

***INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFITO DE  
TRIFENILA E DAS CONDIÇÕES DE  
PROCESSAMENTO NA EXTENSÃO DE CADEIA DO  
POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)***

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE,  
COMO REQUISITO A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE.**

**Área de concentração: Tecnologia de Materiais Não-Metálicos.**

**Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva.**

**Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho.**

**Campina Grande / PB**

**Novembro de 2002**



Santos, Helano Lima dos

S237i Influência da concentração de fosfito de trifênila e das condições de processamento na extensão de cadeia do poli (tereftalato de etileno)/Helano Lima dos Santos. – Campina Grande: UFCCG, 2002.

89p.: il.

Dissertação (Mestrado) UFCCG/DEQ.  
Inclui bibliografia

1. Poli (tereftalato de etileno) 2. Extensão de cadeia  
3. Fosfito de trifênila I. Título

CDU: 66.095.261.1

**INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFITO DE  
TRIFENILA E DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO NA  
EXTENSÃO DE CADEIA DO POLI (TEREFTALATO DE  
ETILENO)**

*Helano Lima dos Santos*

**Dissertação aprovada em 05/11/2002**

**Banca Examinadora**

*Suédina M<sup>o</sup> de Lima Silva*

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Suédina Maria de Lima Silva**

**Orientadora**

*Laura Hecker de Carvalho*

**Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Laura Hecker de Carvalho**

**Co-orientadora**

*Melo*  
**Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello**

**Examinador**

*Tomás Jeferson Alves de Melo*

**Prof. Dr. Tomás Jeferson Alves de Melo**

**Examinador**

## AGRADECIMENTOS

Já pensou em agradecer a Deus pelo ar que respira, desde que nasceu, sem que jamais lhe tenha faltado? O ar está sempre à sua disposição, de graça. Agradeça ao Pai também a água que o dessedenta, o sol que ilumina o seu dia, dando-lhe oportunidade de trabalhar, a noite que lhe proporciona o repouso, a saúde, a alegria, os amigos...O agradecimento é uma obrigação que não devemos jamais esquecer. Assim agradeço:

Aos meus pais, Amaro Cícero e Ana Amália, por sempre participarem dos meus sonhos, acreditando no meu potencial, sendo meus maiores incentivadores e admiradores do meu desenvolvimento profissional.

A minha irmã, Milana, por ser meu modelo de profissional no qual tendo a me espelhar e por estar sempre próxima mesmo a quilômetros de distância.

A minha noiva, Suênya, pelo companheirismo, carinho e paciência, pois amar minhas belezas é fácil, mas, amar meus defeitos é preciso ser alguém especial e por isso que a amo tanto.

Aos meus amigos, principalmente a Francisco Emílio, a José Alberto e a José Farias, pelos vários momentos que me proporcionaram, pois amigos são jóias muitíssimo raras. Eles fazem você sorrir e dão apoio para que você tenha sucesso. Eles emprestam um ouvido, eles lhe elogiam e tem o coração sempre perto para você.

A Aureliano e Flávia pela ajuda e companhia na operação do Reômetro de Torque Haake.

A Prof<sup>a</sup>. Suédina Maria, pela severidade e detalhismo na orientação deste trabalho, que muito me enriqueceu intelectualmente.

A Prof<sup>a</sup>. Laura Hecker pelo incentivo e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Marcelo Rabello e ao Prof. Tomás Jeferson pelas sugestões e esclarecimentos durante a discussão dos resultados deste estudo.

Ao Departamento de Engenharia Química e de Materiais, os quais me receberam muito bem, contribuindo para o êxito desta pesquisa.

A Rhodia-Ster S.A. pela doação do PET virgem.

A Ciba Specialty Chemicals Inc. pela doação dos estabilizantes Irganox 1425 e Irgafos 168.

A Guilhermino Fechine pela colaboração enriquecedora na etapa de caracterização das amostras por Análise de Grupos Carboxílicos Terminais.

A coordenação do Aperfeiçoamento de Pesquisa de Nível Superior (Capes) pelo auxílio financeiro prestado.

Aos Espíritos bem-amados, anjos guardiães, vós a quem Deus, em sua infinita misericórdia, permite velar pelos homens, sendo meus protetores nas provas da minha vida terrestre. Dando-me a força, a coragem e a resignação; inspirando-me tudo o que é bom e detendo-me na inclinação do mal; vossa doce influência penetrou minha alma; fazendo com que eu sinta que um amigo devotado está perto de mim, vendo meus sofrimentos e partilhando minhas alegrias.

E a Deus infinitamente bom, que o vosso nome seja bendito pelos benefícios que me concedestes; deles seria indigno se os atribuisse ao acaso dos acontecimentos ou ao meu próprio mérito.

**“Seja perseverante nas boas obras. Nada conseguiremos na vida sem perseverança. Para aprender piano, há necessidade de horas seguidas de estudo diário. O que é o estudo para o pianista, é a perseverança para qualquer outra atividade. Não se deixe arrastar pelo esmorecimento. Reaja com todas as forças que encontrar em seu coração, e terá a beleza da vida em redor de si mesmo. Saiba viver eternamente, buscando estudar e aprender coisas úteis e proveitosas a você e ao próximo. Quando paramos de aprender e de progredir, começamos a morrer realmente. Aprenda o mais que puder, em todos os ramos do saber, para iluminar ao máximo o seu espírito. Aproveite todos os seus minutos, para aprender, para aumentar seus conhecimentos”.**

**Dedico essa dissertação a Gladston Max e a Pedro Quaresma, sabendo que a nossa separação não é senão momentânea, e que tão longa que me possa parecer, a sua duração se apaga diante da eternidade da felicidade que Deus promete aos seus eleitos. Que a sua bondade me preserve de nada fazer que possa retardar esse instante desejado, e que me poupe assim a dor de não vos reencontrar ao sair do meu cativo terreno.**

## RESUMO

### **Título: Influência da concentração de fosfito de trifenila e das condições de processamento na extensão de cadeia poli (tereftalato de etileno).**

Neste estudo, o processamento reativo do poli(tereftalato de etileno) (PET) virgem com fosfito de trifenila (TPP) foi investigado. O mesmo foi realizado na ausência de atmosfera inerte e em câmara de mistura de um reômetro de torque Haake. A influência de variáveis como concentração de TPP, tempo e temperatura de processamento, velocidade de rotação dos rotores e tipo e teor de estabilizantes, na extensão de cadeia do PET foi avaliada. O processamento do PET com TPP resulta na extensão de cadeia, que foi confirmada por meio da determinação de grupos carboxílicos terminais. A reação de extensão de cadeia ocorre em poucos minutos após a adição do TPP e o nível de extensão é fortemente dependente do teor de TPP, tempo e temperatura de processamento bem como da velocidade de rotação dos rotores. Máxima extensão de cadeia ocorre para o PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos na presença de 1% de TPP. Os estabilizantes empregados, Irganox 1425 e Irgafos 168, não foram eficientes na estabilização do PET processado na presença do TPP e de acordo com os dados de concentração de grupos carboxílicos terminais, o PET processado na presença de TPP degrada consideravelmente quando armazenado durante 32 semanas em condições de temperatura e umidade local.

**Palavras chaves:** poli (tereftalato de etileno), extensão de cadeia, fosfito de trifenila



## ABSTRACT

**Title: The influence of triphenyl phosphite concentration and processing conditions on the chain extension of poly (ethylene terephthalate).**

This work deals with reactive processing of virgin PET with triphenyl phosphite (TPP). Processing was performed without inert atmosphere injection in the mixing chamber of a Haake Torque Rheometer. PET chain extension was investigated as a function of TPP concentration, processing time and temperature, rotor speed, identity and content of stabilizers. Our results confirm that processing of PET in the presence of TPP results in chain extension, as confirmed by carboxyl end-group analysis. It was shown that chain extension takes place a few minutes after TPP addition and the amount of extension is highly dependent on TPP content, processing time and temperature and rotor speed. Maximum chain extension was obtained for PET processed with 1% TPP for 11 minutes at 260°C and 60rpm. The stabilizers employed, Irganox 11425 e Irgafos 168, did not effectively stabilize PET processed with TPP. According to the data obtained for carboxyl end-group concentration, PET processed with TPP, considerably degrades during 32 weeks storage under local conditions of humidity and temperature.

**Keywords:** poly (ethylene terephthalate), chain extension, triphenyl phosphite.

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>15</b>
2.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET).....	15
2.1.1 <i>Histórico</i> .....	15
2.1.2 <i>Preparação</i> .....	16
2.1.3 <i>Características e Propriedades</i> .....	18
2.1.4 <i>Aplicações</i> .....	21
2.1.4.1 <i>Processos de Produção de Garrafas de PET</i> .....	21
2.1.5 <i>Simbologia</i> .....	21
2.1.6 <i>Processos Degradativos do PET</i> .....	22
2.1.6.1 <i>Considerações Iniciais</i> .....	22
2.1.6.2 <i>Degradação Térmica</i> .....	23
2.1.6.3 <i>Degradação Mecânica</i> .....	24
2.1.6.4 <i>Degradação Termo-oxidativa</i> .....	25
2.1.6.5 <i>Degradação Hidrolítica</i> .....	27
2.1.6.6 <i>Degradações Foto-oxidativa, Fotólise, Fotohidrólise</i> .....	28
2.1.7 <i>Estabilização de Polímeros</i> .....	31
2.1.7.1 <i>Estabilização Preventiva de Polímeros</i> .....	31
2.1.7.2 <i>Estabilização por Estabilizantes Embutidos nas Cadeias Poliméricas</i> .....	31
2.1.7.3 <i>Estabilização por Aditivção</i> .....	32
2.1.7.3.1 <i>Antioxidantes</i> .....	33
2.1.8 <i>Reciclagem</i> .....	34
2.1.8.1 <i>Reciclagem do PET</i> .....	35
2.2 EXTENSORES DE CADEIA.....	37
2.2.1 <i>Fosfitos Orgânicos</i> .....	38
2.2.2 <i>Extensão de Cadeia do PET</i> .....	39
<b>CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>46</b>
3.1 MATERIAIS.....	46
3.1.1 <i>Reagentes e Solventes</i> .....	46
3.1.2 <i>Poli (tereftalato de etileno) (PET)</i> .....	47
3.2 MÉTODOS.....	48
3.2.1 <i>Processamento Reativo em Câmara de Mistura</i> .....	48
3.2.1.1 <i>Influência da Secagem do PET</i> .....	49
3.2.1.2 <i>Influência da Concentração de TPP</i> .....	50
3.2.1.3 <i>Influência da Temperatura de Processamento</i> .....	51
3.2.1.4 <i>Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores</i> .....	51
3.2.1.5 <i>Influência do Tipo e Teor de Estabilizante</i> .....	51
3.2.2 <i>Caracterização</i> .....	51
3.2.2.1 <i>Titulação de Grupos Carboxílicos Terminais</i> .....	51

<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
4.1 PROCESSAMENTO REATIVO DO PET .....	53
4.1.1 <i>Influência da Secagem do PET</i> .....	53
4.1.2 <i>Influência da Concentração de TPP nos Valores de Torque</i> .....	54
4.1.3 <i>Influência da Temperatura de Processamento nos Valores de Torque</i> .....	57
4.1.4 <i>Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores nos Valores de Torque</i> .....	60
4.1.5 <i>Influência do Tipo e Teor de Estabilizantes nos Valores de Torque</i> .....	65
4.1.6 <i>Influência da Concentração de TPP nos Grupos Carboxílicos Terminais</i> .....	69
4.1.7 <i>Influência da Temperatura de Processamento nos Grupos Carboxílicos Terminais</i> .....	72
4.1.8 <i>Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores nos Grupos Carboxílicos Terminais</i> .....	75
4.1.9 <i>Influência do Tempo de Armazenamento nos Grupos Carboxílicos Terminais</i> .....	78
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>80</b>
<b>CÁPITULO 6 – SUGESTÕES.....</b>	<b>82</b>
<b>CÁPITULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Identificação do tipo de plástico com o qual o produto foi fabricado. ....	22
Figura 2.2 - Ciclo de reciclagem da garrafa de PET.....	37
Figura 3.1 - Influência da oxidação do TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 30 minutos: a) na presença de 1% de TPP b) na presença de 3% de TPP. ....	50
Figura 4.1 - Influência da secagem do PET nos valores de torque deste polímero processado a 260°C e 60 rpm, na ausência e na presença de 3% de TPP.....	53
Figura 4.2 - Influência do teor de TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos b) 30 minutos. ....	55
Figura 4.3 - Influência do teor de TPP nos valores de temperatura do fundido do PET processado à 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos b) 30 minutos. ....	56
Figura 4.4 - Influência da temperatura de processamento nos valores de torque do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.....	58
Figura 4.5 - Influência da temperatura de processamento nos valores de temperatura do fundido do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.....	59
Figura 4.6 - Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de torque do PET processado a 260°C durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP. ....	61
Figura 4.7 - Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de temperatura do fundido do PET processado a 260°C durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.....	62
Figura 4.8 - Influência do teor de TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 40 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos .....	63
Figura 4.9 - Influência do teor TPP nos valores de temperatura do fundido do PET processado à 260°C e 40 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos.....	64
Figura 4.10 - Influência do teor de Irganox 1425 nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos: a) na ausência de TPP e na presença de Irganox 1425 adicionado após 7 minutos; b) na presença de 3% de TPP e de Irganox 1425 adicionado no início do processamento c) na presença de 3% de TPP e de Irganox 1425 adicionado após 7 minutos. ....	66
Figura 4.11 - Influência do teor de Irgafos 168 nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 3% TPP. ....	67

