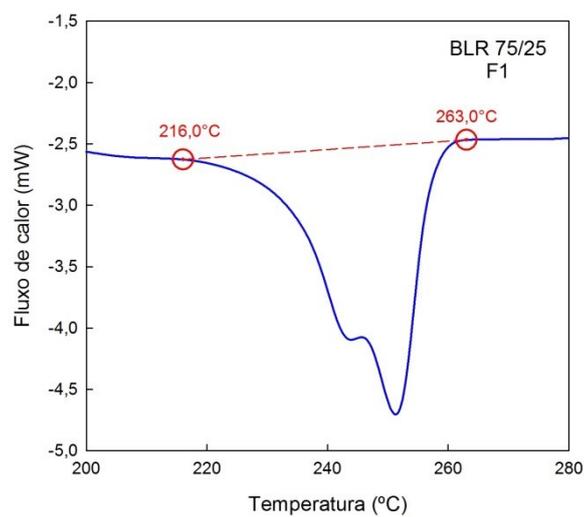


Figura A1-11.4: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR75/75, pico de fusão F1.

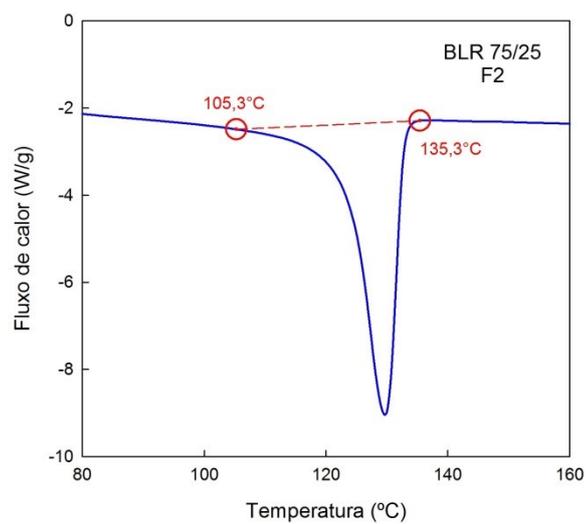


Figura A1-11.5: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLR75/75, pico de fusão F2.

A1-12. Blenda 75% PEAD/25% PETV/1 phr Joncryl

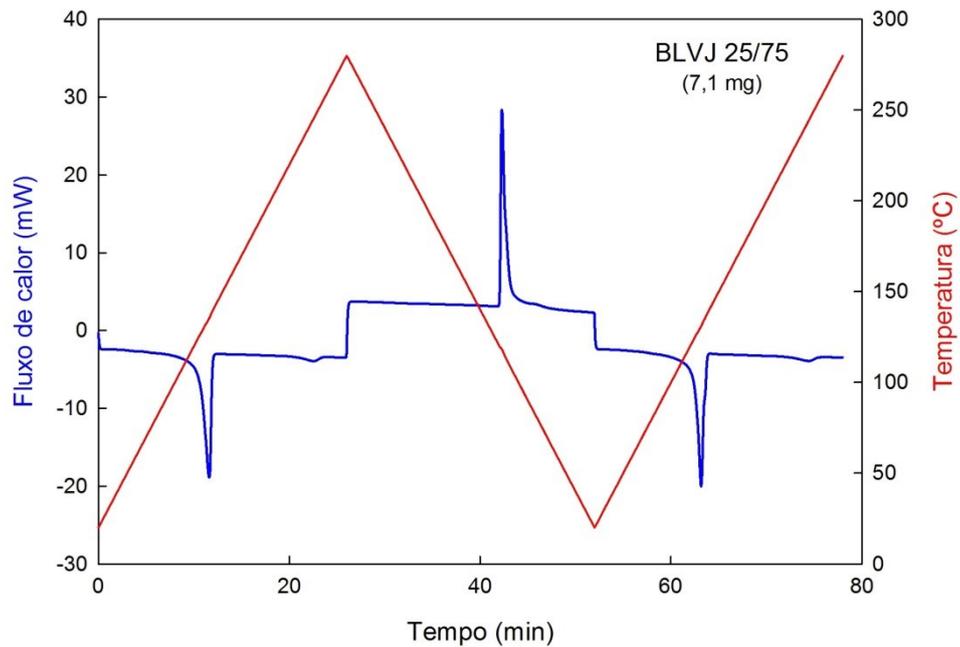


Figura A1-12.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLVJ25/75, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