- Figura 4.12 - Influência dos estabilizantes nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP c) na presença de 3% de TPP. .... 68**
- Figura 4.13 - Concentração de grupos carboxílicos em função do teor de TPP para as amostras de PET processadas a 260°C e 60 rpm..... 70**
- Figura 4.14 - Dados da concentração de COOH e de torque em função do teor de TPP para as amostras de PET processados a 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos. .... 70**
- Figura 4.15 - Dados de torque em função da concentração de grupos carboxílicos COOH para o PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos na presença de 1%, 2% e 3% de TPP..... 71**
- Figura 4.16 - Influência da temperatura de processamento na concentração de COOH do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP. .... 72**
- Figura 4.17 - Dados da concentração de COOH e de Torque em função do teor de TPP para o PET processado a 60 rpm durante a 30 minutos: a) a 260°C; b) a 280°C e c) a 300°C..... 73**
- Figura 4.18 - Concentração de grupos carboxílicos em função do teor de TPP para as amostras de PET processadas a 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos..... 76**
- Figura 4.19 - Dados de concentração de COOH e de torque em função do teor de TPP para o PET processado à 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm: a) 11 minutos e b) 30 minutos. .... 77**
- Figura 4.20 - Influência do tempo de armazenamento na concentração de grupos carboxílicos do PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos, na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP. .... 79**

## LISTA DE ESQUEMAS

<b>Esquema 2.1 - Reações de obtenção do PET. ....</b>	<b>17</b>
<b>Esquema 2.2 - Mecanismo de degradação térmica do PET.....</b>	<b>24</b>
<b>Esquema 2.3 - Mecanismo geral da oxidação.....</b>	<b>26</b>
<b>Esquema 2.4 - Mecanismo de hidrólise do PET. ....</b>	<b>28</b>
<b>Esquema 2.5 - Representação esquemática da etapa de iniciação da foto-oxidação. ....</b>	<b>29</b>
<b>Esquema 2.6 - Mecanismo de cisão de cadeias durante a fotodegradação do PET. ....</b>	<b>30</b>
<b>Esquema 2.7 - Produção de CO e CO<sub>2</sub> durante a fotodegradação do PET.....</b>	<b>30</b>
<b>Esquema 2.8 - Formação de grupos terminais hidroxila e carboxila durante a fotodegradação do PET.....</b>	<b>30</b>
<b>Esquema 2.9 - Atuação dos antioxidantes primários.....</b>	<b>33</b>
<b>Esquema 2.10 - Reações genéricas de decomposição de hidroperóxidos. ....</b>	<b>34</b>
<b>Esquema 2.11 - Reação de extensão de cadeia do PET na presença de TPP segundo Aharoni.....</b>	<b>40</b>
<b>Esquema 2.12 - Reações propostas para extensão de cadeia entre TPP e grupos terminais hidroxila do PET.....</b>	<b>41</b>
<b>Esquema 2.13 - Reações propostas para extensão de cadeia entre TPP e grupos terminais carboxila do PET. ....</b>	<b>42</b>
<b>Esquema 2.14 - Deslocamento do equilíbrio causado pela presença de subprodutos de fosfito, resultando nas substituições das ligações fósforo e subsequente diminuição do peso molecular.....</b>	<b>45</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1 - Aplicações do PET segundo a faixa de viscosidade intrínseca. ....</b>	<b>18</b>
<b>Tabela 2.2 - Classificação da degradação de acordo com a causa. ....</b>	<b>22</b>
<b>Tabela 3.1 - Propriedades do PET - RHOPET S80 determinados pela Rhodia – Ster S.A. ....</b>	<b>48</b>
<b>Tabela 4.1 - Influência da concentração de TPP nos valores de COOH e torque do PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos. ....</b>	<b>71</b>
<b>Tabela 4.2 - Influência da temperatura nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado durante 30 minutos a 60 rpm. ....</b>	<b>74</b>
<b>Tabela 4.3 - Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado a 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos.....</b>	<b>76</b>
<b>Tabela 4.4 - Influência do tempo de armazenamento nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado durante 11 minutos a 260°C e 60 rpm. ....</b>	<b>79</b>

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster termoplástico semicristalino obtido pelo processo de policondensação em massa do ácido tereftálico (TPA) com glicol etilênico (etileno glicol - EG) ou do tereftalato de dimetila (DMT) e EG. A reação é catalisada por metais, óxidos ou sais <sup>(1,2,3)</sup>. Suas propriedades intrínsecas, como: atoxidade, elevada transparência e brilho, baixa densidade, resistência química, resistência térmica e elevada barreira a gases, combinadas com um custo relativamente baixo, têm resultado no desenvolvimento de numerosas aplicações em fibras, filmes, garrafas para bebidas carbonatadas e reforço plásticos <sup>(3-9)</sup>. Recentemente, seu uso tem sido estendido para muitos outros tipos de embalagens como de água mineral, sucos, bebidas esportivas, molhos, temperos e de produtos de higiene e limpeza <sup>(7,10)</sup>.

Segundo Inata & Matsumura <sup>(11-13)</sup>, o aumento no peso molecular do PET e o decréscimo no número de grupos carboxílico terminais ajudam a melhorar significativamente as propriedades térmicas, mecânicas e químicas de produtos feitos a partir deste polímero. Tal melhoramento é desejado na maioria dos usos do PET industrial. Entretanto, durante rotinas de processamento, ocorre degradação térmica, oxidativa e hidrolítica, levando à cisão de cadeia do PET diminuindo seu peso molecular e aumentando a quantidade de grupos terminais carboxílicos. Este fenômeno limita as possibilidades de reciclagem e, portanto, processos para aumentar o peso molecular do PET são procedimentos importantes no controle de tal degradação e na recuperação das propriedades do mesmo <sup>(8)</sup>.

Para desenvolver PET com elevado peso molecular para aplicações de engenharia, é necessário que este polímero, após o processamento e durante o uso e armazenamento, ainda apresente elevado peso molecular, tenacidade, estabilidade térmica, dimensional e hidrolítica. Isto pode ser conseguido através de uso dos chamados extensores de cadeia <sup>(14)</sup>.

Os extensores de cadeia para o PET são compostos polifuncionais capazes de reagir com grupos terminais carboxila e/ou hidroxila da cadeia do PET formando uma ponte de ligação entre as cadeias poliméricas, dando um aumento considerável no peso molecular <sup>(9)</sup>.

Vários compostos orgânicos podem agir como extensores de cadeia para o PET. Uma classe interessante de extensores de cadeia compreende os fosfitos orgânicos, particularmente o fosfito de trifênila (TPP) que vem sendo estudado nos últimos anos.

A extensão de cadeia do PET na presença de TPP tem sido estudada por Aharoni et al. <sup>(15,16)</sup>, Jacques et al. <sup>(17,18)</sup>, Beyer <sup>(19)</sup>, Nascimento & Dias <sup>(20)</sup>, Silva & Dias <sup>(14)</sup>. Estes



estudos mostram evidências do aumento do peso molecular do PET quando processado na presença de TPP. Mostram também que algumas variáveis como quantidade do extensor de cadeia, temperatura de processamento e tempo de residência influenciam na extensão de cadeia do PET. Apesar de todos essas investigações, ainda não foi estabelecido quais variáveis, são de fato, predominantes sobre a extensão de cadeia do PET.

Determinar a influência da concentração do extensor de cadeia (TPP), temperatura de processamento, velocidade de rotação dos rotores e tipo e teor de estabilizante na extensão de cadeia do PET no estado fundido visando obter PET com elevado peso molecular e estabilidade durante armazenamento e uso foi o principal objetivo do presente trabalho.

## CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) (PET)

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster saturado obtido através de uma reação de policondensação dos monômeros ácido tereftálico (TPA) ou tereftalato de dimetila (DMT) e glicol etilênico (EG). Os poliésteres foram os primeiros polímeros sintéticos obtidos através de uma reação de condensação <sup>(1)</sup>. Esses polímeros possuem em sua estrutura molecular grupos éster (R -C = OOR) provenientes da reação entre um glicol e um ácido dicarboxílico, ou seja, entre grupos carboxílicos (-COOH) e grupos hidroxílicos (-OH). Os produtos formados podem ser poliésteres saturados, que normalmente originam termoplásticos, ou insaturados que, após a cura, tornam-se termorrígidos <sup>(1,21,22)</sup>.

#### 2.1.1 Histórico

A primeira amostra de PET foi desenvolvida pelos ingleses J.R. Whinfield e J.T. Dickson, em 1941 <sup>(3,6,23)</sup>. As pesquisas que levaram à produção, em larga escala, deste poliéster começaram somente após a Segunda Grande Guerra, nos anos 50, em laboratórios dos EUA e Europa. Baseavam-se, quase totalmente, nas aplicações têxteis, sendo lançado com o nome comercial de Terylene e introduzido no mercado em 1953. Em 1966 passou a ser produzido também como filmes e peças moldadas por injeção. Na década de 70 o projeto de garrafa da Du Pont, que usava o PET como resina, ganhou o mercado. Um aspecto vital para a viabilização dessa aplicação do plástico foi o desenvolvimento do processo de sopro de garrafas com estiramento biaxial, processo que a Du Pont desenvolveu em 1970 e patenteou em 1973. Em 1976 as primeiras garrafas de PET para refrigerantes foram produzidas em escala comercial pela Amoco para a Pepsi-Cola. Em 1980 foram produzidas 2,5 bilhões de garrafas para refrigerante em PET, que eram virtualmente inexistentes em 1976 <sup>(23)</sup>.

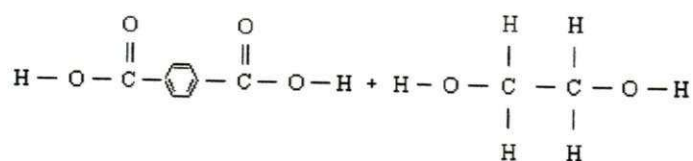
No Brasil, seguiu uma trajetória semelhante ao resto do mundo, sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. As primeiras garrafas de PET destinadas à indústria de refrigerantes foram sopradas em julho de 1988 e comercializadas em 1989. Entretanto, só a partir de 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes <sup>(22,24-26)</sup>. Desde então, o consumo de PET tem crescido no Brasil. Em 2000 a produção brasileira para o PET grau garrafa cresceu cerca de 200.000 toneladas comparados a 1994, quando trafegava em 83.000 toneladas <sup>(27)</sup>.

### 2.1.2 Preparação

As reações de transesterificação geralmente são empregadas na produção de poliésteres. O mais importante exemplo é a preparação do poli (tereftalato de etileno), obtido através da polimerização por condensação, a partir do ácido tereftálico (TPA) (p.f.: 300°C) ou tereftalato de dimetila (DMT)(p.f.: 140°C) e glicol etilênico (EG) (p.e.: 197°C) <sup>(28-30)</sup>.

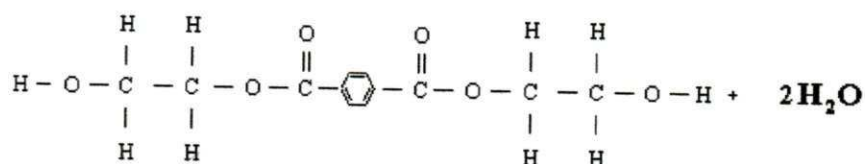
O PET é produzido em dois estágios, como mostrado no Esquema 2.1. No primeiro estágio ocorre a transesterificação (reação de um éster com um álcool formando um éster diferente), o TPA ou DMT sob a forma de um éster reage com EG formando um pré-polímero de baixo peso molecular, o tereftalato bis-hidróxi-etileno (BHET) (monômero contendo duas unidades de glicol etilênico), com remoção de água ou metanol. Outro nome dado para BHET é DGT (tereftalato glicol dietileno). Em ambos os casos de preparação, catalisadores são necessários para produzir PET de alto peso molecular. Um largo número de catalisadores podem ser usados na transesterificação (Ca, Mn, Mg, Zn, Ti, Sn, etc.) a qual ocorre entre 150-200°C. O BHET é policondensado (reação onde se abstrai água ou pequenas moléculas), no segundo estágio, quando é aquecido a elevada temperatura sob alto vácuo (260-290°C), onde há a eliminação de um etileno-glicol do BHET e ocorre então a polimerização do PET. A policondensação é catalisada por compostos metálicos como acetatos de chumbo, zinco, cálcio, magnésio, cobalto e manganês, óxido de antimônio, tetrabutóxi de titânio e misturas destes compostos entre outros. Na obtenção do PET via ácido tereftálico, a formação do BHET pela reação do TPA com o EG geralmente não utiliza catalisadores. A conversão é fornecida pelo uso de excesso de glicol etilênico e pela remoção da água. O uso de temperaturas e pressões altas aumentam a conversão, pois possibilitam a ionização do TPA que autocataliza a reação <sup>(3,14, 22,30-33)</sup>.

## 1º Estágio



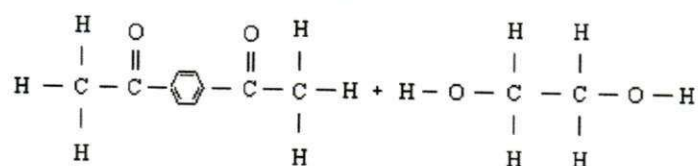
Ácido tereftálico

Glicol etilênico



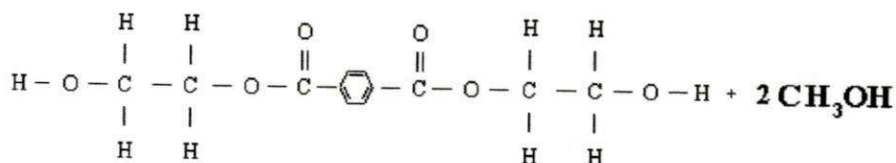
Bis-hidróxi-etileno

ou



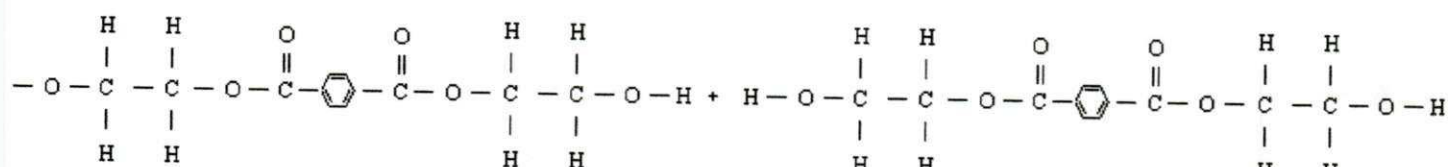
Tereftato de dimetila

Glicol etilênico



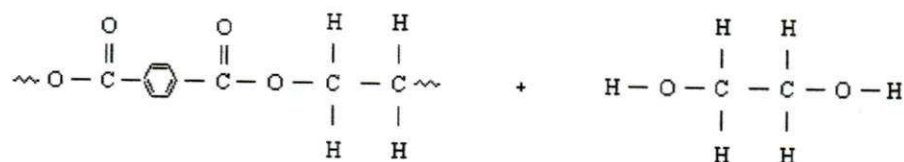
Bis-hidróxi-etileno

## 2º Estágio



Bis-hidróxi-etileno

Bis-hidróxi-etileno



Esquema 2.1 - Reações de obtenção do PET

A qualidade final do polímero é altamente dependente da qualidade inicial do monômero e, devido à purificação do monômero ser complicada, a pureza de seus precursores (TPA ou DMT e EG) é de grande importância. A diferença entre se utilizar o ácido tereftálico ou o tereftalato de dimetila está relacionada a facilidade de se encontrar, comercialmente, o ácido tereftálico em alta pureza e qualidade, o que evita a utilização de estágios de processos mais complicados como quando se utiliza o tereftalato de dimetila, embora este seja mais facilmente purificável<sup>(30)</sup>.

A polimerização do PET é feita em duas etapas. Na primeira, obtém-se um poliéster, polimerizado no reator em fase fundida, com viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) entre 0,58-0,67 dL/g, cujas aplicações são fibras, chapas e filmes. Na segunda etapa, chamada de pós-condensação, a qual ocorre no estado sólido, promove-se a eliminação de água e, com isto, a reação se desloca para direita, aumentando as cadeias poliméricas. O processo ocorre em atmosfera inerte promovendo modificações no peso molecular, cristalinidade e teores de acetaldeído; parâmetros estes que podem ser controlados perfeitamente pela pós-condensação. Ao final da segunda etapa, o PET apresentará  $[\eta]$  maior que 0,7dL/g e a partir deste valor, pode ser utilizado para produzir garrafas<sup>(30,34)</sup>. A Tabela 2.1 mostra algumas aplicações do PET em função da sua viscosidade<sup>(34)</sup>.

**Tabela 2.1 -Aplicações do PET segundo a faixa de viscosidade intrínseca**

Viscosidade Intrínseca ( $[\eta]$ )		Aplicação
Faixa	dL/g	
Baixa	0,54	Filmes orientados para embalagens.
Baixa-Média	0,54-0,69	Fibras.
Média	0,70-0,80	Garrafas, lâminas, peças injetadas, fitas.
Alta	0,85-1,1	Garrafas, peças de engenharia.

### 2.1.3 Características e Propriedades

O PET é um polímero linear semi-cristalino, de baixo peso molecular (cerca de 20.000 g/mol), densidade entre 1,29 e 1,40 g/cm<sup>3</sup>, temperatura de fusão entre 250 e 270°C, temperatura de transição vítrea entre 67 e 140°C (varia com a pureza, grau de cristalinidade, história térmica do polímero bem como do método de determinação), módulo de tração entre 2,8 - 4,1 GPa, resistência à tração entre 48,3 e 72,4 MPa, limite de escoamento de 59,3 MPa e deformação na ruptura entre 30 e 300 %<sup>(14,35)</sup>.

Tem propriedades muito interessantes. É muito resistente; leve; fácil de cortar com faca ou tesoura; torna-se maleável em temperaturas na faixa de 60°C; atoxicidade; baixa

densidade; elevada transparência; boa resistência mecânica (impacto), térmica e química; brilho; barreira a gases e odores. Caracteriza-se pela queima rápida com chama amarela e fuliginosa <sup>(3,25)</sup>.

A presença do grupo fenil na cadeia confere rigidez e resistência tênsil, enquanto que os grupos oxigênio conferem grandes forças intermoleculares (razão pela qual o peso molecular não precisa ser alto) <sup>(36)</sup>.

O PET é também higroscópico, ou seja, absorve umidade. Normalmente a resina deve ser seca antes de ser transformada <sup>(21)</sup>. Ele pode se apresentar amorfo a temperatura ambiente quando resfriado bruscamente a partir da fusão e pode, também, ser cristalizado por estiramento e/ou tratamento térmico. A cristalização térmica pode ocorrer pelo resfriamento lento do fundido ou pelo aquecimento do PET amorfo a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea. A cristalização pode ser induzida por tração devido ao estiramento, podendo ocorrer também pelo aquecimento durante o estiramento, ou por recozimento subsequente. A cristalização induzida por tração, realizada acima da Tg (na faixa de 90°C, por exemplo), ocorre a uma velocidade muito alta, quando comparada à cristalização térmica efetuada na mesma temperatura <sup>(14)</sup>.

As macromoléculas de PET puro (o chamado homopolímero) constituem-se de repetições da molécula mais simples (mero) de tereftalato de etileno. Nos polímeros comerciais, 130 a 155 repetições desse mero constituem a macromolécula típica de PET. O PET homopolímero cristaliza-se com facilidade, prejudicando a transparência do polímero. Para se evitar esse problema as condições de processamento devem ser muito precisas. Por isso, o PET homopolímero não é muito usado. Prefere-se usar copolímeros de PET, os quais se cristalizam mais lentamente, facilitando as condições de transformação para se obter um produto com boa transparência. As macromoléculas dos copolímeros de PET contêm outros meros além do tereftalato de etileno. Ou seja: no homopolímero a macromolécula é constituída pela repetição de um só mero (molécula simples), como se fosse um trem constituído de vagões idênticos. Já no copolímero a macromolécula é constituída pela repetição de mais de um mero, como se fosse um trem constituído por mais de um tipo de vagão <sup>(21)</sup>.

Alguns copolímeros de PET apresentam macromoléculas formadas pela repetição de dois meros <sup>(21)</sup>:

- ciclohexanodimetanol e ácido tereftálico;
- etilenoglicol e ácido isoftálico.

Eles estão distribuídos aleatoriamente ao longo da macromolécula, dificultando a cristalização do polímero e favorecendo sua transparência. Este tipo de copolímero é especialmente adequado para moldagem por injeção sob curtos tempos de ciclo, como peças em geral, pré-formas, garrafas com paredes espessas, etc <sup>(21)</sup>.

Outro copolímero, PETG (polietileno tereftálico glicol), inclui um glicol modificado em suas macromoléculas. Ele é amorfo (não-cristalino), quimicamente resistente e altamente transparente. Seu processamento é fácil. Normalmente ele é produzido na forma de chapas ou filmes extrudados, podendo ser termoformados, serrados, furados e estampados. A moldagem por injeção-sopro e extrusão-sopro também são viáveis <sup>(21)</sup>.

A produção de garrafas e frascos ocorre por estiramento-sopro e a produção de filmes e fitas de PET se faz através de extrusão utilizando-se matrizes com fendas; o extrudado passa então por rolos que lhe confere o formato final. Já a produção de fibras é feita através da extrusão do polímero fundido, sendo obtidos filamentos muito finos através de sua passagem por matrizes especiais (*spinnerets*). Esses filamentos são estirados, torcidos, enredados e plissados para se formar a fibra <sup>(21)</sup>.

Algumas designações para o PET <sup>(21)</sup>:

- OPET: PET orientado, ou seja, que foi estirado antes do sopro da garrafa. O estiramento promove maior grau de cristalização do polímero, aumentando sua resistência mecânica e propriedades de barreira.
- APET: PET amorfo, ou seja, sem orientação e de baixa cristalinidade. É menos resistente mecanicamente e apresenta propriedades de barreira um pouco inferiores aos do OPET, muito embora sejam satisfatórias para muitas aplicações. Por sua vez, apresenta alto brilho e transparência. Uma vez que pode ser selado a quente, muitas vezes é usado para a produção de bandejas termoformadas para alimentos.
- CPET: PET cristalino, que contém aditivos como agentes de nucleação. Como o nome já diz, apresenta alto grau de cristalinidade, o nível máximo que pode atingir é de 55% e é opaco. Serve para a produção de bandejas para alimentos termicamente estáveis, inertes, leves e reaquecíveis. Pode ir do freezer ao forno sem sofrer perda de propriedades.

## 2.1.4 Aplicações

O PET é utilizado em várias aplicações como: fibras, onde apresentam excelente resistência mecânica e ao amassamento, bem como lavagem e secagem rápida; películas que são transparentes e altamente resistentes, mas devido a seu alto preço são usadas em aplicações nobres: isolamento de capacitores, películas cinematográficas e para metalização; filmes orientados biaxialmente que são empregados na fabricação de fitas magnéticas e filmes fotográficos e para raios-X, em geral, estes filmes apresentam uma resistência à tensão três vezes maior que os filmes de celofane e acetato de celulose, com dureza semelhante a destes polímeros; garrafas para bebidas carbonatadas (refrigerantes) devido à sua impermeabilidade ao gás carbônico, e frascos que são facilmente reciclados entre outras <sup>(1,21)</sup>.

### 2.1.4.1 Processos de Produção de Garrafas de PET

As garrafas de PET são fabricadas por injeção-estiramento-sopro, trata-se de um processo combinado que permite produzir embalagens em PET. Numa primeira etapa, são produzidas pré-formas por injeção. Na segunda etapa, as pré-formas são amolecidas termicamente e introduzidas no molde final. No interior deste, a pré-forma é submetida a uma estiragem por ação de uma haste, seguindo-se o sopro de ar, o arrefecimento do molde e, finalmente, a extração da embalagem. As duas etapas podem ser executadas em separado (*two step*) ou em sistema integrado (*one step*) <sup>(25)</sup>.

Na fabricação industrial de garrafas usam-se comumente três tipos de PET. O primeiro, o PET homopolímero, é polimerizado na proporção de 1:1 TPA, ou DMT, e EG. O segundo tipo, conhecido como copolímero de PET, é polimerizado com um excesso de TPA (não maior que 3%mol) ou 1,4-ciclohexanodimetanol (acima de 5%mol) e parecendo ser o material mais adequado para moldagem-sopro em alta velocidade. O terceiro tipo, PETG (polietileno tereftálico glicol), é um copoliéster obtido da polimerização do DMT com 15-34% mol de 1,4-ciclohexanodimetanol, geralmente usado em cartões de créditos <sup>(2)</sup>.

## 2.1.5 Simbologia

Para facilitar a identificação dos diferentes tipos de plásticos, foi estabelecido no Brasil pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas), na Norma NBR 13.230, um sistema de codificação de produtos plásticos, que consiste em um símbolo com três setas em



seqüência, identificando o tipo de plástico com o qual o produto foi fabricado, como ilustrado na Figura 2.1 para o PET <sup>(25,30)</sup>:



Figura 2.1 -Identificação do tipo de plástico com o qual o produto foi fabricado.