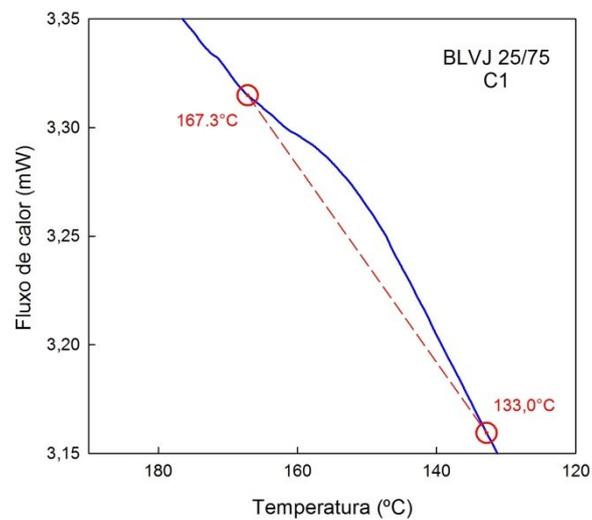


Figura A1-12.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLVJ25/75, pico de cristalização C1.

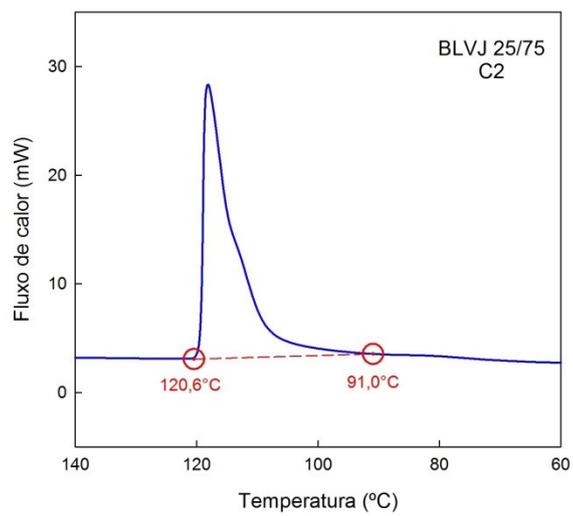


Figura A1-12.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLVJ25/75, pico de cristalização C2.