## 2.1.6 Processos Degradativos do PET

### 2.1.6.1 Considerações Iniciais

O termo degradação pode ser definido como uma série de reações químicas envolvendo também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. Outra definição, mais abrangente, é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico, tais como: migração de plastificante, quebra de fibra em compósitos durante o processamento, amarelamento de peças, etc. Porém, existem situações em que a degradação pode ser desejada, como o caso da biodegradação, mastigação da borracha, reações de acoplamento em compósitos, etc <sup>(26,37-40)</sup>. De acordo com a causa a degradação pode ser classificada como mostrado na Tabela 2.2 <sup>(37)</sup>:

Tabela 2.2 -Classificação da degradação de acordo com a causa

Causas Físicas	Causas Químicas
Mecânica	Hidrólise
Térmica	Oxidação
Fotoquímica	Ozonólise
Radiação de Alta Energia	Acidólise, etc.

A degradação quase sempre ocorre simultaneamente por mais de um processo, como a degradação termo-hidrolítica, termo-oxidativa, foto-oxidativa, etc. Esses mecanismos ocorrem durante o processamento, estocagem e/ou durante o uso prático do produto moldado. Por exemplo, durante o processamento pode haver degradação térmica, hidrolítica, mecânica e oxidativa, enquanto que durante exposição natural ocorrem foto-oxidação, termo-oxidação, hidrólise e ozonólise. Em todos os casos forma-se, na quebra das cadeias, macrorradicais que são muito reativos, dando origem a várias reações que podem levar à formação de ramificações, reticulações, redução no peso molecular ou até mesmo a despolimerização. O conhecimento da degradação sofrida pelo material torna-se então essencial uma vez que as propriedades dos polímeros são determinadas pelo arranjo físico e massas moleculares

“finais”. Dos tipos de degradação citados, a oxidação é indiscutivelmente a mais importante, e pode ser iniciada por vários meios, especialmente por altas temperaturas e por radiação ultravioleta <sup>(37)</sup>.

Como citado anteriormente, as reações de degradação podem ser desejáveis em pelo menos dois casos: obtenção de produtos plásticos biodegradáveis e durante a mastigação de borrachas. No primeiro caso a degradação é por microorganismo, podendo ser acelerada por condições ambientais como radiação ultravioleta e umidade. A quebra das cadeias durante a mastigação de borrachas é necessária para a redução da viscosidade, facilitando a incorporação de aditivos <sup>(37)</sup>.

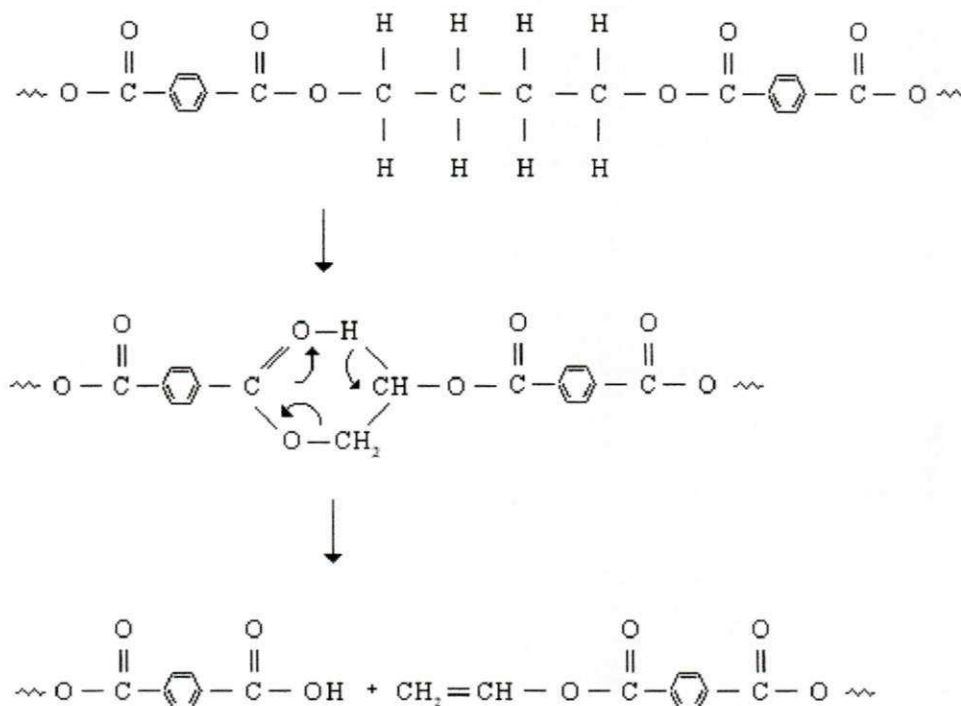
Os processos degradativos podem ser classificados como fotodegradação ou foto-oxidação, fotólise, oxidação e degradação fototérmica, degradação termo-oxidativa e termo-mecânica, ftohídrólise e hídrólise, radioativa, quebra sob tensões ambientais e a biodegradação <sup>(38-40)</sup>.

A deterioração do PET pode acontecer durante seu ciclo de vida, começando deste a produção, durante a formulação do produto, moldagem, e o uso final do produto especialmente quando todas estas etapas são acompanhadas por uma atmosfera de oxigênio e a altas temperaturas <sup>(14,41)</sup>.

### 2.1.6.2 Degradação Térmica

Todos os polímeros orgânicos são sensíveis à temperatura, sendo que esta sensibilidade varia profundamente com o tipo de estrutura química do polímero. A ruptura das ligações químicas devido puramente ao efeito da temperatura, chamada degradação térmica, ocorre em ausência de oxigênio e resulta da energia térmica adicionada ao sistema ser superior à energia das ligações intramoleculares. A temperatura de decomposição térmica de um polímero será muito influenciada pela presença de átomos de carbono e de heteroátomos na cadeia polimérica. A degradação térmica raramente ocorre durante o uso de produtos poliméricos, mas assume uma grande importância durante o processamento uma vez que inicia a termooxidação. A degradação térmica ocorre por três tipos de mecanismo: rompimento de ligações na cadeia principal (provoca diminuição da massa molecular e evolução de produtos gasosos de baixa massa molecular), reações intramoleculares (provocam ciclizações, eliminações ou reticulações - aumento da massa molecular) e despolimerizações (quebra de ligações na cadeia principal formando monômeros) que é uma reação em cadeia <sup>(14,42)</sup>.

A degradação térmica do PET ocorre principalmente durante o estágio de policondensação, devido às altas temperaturas usadas (280-300°C). Esta é a razão para os pesos moleculares do PET serem relativamente baixos. O mecanismo desta degradação é iniciado por cisão aleatória de cadeia, na ligação éster, resulta na formação de grupos terminais carboxila e éster vinílico (Esquema 2.2). A reação ocorre através de um estado de transição de seis membros. Acetaldeído, água, dióxido de carbono e grupos terminais carboxila são os principais produtos da degradação térmica <sup>(14,41-43)</sup>.



**Esquema 2.2 - Mecanismo de degradação térmica do PET**

Os principais responsáveis por este tipo de degradação são os catalisadores usados no primeiro estágio da produção do PET (estágio de transesterificação). Visando evitar a ação destes catalisadores na degradação térmica do PET, fenóis, fosfitos, fosfatos e fosfonatos são freqüentemente usados após o estágio de transesterificação <sup>(14,41)</sup>.

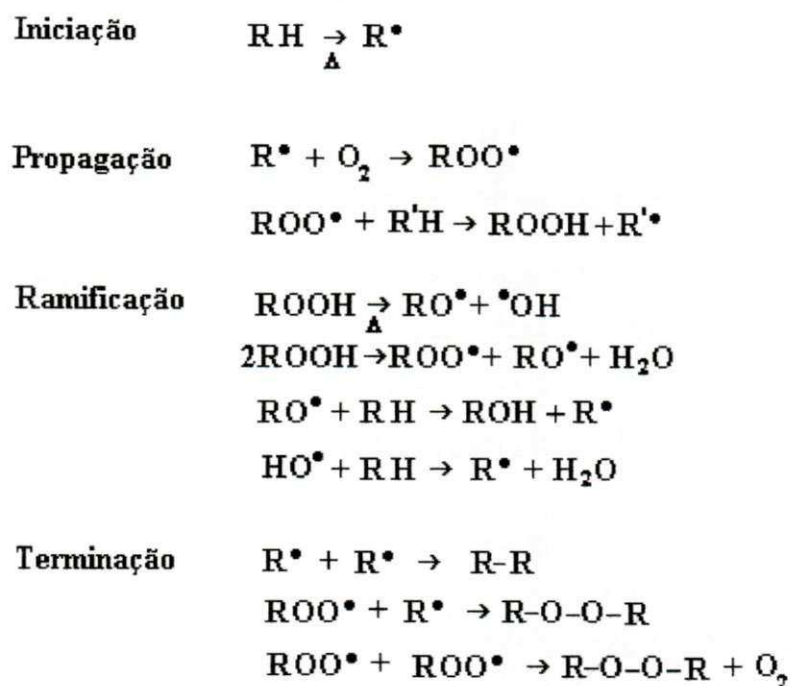
### 2.1.6.3 Degradação Mecânica

Degradação mecânica é representada por fraturas ou fissuras superficiais e mudanças químicas induzidas por esforços de cisalhamento. O esforço mecânico ocorre durante o processamento, envolvendo: mistura, moagem, mastigação, extensão, extrusão, injeção e pulverização. Pode ocorrer também durante operações de modificação da forma de um artefato

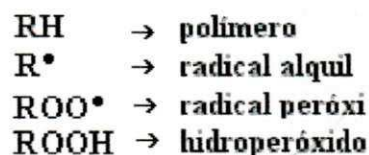
polimérico, como: corte, serragem, furação e usinagem. O esforço de cisalhamento dentro do canhão de uma extrusora, na região de compressão ou de mistura da rosca, provoca degradação mecânica do material. O efeito inicial da degradação mecânica é a geração de macrorradicais livres, então pode ocorrer a reação dos macrorradicais com  $O_2$  produzindo grupos ROOH, e iniciando o processo de auto-oxidação. Dependendo da estrutura química do polímero o esforço mecânico poderá provocar a despolimerização <sup>(42)</sup>.

#### **2.1.6.4 Degradação Termo-oxidativa**

A degradação termo-oxidativa é a degradação por oxigênio atmosférico ou outros oxidantes iniciada por processos térmicos, ocorrendo durante o uso ou, mais freqüentemente, durante o processamento do polímero. Depende da presença de grupos e ligações facilmente oxidáveis na macromolécula. A oxidação ocorre em sua maioria em reação através de radicais livres. As reações básicas do processo oxidativo estão mostradas no Esquema 2.3, compreendendo em etapas de iniciação, propagação, ramificação e terminação <sup>(37)</sup>.



Onde:



### Esquema 2.3 - Mecanismo geral da oxidação

A degradação do PET na presença de ar procede através de um mecanismo via radicais livres. A degradação termo-oxidativa ocorre principalmente durante a formulação e moldagem do produto em máquinas de injeção ou extrusão. Nestes procedimentos, existe um período de tempo crítico para o polímero ser fundido, resfriado e solidificado. Durante este período, o polímero pode ser afetado pelo ar e os resultados são, em geral, os mesmos da degradação térmica, ou seja, a diminuição do peso molecular e a formação de produtos indesejáveis. Todos estes podem afetar significativamente as propriedades do produto final (14,41).

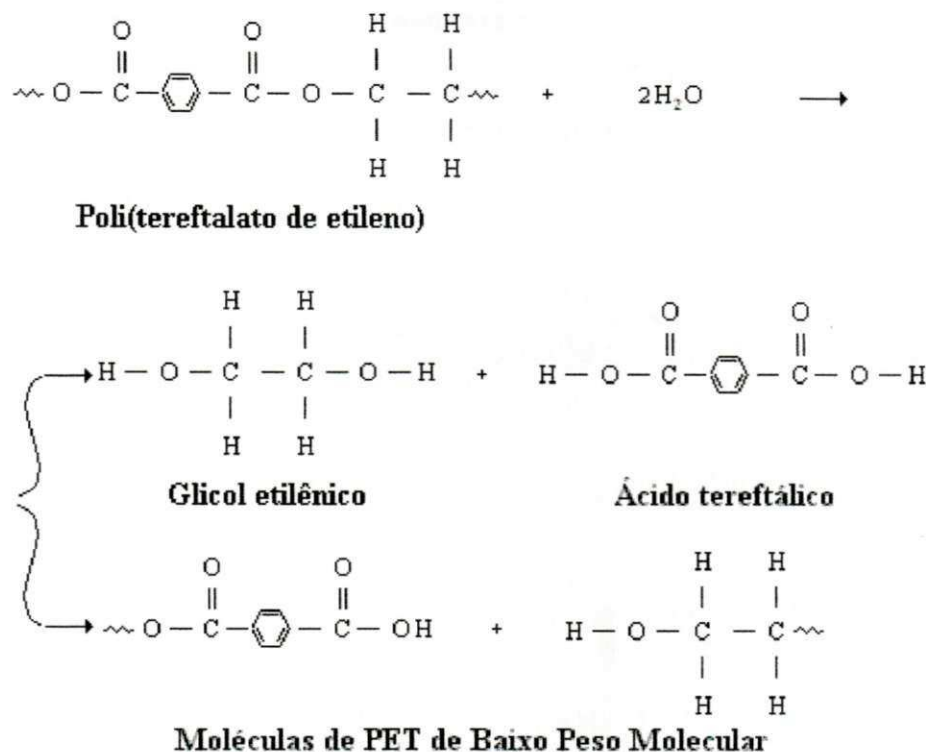
De acordo com o mecanismo de degradação termo-oxidativa via radicais livres, um macroradical livre ( $R^{\bullet}$ ) é gerado pelo calor, radiação ou tensão. Este reage rapidamente com o oxigênio, formando um radical peróxi ( $ROO^{\bullet}$ ). O radical peróxi abstrae hidrogênio de outra molécula de polímero, criando um novo macroradical e um hidroperóxido ( $ROOH$ ). Então, o hidroperóxido se decompõe em dois novos radicais livres, os quais são também iniciadores da

reação em cadeia. Esta decomposição, neste caso, é acelerada pelos mesmos íons metálicos derivados do catalisador de transesterificação. Visando evitar ou limitar esta degradação, fenóis, fosfitos, fosfatos e fosfanatos são empregados. Esses são os antioxidantes mais eficientes e eles são freqüentemente usados à aproximadamente 0,05-1% em peso <sup>(14,42)</sup>. Os grupos hidroperóxidos não somente têm um papel importante na indução da degradação térmica e foto-oxidativa do PET, mas são também importantes intermediários em tais reações <sup>(44)</sup>.

### 2.1.6.5 Degradação Hidrolítica

A hidrólise é um importante processo degradativo em polímeros comerciais, uma vez que vários destes contém grupos hidrolizáveis. A hidrólise acontece pela difusão da água absorvida pelo polímero, isto é, consiste na reação de adição de uma molécula de água a um grupo químico. A reação forma polímeros de baixo peso molecular e/ou alguns monômeros. Devido à dificuldade da solução aquosa em penetrar nas regiões cristalinas de um polímero, as regiões amorfas são afetadas mais rapidamente. Entretanto, as regiões cristalinas não são imunes ao ataque. Desta forma, a quantidade de água absorvida por um polímero semicristalino pode diminuir com o aumento da cristalinidade e densidade. A orientação axial pode aumentar a densidade, através do aumento da cristalinidade e do maior empacotamento da região amorfa. Esta ação pode reduzir a permeabilidade de absorção da água pelo polímero <sup>(26)</sup>.

O PET é um polímero sensível à hidrólise. Isto conduz à cisão de cadeia tornando-o quebradiço. É sabido que os poliésteres sofrem significativa hidrólise acima de sua temperatura de transição vítrea resultando no aumento do número de grupos terminais carboxila e redução no peso molecular. A degradação hidrolítica é um processo de cisão aleatório dos grupamentos éster das cadeias na fase amorfa, cuja velocidade depende, além da temperatura e do teor de umidade, de fatores que afetam a difusão da água como forma da amostra, morfologia e grau de cristalinidade. O mecanismo de hidrólise do PET está mostrado no Esquema 2.4. A degradação hidrolítica é autocatalítica e depende da concentração de grupos terminais carboxila inicial, a qual, em geral, controla a hidrofiliçidade do PET. Neste caso, a quantidade de etileno glicol tem uma influência significativa sob a hidrólise do PET. Visando evitar ou limitar a cisão de cadeia hidrolítica, é comum secar o PET cuidadosamente antes do processo de fusão <sup>(14,45-47)</sup>.



**Esquema 2.4 - Mecanismo de hidrólise do PET**

A cisão hidrolítica de cadeia é muito rápida e o processo mais danoso levando à considerável redução do peso molecular, e com isso deterioração das propriedades mecânicas como resistência tênsil, alongamento e ductilidade. Contudo, o PET pode sofrer também severa degradação térmica e mecânica, especialmente quando múltiplas etapas de processamento são usadas, como na reciclagem<sup>(4,14,26)</sup>.

A presença de contaminantes, tal como cola ou PVC, pode aumentar o nível de hidrólise desde que eles atuem como catalisadores deste processo<sup>(48)</sup>.

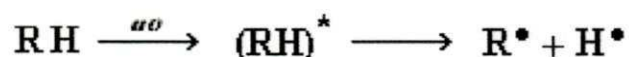
#### 2.1.6.6 Degradações Foto-oxidativa, Fotólise, Fotohidrólise

O termo fotodegradação ou foto-oxidação refere-se ao processo envolvendo a irradiação do polímero com luz ultravioleta em uma atmosfera contendo oxigênio. Há polímeros que não absorvem UV em valores superiores a ~280nm, e como a radiação solar na superfície terrestre é superior a ~290nm, o início de sua fotodegradação foi atribuída a absorção da radiação UV pelas impurezas. As impurezas (denominadas cromóforos) podem ser provenientes das condições de polimerização e processamento, bem como da presença de pigmentos e outros aditivos. Durante a exposição à radiação UV, acredita-se que a

fotodegradação se concentra nas regiões não-cristalinas. A principal razão para isto, é que o oxigênio requerido para a fotodegradação difunde-se facilmente na região amorfa, enquanto que o mesmo não penetra normalmente no interior dos cristais <sup>(38-40)</sup>.

A fotodegradação do PET é um processo complexo envolvendo reações de fotólise e foto-oxidação. O termo fotólise é reservado às reações conduzidas sob condições de radiação (UV ou visível) em que a cadeia principal do polímero é a principal responsável por processos primários de absorção da luz, e não as impurezas. A foto-hidrólise é um mecanismo muito importante para os poliésteres, onde a luz UV pode também catalisar reações de desesterificação <sup>(38-40)</sup>.

A diferença fundamental entre os processos de termo e foto-oxidação está na etapa de iniciação (Esquema 2.5). As etapas seguintes de oxidação são as mesmas da termo-oxidação (Esquema 2.3) e provocam no polímero uma grande deterioração nas propriedades físicas e na aparência superficial <sup>(37)</sup>.



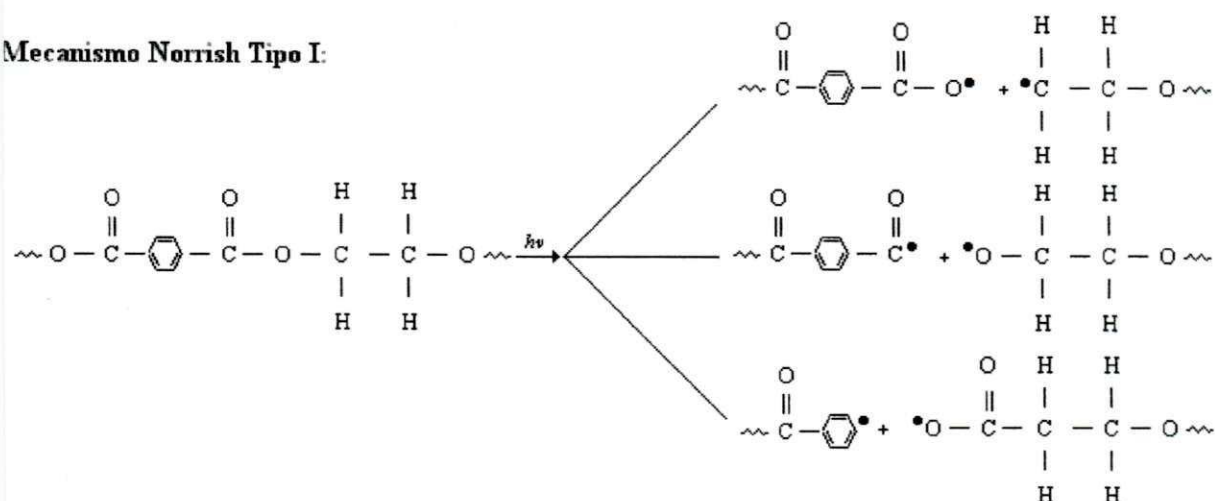
**Esquema 2.5 - Representação esquemática da etapa de iniciação da foto-oxidação.**

Em uso, peças de PET podem sofrer reações químicas sob irradiação com luz ultravioleta (UV), porque ele possui grupos cromóforos capazes de absorver esta radiação. Na faixa da luz UV, existe suficiente energia para quebrar ligações químicas e, portanto, para reduzir o peso molecular do PET pela cisão da cadeia. Esta fotoreação (Esquema 2.6) é geralmente induzida quando o PET é exposto ao ar livre. A degradação do polímero depende da duração da exposição, intensidade dos comprimentos de onda e de fatores adicionais, tais como temperatura, presença de água, presença de componentes atmosféricos como, por exemplo, ozônio, óxidos e hidrocarbonetos. A velocidade de degradação é também fortemente influenciada pela localização geográfica <sup>(14,46)</sup>.

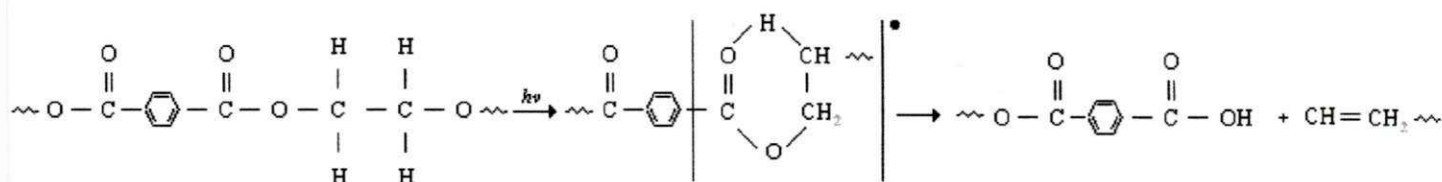
Os principais produtos da fotodegradação do PET são: monóxido de carbono, dióxido de carbono e ácidos carboxílicos (Esquemas 2.7 e 2.8) <sup>(30)</sup>.



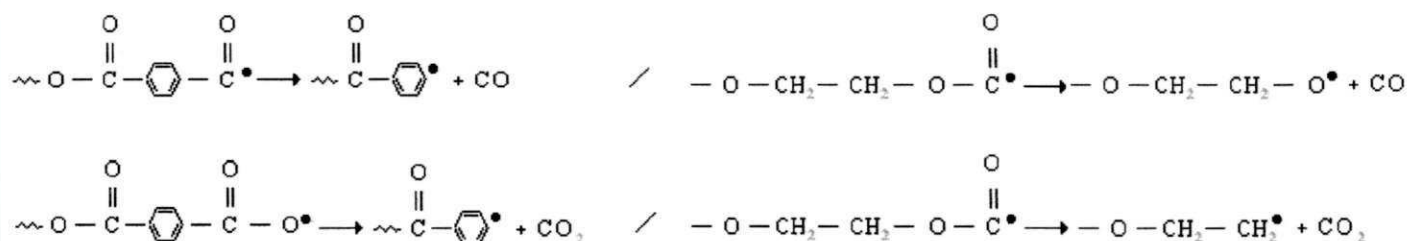
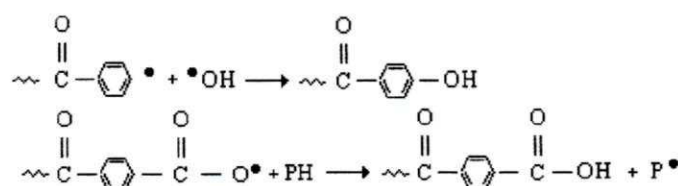
## Mecanismo Norrish Tipo I:



## Cisagem Norrish Tipo II:



Esquema 2.6 - Mecanismo de cisão de cadeias durante a fotodegradação do PET

Esquema 2.7 - Produção de CO e CO<sub>2</sub> durante a fotodegradação do PET

Esquema 2.8 - Formação de grupos terminais hidroxila e carboxila durante a fotodegradação do PET

Com a exposição do PET, não-estabilizado, à luz solar, o material perde as suas propriedades químicas e mecânicas, por causa da cisão das ligações carbono-oxigênio em torno do grupo éster da cadeia principal do polímero. Os radicais formados neste processo

podem abstrair átomos de hidrogênio da cadeia do polímero e propagar adicional degradação por um mecanismo via radicais livres <sup>(14)</sup>.

### 2.1.7 Estabilização de Polímeros

A estabilização de um material polimérico, fornecendo proteção contra os agentes potencialmente nocivos à sua estrutura molecular, tem como objetivo a manutenção das características previstas para o seu adequado desempenho. Assegura-se desta forma uma vida útil ao material polimérico, de acordo com os requisitos de suas várias aplicações <sup>(30)</sup>.

O cumprimento da finalidade da estabilização de um polímero é conseguido pela prevenção e/ou controle dos processos responsáveis pela degradação, que pode ocorrer durante a síntese, composição, processamento ou uso final do polímero <sup>(30)</sup>.

É freqüente a distinção entre a estabilização preventiva e a estabilização por aditivação <sup>(30)</sup>.

#### 2.1.7.1 Estabilização Preventiva de Polímeros

As medidas preventivas iniciais devem resultar na produção de um polímero mais estável, envolvendo desde a escolha de monômero(s) de alta pureza para a síntese, até a utilização de processos especiais de polimerização, onde são minimizados os resíduos e as impurezas no interior do polímero <sup>(30)</sup>.