A1-13. Blenda 50% PEAD/50% PETV/1 phr Joncryl

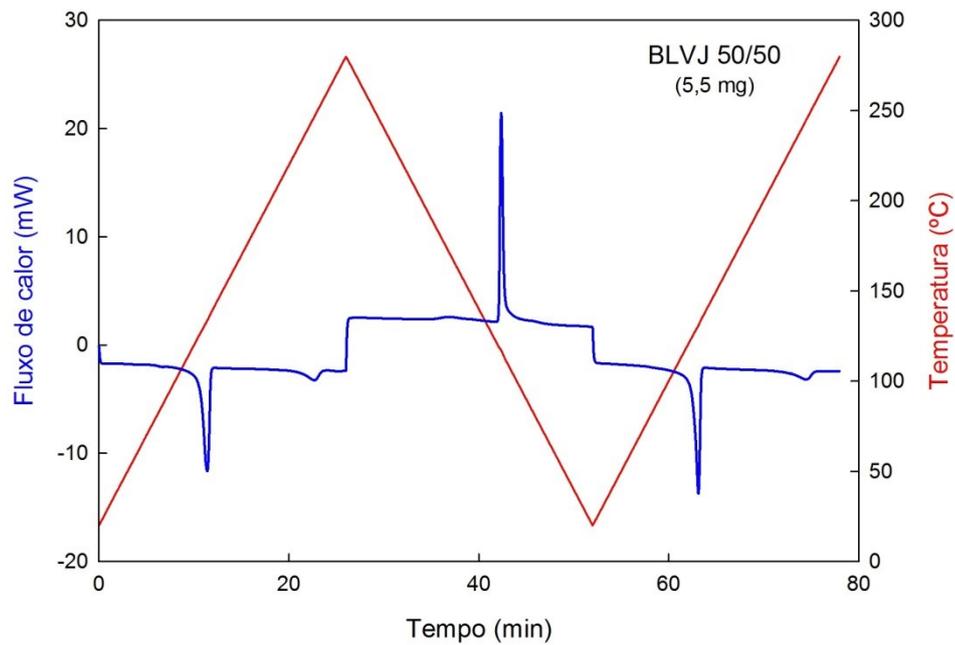


Figura A1-13.1: Fluxo de calor e temperatura da amostra versus tempo para amostra da blenda BLVJ50/50, com identificação dos eventos de fusão (F) e cristalização (C), do PET (1) e do PEAD (2).

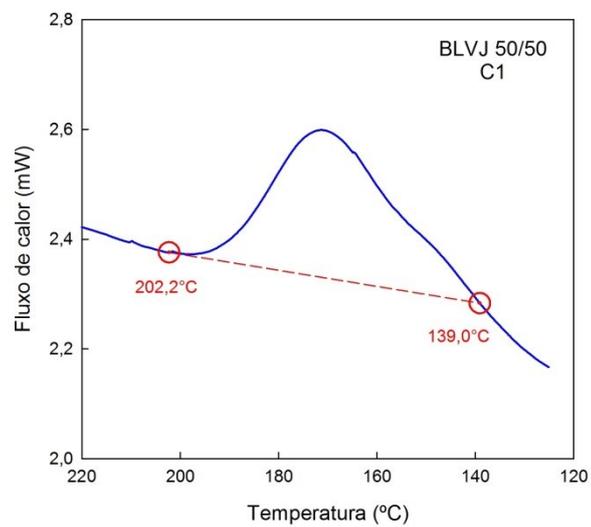


Figura A1-13.2: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLVJ50/50, pico de cristalização C1.