Outro método de estabilização interna pode ser obtido pela copolimerização com alguns comonômeros auxiliares, em geral de alta estabilidade. Este é o caso do aproveitamento dos monômeros acrílicos na geração de vários polímeros, inclusive como agente de interligação (ou agente de cura) para resinas de poliéster insaturado <sup>(30)</sup>.

#### 2.1.7.2 Estabilização por Estabilizantes Embutidos nas Cadeias Poliméricas

Mais recentemente tem sido estudada a estabilização pelo emprego de estabilizantes embutidos, que são estabilizantes reativos capazes de se fixar nas cadeias do polímero através de ligações químicas primárias. Os grupos laterais destes estabilizantes embutidos podem, por exemplo, atuar como antioxidantes <sup>(30)</sup>.

Este método apresenta aspectos tanto da estabilização preventiva como da estabilização por aditivação para alguns autores. Para outros a estabilização com estabilizantes embutidos, cuja utilização tem mostrado sucesso nos casos onde alta

compatibilidade, baixa volatilidade e forte estabilização são requisitos necessários, já pode ser considerada como uma forma de estabilização por aditivação, além da estabilização por aditivação convencional (estabilização externa)<sup>(30)</sup>.

### 2.1.7.3 Estabilização por Aditivação

Apesar da eficiência dos métodos preventivos de estabilização, o modo mais usual pelo qual tenta-se garantir a estabilidade dos vários sistemas poliméricos, quando sujeitos aos diferentes agentes degradantes, é a estabilização por aditivação convencional ou estabilização externa. Esta consiste da incorporação aos sistemas poliméricos de substâncias que atuam como estabilizantes (que podem ser auxiliados por outros aditivos que atuam em funções complementares)<sup>(30)</sup>.

Dependendo de suas estruturas químicas e de suas condições de aplicação, os aditivos estabilizantes podem atuar de várias formas. De acordo com os seus mecanismos de atuação, os estabilizantes estão divididos em<sup>(37)</sup>:

- Antioxidantes: inibem ou reduzem a velocidade de degradação oxidativa durante o uso ou no processamento.
- Estabilizantes térmicos: inibem ou retardam a degradação de polímeros halogenados termicamente sensíveis, particularmente o PVC.
- Desativadores de metais. desativam metais presentes como impurezas que atuam cataliticamente na degradação.
- Estabilizantes de ultravioleta: inibem ou retardam a degradação resultante desta radiação, a mais prejudicial para os polímeros.
- Preservativos: evitam degradações por microorganismos. São os fungicidas e bactericidas.

Os estabilizantes devem ser incolor e contribuir pouco para a descoloração do substrato; também devem ser em pó de fluidez fácil com ponto de fusão até 250°C, com estabilidade térmica e hidrolítica; devem resistir à extração por água ou outros solventes, solúveis no monômero ou solvente quando usados na polimerização para melhor dispersão;

devem ser compatíveis com os polímeros, apresentando pouca tendência à migração, baixa volatilidade<sup>(30,37)</sup>.

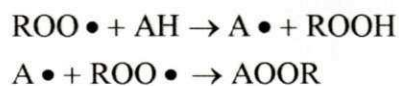
### 2.1.7.3.1 Antioxidantes

Os antioxidantes podem ser divididos em 2 grupos principais:

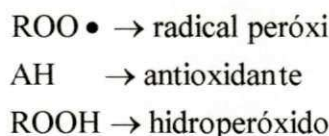
- antioxidantes primários, ou bloqueadores de cadeia:

São os que interrompem o ciclo de propagação, reagindo com os radicais R• e ROO•, introduzindo daí novas reações de terminação. Os principais tipos são as aminas e os fenóis, que possuem átomos de hidrogênio mais reativos com os radicais peróxi ou alcoxi do que os átomos de hidrogênio da cadeia do polímero<sup>(30,37)</sup>.

Os antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição (ou combinação), por transferência de elétrons ou, mais freqüentemente, por transferência de hidrogênio. Assim, são classificados, respectivamente, em aprisionadores de radicais livres, doadores de elétrons ou doadores de hidrogênio<sup>(30,37)</sup>. De um modo geral, um antioxidante primário atua conforme o Esquema 2.9:



Onde :

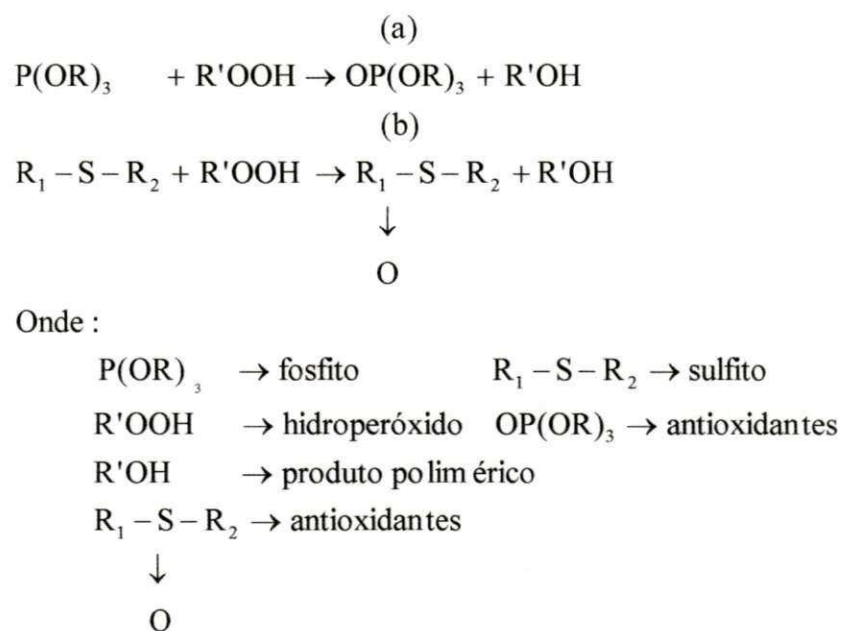


#### Esquema 2.9 - Atuação dos antioxidantes primários.

O radical livre formado quando o antioxidante cede seu hidrogênio (A•) é um radical livre estável e tem pouca tendência de reagir com o oxigênio ou retirar hidrogênio do polímero, não induzindo, portanto, novas reações oxidativas em cadeia<sup>(37)</sup>.

- antioxidantes secundários:

São os que decompõem os hidroperóxidos, um dos principais iniciantes da oxidação em produtos estáveis. Nos processos oxidativos, a atuação dos antioxidantes secundários é bastante importante, uma vez que os antioxidantes primários formam hidroperóxidos (ROOH) que são instáveis e reiniciam as reações. Os sulfitos e os fosfitos são os principais tipos de antioxidantes secundários. O Esquema 2.10 mostra as reações genéricas de decomposição de hidroperóxidos. O produto polimérico (R'OH) não inicia outras reações oxidativas. Os produtos dessas reações também são antioxidantes secundários e desativam outras moléculas de hidroperóxidos<sup>(30,37)</sup>.



**Esquema 2.10 - Reações genéricas de decomposição de hidroperóxidos.**

A aplicação conjunta de antioxidantes primários e secundários tem efeitos sinérgicos, pois os primários neutralizam os radicais peróxi ou convertem-se em hidroperóxidos, reduzindo a velocidade de propagação, enquanto secundários decompõem os ROOH em álcoois estáveis, inibindo as reações em cadeia<sup>(37)</sup>.

### 2.1.8 Reciclagem

Apesar de sua recente história, a indústria do plástico é um dos setores da economia que mais se desenvolveu nos últimos anos. E no Brasil a produção desse material apresenta

números bastante expressivos devido à sua capacidade de ser moldado, suas propriedades como leveza, razoável resistência mecânica e mobilidade a baixa temperatura aliados ao preço baixo. O plástico tem sido utilizado na produção de uma grande variedade de artigos de formas diversas. A indústria de embalagens plásticas situou-se entre as de maior crescimento no Brasil nos últimos anos, segundo a Associação Brasileira de Embalagens Flexíveis<sup>(2,25,49)</sup>.

Todos os produtos plásticos possuem um tempo de vida intrínseco bem determinado, o que significa que depois de certo tempo estes produtos se tornarão parte dos resíduos sólidos, com conseqüências ambientais imprevisíveis. A destinação final dos resíduos sólidos, principalmente plásticos, representa uma das grandes preocupações da sociedade atual: o desenvolvimento tecnológico crescente gera refugos em grande quantidade, prejudicando o meio ambiente e a população. A reciclagem tem sido uma promissora rota para desviar esses rejeitos dos lixões ou aterros sanitários e reduzir custos de produção, substituindo matéria-prima virgem<sup>(25,26)</sup>.

Os resíduos podem ser classificados, quanto à origem, em industriais e urbanos. Os rejeitos plásticos industriais provêm principalmente de refugos de indústrias de transformação, como peças fora de especificação técnica, aparas e rebarbas do processo. O material já selecionado e conhecido é geralmente reaproveitado na própria indústria ou vendido a terceiros<sup>(2,25)</sup>.

Já os resíduos plásticos urbanos são gerados por consumidores. Nos últimos tempos, o destino principal desses resíduos tem sido os vazadouros, localizados na periferia das cidades. Sem maior preocupação técnica, tal prática ocasiona um desperdício irracional desses materiais<sup>(2,25)</sup>.

Os plásticos se degradam muito lentamente no meio ambiente. São bastante resistentes a radiações, calor, ar, água, causando apenas poluição visual. Eles representam cerca de 6 a 7% em peso e 16% em volume nos resíduos sólidos urbanos<sup>(2,25)</sup>.

A partir de um conceito amplo, a reciclagem ou recuperação de plásticos pode ser entendida como a reutilização de um artefato plástico para reaver, de modo econômico, o valor do material descartado<sup>(2,25)</sup>.

#### **2.1.8.1 Reciclagem do PET**

A resina PET é 100% reciclável e a partir das embalagens produzidas com este material, diversos artigos podem ser fabricados:

- cordas;
- cerdas para vassouras e escovas;
- resinas insaturadas;
- embalagens para não-alimentícios;
- embalagens para alimentícios (tecnologia multi-camada);
- não tecidos;
- peças injetadas para indústria automobilística;
- peças injetadas para utensílios domésticos;
- fibra poliéster para enchimento de estofados, pelúcias e outros;
- fibra poliéster para a indústria têxtil.

Alguns dos produtos acima listados estão no mercado há anos e há enorme movimentação econômica, geração de empregos e renda, além de mais arrecadação de impostos, tudo proporcionado por uma indústria que surgiu graças à existência das embalagens de PET, sem qualquer incentivo governamental, sem qualquer obrigatoriedade, apenas seguindo as leis do mercado, que busca alternativas economicamente viáveis <sup>(25,49)</sup>.

Nos últimos anos, grande esforço tem sido direcionado para a reciclagem de PET pós-consumo, tanto por questões de proteção ambiental, como por razões econômicas. Métodos alternativos de reciclagem de PET pós-consumo incluem a reciclagem mecânica e a reciclagem química. A reciclagem mecânica do PET consiste de coleta, separação, lavagem, trituração e secagem dos flocos de PET conforme mostrado na Figura 2.2. Os produtos feitos com estes reciclados geralmente não encontram altos padrões de qualidade, pois o PET reciclado mecanicamente é submetido a vários processos degradativos, o que leva a uma significativa redução no peso molecular e conseqüentemente nas propriedades mecânicas e químicas do mesmo <sup>(14)</sup>.

Vários fatores podem influenciar a degradação do PET reciclado mecanicamente. Entre eles, as etapas de lavagem e secagem dos flocos e a exposição anterior das garrafas as intempéries. Quando as garrafas de PET são expostas a luz do sol, perdem gradualmente suas propriedades físicas e químicas, originando um material frágil e quebradiço. Esta deterioração é atribuída à reações fotoquímicas iniciadas pela absorção de radiação ultravioleta. O tempo de exposição e o meio no qual estão as garrafas determinam a magnitude da degradação. O contato com o solo úmido, também, causa o aumento da intensidade de degradação em virtude da migração de íons metálicos para o polímero. Estes íons são capazes de catalisar a

decomposição induzida pela luz. Além disso, embora o PET seja completamente seco antes das etapas de processamento, visando evitar ou limitar a degradação hidrolítica, ele pode sofrer também severa degradação térmica e mecânica, devido as múltiplas etapas de processamento usadas na reciclagem <sup>(14)</sup>.

Para obter um PET reciclado com propriedades comparáveis a do PET virgem é necessário limitar consideravelmente, ou mesmo impedir a redução do peso molecular deste polímero durante rotinas de processamento. Uma maneira de obter amostras de PET reprocessados com elevado peso molecular é fazer o uso dos extensores de cadeia.

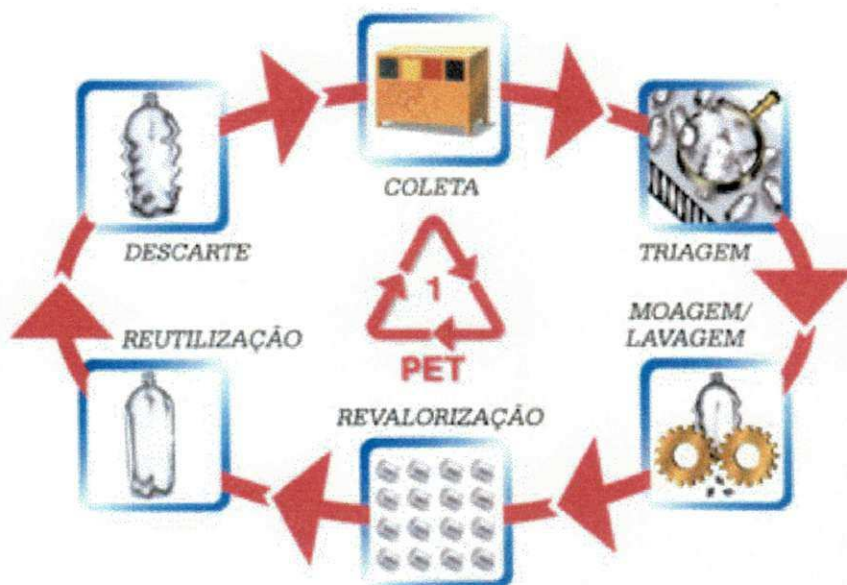


Figura 2.2 - Ciclo de reciclagem da garrafa de PET

## 2.2 EXTENSORES DE CADEIA

Os extensores de cadeia são compostos químicos de baixo peso molecular que podem reagir com os grupos terminais das macromoléculas, como grupos terminais carboxílicos ou grupos terminais hidroxílicos ou ambos <sup>(9)</sup> ligando-os e permitindo o aumento do peso molecular. Esses compostos são conhecidos há algum tempo, porém só recentemente têm sido citados como úteis para extensão de cadeia de poliésteres.

Os extensores de cadeia devem ser compostos: bifuncionais, não-voláteis na temperatura de processamento, capazes de reagir com pelo menos um dos grupos terminais dos polímeros, de preferência, capazes de promover reações de adição sem produção de resíduos. São compostos extensores de cadeia para o PET diisocianatos, diepóxidos,



dianidridos, bis-oxazolinas, carbodiimidas, bis-tiazolinas, bis-imidazolinas, bis-acilaziridinas, bis(N-acil-lactamas) e alguns compostos organofosforados<sup>(9,34)</sup>.

No caso do PET, os extensores de cadeia são representados principalmente por poliadição entre os grupos terminais do PET (grupos carboxílicos e hidroxílicos) e o reagente, no qual deverá ter pelo menos dois pontos reativos. A poliadição pode ocorrer no estado sólido (SSPA) e na fusão (processamento reativo). Ambas operações têm suas próprias vantagens e inconveniências relacionadas com o controle da reação ou pela complexidade do sistema. Em particular, SSPA é lenta e requer equipamentos especiais para operações em larga escala. Ao contrário, o processamento reativo é mais rápido e pode ser facilmente aplicado durante o processamento normal do fundido. Neste caso, o principal problema é para controlar a reação de extensão de cadeia otimizando os parâmetros de trabalho. Estes são, em particular, a concentração do extensor de cadeia, o tempo de residência do polímero na extrusora e as temperaturas de trabalho<sup>(50,51)</sup>.

Dependendo da estrutura dos extensores de cadeia usados, a reação de adição pode ser acompanhada por ramificações ou até mesmo ligações cruzadas, conduzindo, assim, para um polímero com um alto peso molecular e propriedades significativamente diferentes<sup>(52)</sup>.

### 2.2.1 Fosfitos Orgânicos

Uma classe interessante de extensores de cadeia compreende os fosfitos orgânicos, que são substâncias altamente reativas. Os fosfitos são ésteres do ácido fosfórico e fosforoso em que a reatividade química é atribuída à presença de um par de elétrons não-compartilhado disponível no átomo do fósforo que, além disso, tem à disponibilidade de orbitais 3d vazios. O átomo de fósforo pode sofrer expansão de valência (a camada de valência aumenta de 8 para 10 elétrons). Pode apresentar bifilicidade e agir como um nucleófilo ou como um eletrófilo. Esses fosfitos possuem um campo de atuação muito extenso; servem como intermediários na síntese de diversos compostos organo-fosforados, como antioxidantes e desativadores de peróxidos e podem atuar também durante a síntese ou processamento de polímeros como agentes anti-espumantes e estabilizantes, evitando a queda da viscosidade intrínseca e o descoloramento causado pela ação da luz ultravioleta e do calor. Além destas aplicações, os fosfitos orgânicos podem ser empregados também na extensão de cadeia dos poliésteres, através da reação com os grupamentos carboxila e hidroxila. O mecanismo de extensão de cadeia não é ainda bem explicado<sup>(14,20,52,53)</sup>. Embora Aharoni e co-autores<sup>(15,16)</sup>

considere que somente ligações éster são formadas por reações entre os grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos catalisados por fosfitos, Jacques e colaboradores<sup>(8,17,52,54)</sup> sugerem a formação de ligações polímero - fósforo.

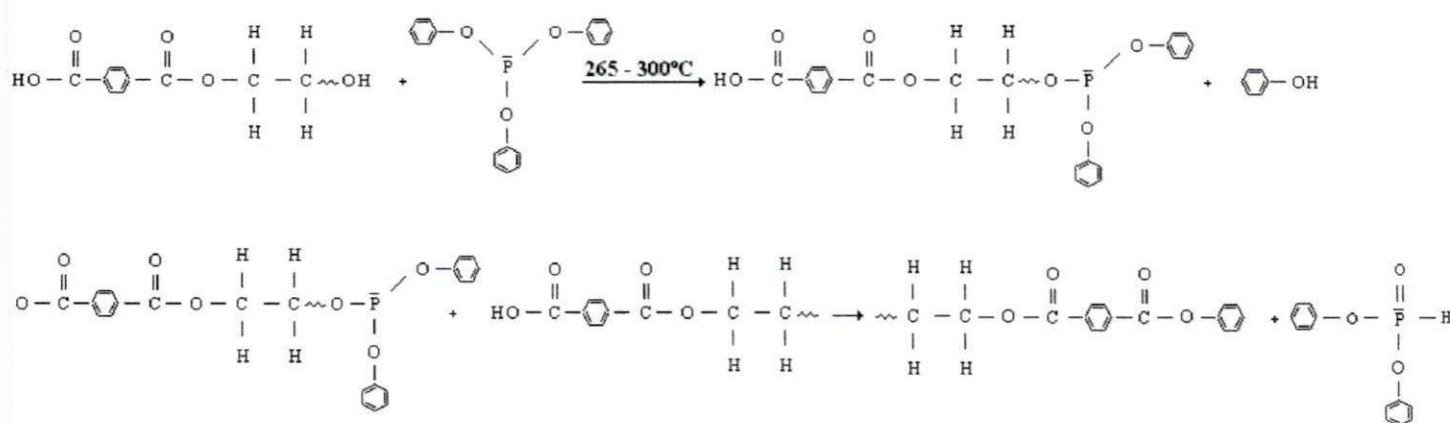
### 2.2.2 Extensão de Cadeia do PET

É sabido que o PET completamente seco sofre uma significativa redução no peso molecular durante rotinas de processamento. Isso é refletido na queda da viscosidade intrínseca do polímero, medida antes e depois do processamento. A diminuição no peso molecular é observada mesmo quando pequenas quantidades de agentes desidratantes, tal como as carbodiimidas, estão presente. Isto foi, portanto, muito interessante para descobrir que a extrusão do PET com pequenas amostras de TPP aumenta seu peso molecular substancialmente, isto é, ocorre uma reação de extensão de cadeia entre o PET e o TPP<sup>(20)</sup>.

Alguns estudos sobre a extensão de cadeia de PET na presença de TPP foram realizados<sup>(14-20)</sup>. Aharoni et al.<sup>(15, 16)</sup> foram os primeiros pesquisadores que estudaram as reações do PET com TPP. Eles afirmam que, muito provavelmente, o processo principal para a extensão de cadeia do PET na presença do TPP acontece em duas etapas, embora não se observe claramente a reação de extensão de cadeia (Esquema 2.11). Na primeira etapa, o TPP reage rapidamente com os grupos terminais hidroxila por deslocamento de um grupo fenox do TPP, resultando no rápido consumo dos grupos hidroxila. Na segunda etapa, uma reação lenta acontece entre fosfito de alquildifenila e grupos terminais das cadeias carboxílicas, formado da ligação éster entre os grupos alquila e carboxila, e produzindo fosfito de difenila (DPP), como uma reação de subproduto. A formação do éster resulta na extensão das cadeias do PET.

Neste estudo realizado por Aharoni et al.<sup>(15,16)</sup>, o processamento reativo do PET foi realizado em uma extrusora mono rosca de L/D 24. Diferentes tempos de residência e temperaturas de 265°C, 285°C e 305°C foram empregadas. O TPP, na faixa de 0,5-2,5% em peso foi adicionado ao PET previamente seco e misturado a frio em um recipiente hermeticamente fechado. Depois desta etapa o sistema PET/TPP foi introduzido na extrusora e os filamentos obtidos resfriados em água. Os resultados mostram que a viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) do PET aumentou em função do teor de TPP empregado. Os maiores valores de  $[\eta]$  foram obtidos quando o TPP foi adicionado diretamente ao PET fundido. O efeito da temperatura, aumentando em 20°C à uma concentração constante de 1,5% de TPP, também foi avaliado. A 265°C, a  $[\eta]$  do polímero aumentou linearmente com o tempo de residência.

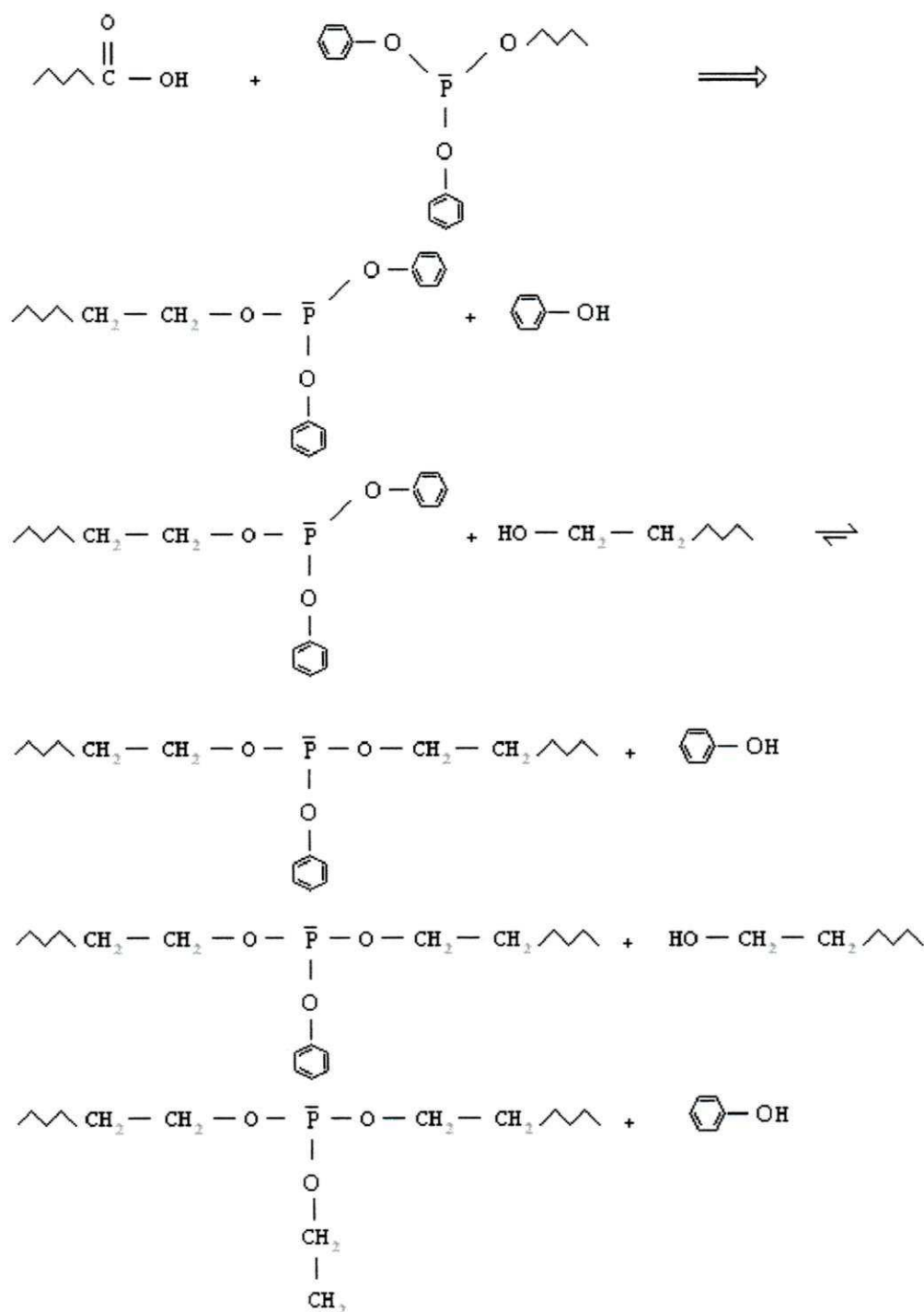
Quando a temperatura aumentou para 285 ou 305°C, a  $[\eta]$  aumentou até um certo tempo de residência. Quando o tempo de residência na extrusora tornou-se muito longo, a velocidade de degradação tornou-se mais rápida do que a velocidade de extensão de cadeia e o peso molecular do polímero diminuiu. Quanto maior a temperatura, menor o tempo de residência na qual a degradação predomina. Por comparação, a viscosidade do PET processado na ausência de TPP é também mostrada nesse estudo. A viscosidade caiu gradualmente com o aumento do tempo de residência na extrusora, o qual é um comportamento típico durante o processamento de PET puro.