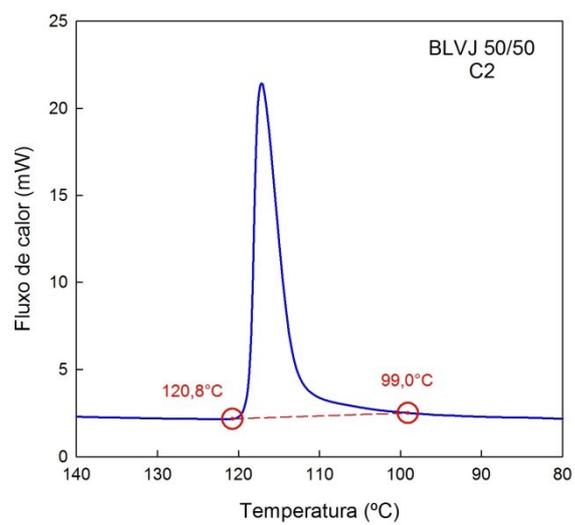
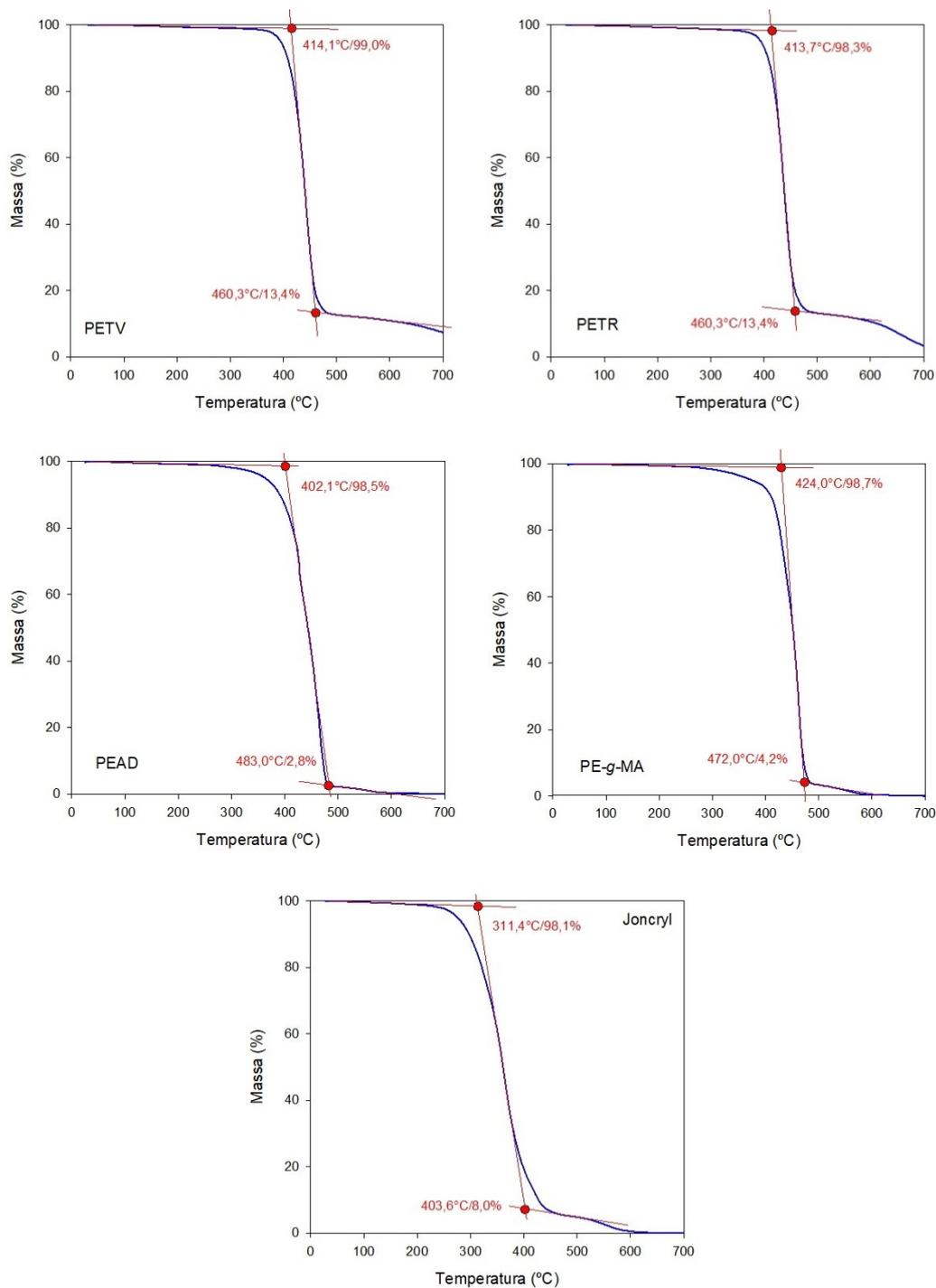


Figura A1-13.3: Fluxo de calor específico versus temperatura para amostra de BLVJ50/50, pico de cristalização C2.

APÊNDICE A2: Dados obtidos com os ensaios de TGA

Neste Apêndice são apresentadas as curvas de TGA junto com os limites do estágio principal de perda de massa determinados manualmente nas imagens para todos os testes analisados.

A2-1. Componentes



A2-2. Blendas sem aditivar