**Esquema 2.11 - Reação de extensão de cadeia do PET na presença de TPP segundo Aharoni**

Jaques et al. <sup>(17)</sup> realizaram uma investigação com moléculas modelo para elucidar a reação de extensão de cadeia do PET com TPP. Através de reações entre compostos modelos realizadas em altas temperaturas eles puderam simular o comportamento das hidroxilas e carboxilas das cadeias terminais dos poliésteres na presença do fosfito de trifênila.

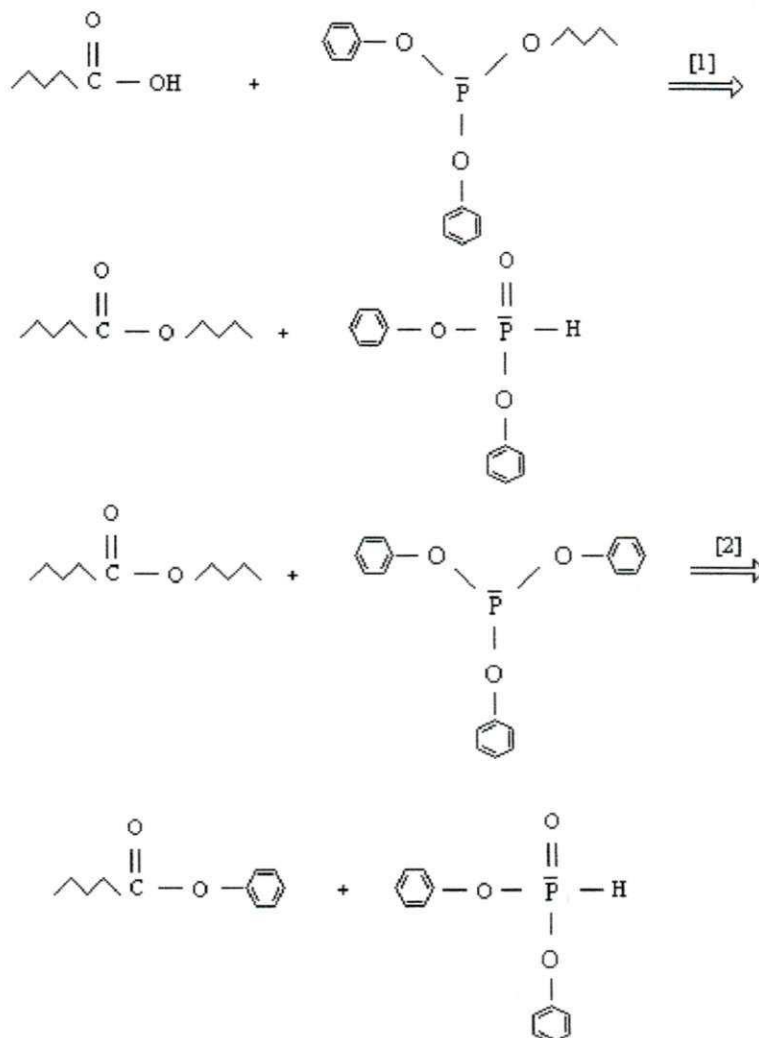
Através desses estudos <sup>(17,52)</sup> um esquema para as reações ocorrendo entre PET e TPP também foi proposto (Esquema 2.12). A reação entre TPP e álcool conduz a substituições fenox/alquil no fosfito. A eliminação do fenol na abertura do sistema é considerada como força dirigida dessa reação. Após essa troca com o grupo terminal hidroxila do poliéster, o fosfito é ligado a cadeia principal. Neste trabalho se confirmou a ocorrência de multisubstituições entre álcool e fosfito. Nessas reações múltiplas o átomo de fósforo torna-se um ponto de ligação entre diferentes cadeias poliméricas. Assim, de acordo com esses autores, um aumento no peso molecular e finalmente um ponto de ramificação pode ocorrer.



**Esquema 2.12 - Reações propostas para extensão de cadeia entre TPP e grupos terminais hidroxila do PET**

Se um grupo terminal carboxila reage com um grupo fenox do TPP, o fenil éster é criado no final da cadeia (Esquema 2.13 [2]). Por outro lado, se a reação de troca de cadeia ocorrer em um lado previamente substituído, ele cria uma nova ligação éster como uma

ligação entre duas moléculas (Esquema 2.13 [1]). Em comparação com os fosfitos de triarila, os fosfitos de trialquila são mais reativos em relação à carboxila, principalmente em temperaturas elevadas<sup>(17)</sup>.



**Esquema 2.13 - Reações propostas para extensão de cadeia entre TPP e grupos terminais carboxila do PET.**

Jacques et al.<sup>(8,52,54)</sup> fizeram, também, outros estudos. Os experimentos conduzidos com diferentes *grades* de PET mostram que variáveis tais como a concentração total dos grupos terminais e as razões entre os grupos terminais hidroxila/carboxila controla não somente o número, mas também a natureza das reações ocorridas. A presença de significativas quantidades de cadeias terminais hidroxilas no poliéster é necessária para favorecer a criação de novas ligações éster. Por outro lado, há também o alto valor das razões dos grupos terminais hidroxila/carboxila que promovem a formação de ligações fósforo-

polímero. Assim, a presença de ambos tipos de cadeias terminais parece necessária para levar grande vantagem no efeito positivo do TPP no processo de esterificação.

Amostras de PET com diferentes teores de grupos terminais foram processadas, na presença de 2 e 5% de TPP, em um misturador Brabender a 30 rpm e 275-280°C durante 35 minutos sob atmosfera de nitrogênio. Neste estudo, Jacques et al. <sup>(54)</sup> usaram 2% de TPP em amostras de PET com diferentes razões entre os grupos terminais hidroxila e carboxila, e observaram que a amostra que representou maiores valores de torque foi aquela em que a concentração de hidroxila ([OH]) era quase o dobro da concentração de carboxila ([COOH]). Na amostra em que  $[OH] \cong 5[COOH]$ , o aumento de torque também ocorreu, porém em um nível inferior. Na amostra com  $[OH] \cong [COOH]$  praticamente não houve aumento de torque. Foi observado por espectrometria de emissão de plasma ótico que o fósforo (P) é incorporado à cadeia, levando à ligação P-polímero, mais reativas que as ligações do tipo éster que são formadas simultaneamente.

A adição de 2 e 5% de TPP ao PET provocou a elevação do torque, sendo o aumento mais rápido quando maior concentração de fosfito empregada. As medidas de  $[\eta]$  comprovam que o aumento do torque, observado durante o processamento, está relacionado com o aumento do peso molecular <sup>(54)</sup>.

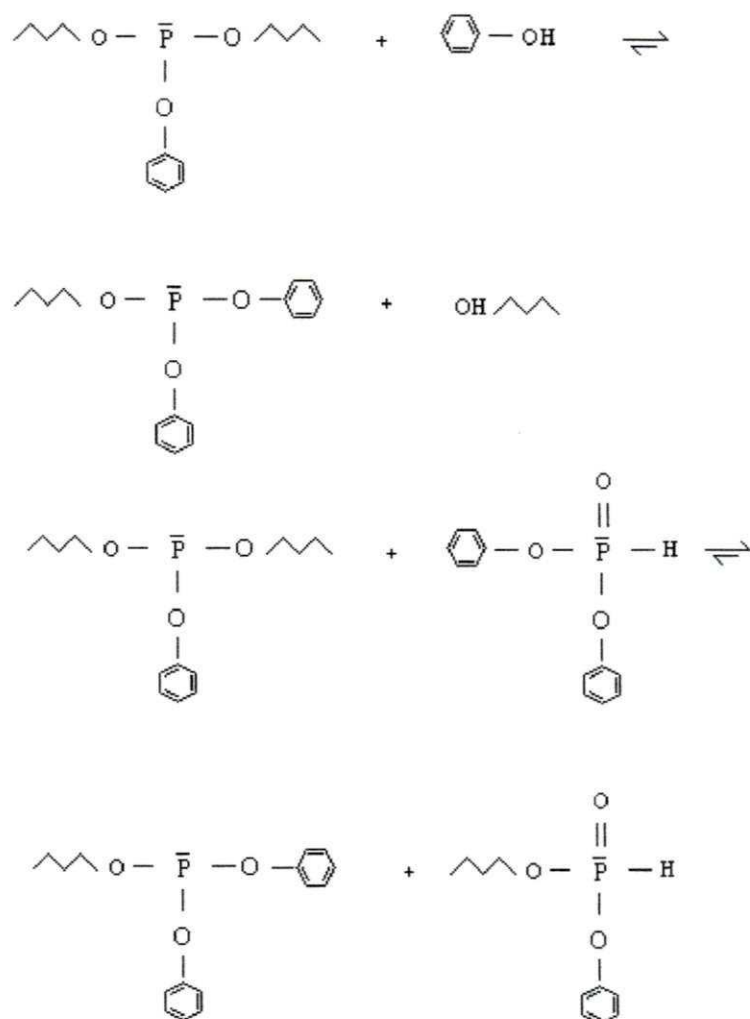
Nos estudos realizados por Jacques et al. <sup>(8,54)</sup>, os valores de torque medidos durante o processamento do PET e os correspondentes valores de viscosidade intrínseca confirmam a ocorrência de extensão de cadeia. Além disso, investigações cromatográficas detalhadas também confirmam o aumento do peso molecular. Os autores reportam também que além da criação da ligação éster, a formação de outra ligação, incluindo átomos de fósforo foi verificado por cromatografia e análise elementar de fósforo. Foi observado que quando estas amostras são solubilizadas em fenol/tetracloroetano (60/40) à quente (115 e 70°C) não ocorre variação do peso molecular do PET sem TPP, enquanto que para as amostras de PET contendo TPP o peso molecular diminuiu gradativamente com o aumento do tempo de solubilização, indicando que as ligações P-polímero, mais reativas, são rompidas durante o tratamento. A fácil quebra dessas ligações por moléculas de água, por subprodutos de reação de composto de fósforo e por solventes fenólicos a alta temperatura explica a instabilidade observada para o produto após processamento sob condições específicas de envelhecimento.

A fraqueza das ligações contendo fósforo requer grande cuidado com respeito a qualquer tratamento prévio para análise. Uma diminuição de peso molecular realmente é observada quando os poliésteres modificados são aquecidos na presença de subprodutos do

fósfito, solvente fenólico ou água. Análises elementares mostraram que esta degradação é obtida, juntamente com uma importante redução do conteúdo de fósforo. Troca de reações entre estas novas ligações e água, fenol ou m-cresol são admitidas para ruptura das ligações de fósforo na cadeia e para redução do peso molecular <sup>(54)</sup>.

Nascimento & Dias <sup>(20)</sup> estudaram a extensão de cadeia de PET pós-consumo na presença de diferentes tipos de fosfitos orgânicos (trialkilfosfito, dialquilfosfito, diarilfosfito e dialquilfosfito). Os resultados obtidos pelos autores, realizados em câmara de mistura (Rheomix 900) do Reômetro de Torque Haake, o qual operou com rotores do tipo roller a 260°C e a 60 rpm, mostram que adição de TPP ao PET pós-consumo induziu a aumento consideráveis no peso molecular desse polímero, confirmando a ocorrência de reação de extensão de cadeia. Mostraram também que o TPP é mais eficiente que os demais fosfitos estudados e que ambos difosfitos e trifosfitos provocam degradação no poliéster.

O último estudo reportado na literatura tratando da extensão de cadeia do PET com TPP foi realizado por Silva <sup>(14)</sup>. Neste estudo o PET virgem foi processado no Rheomix 600 na presença de diferentes teores de TPP a 260°C e 60 rpm. Silva mostrou através do estudo de análises cromatográficas que a presença de subprodutos de fosfitos no polímero, combinado com longo período de armazenamento, causou uma diminuição do peso molecular do polímero. Com condições similares, nenhuma degradação das ligações éster foi observada para os polímeros puros (processados na ausência de TPP). A presença de ligações contendo átomos de fósforo nos sistemas poliéster/TPP pode explicar os baixos valores de peso molecular apresentados pelas amostras de PET processadas na presença do fosfito. De acordo com a literatura <sup>(54)</sup> tais ligações oferecem uma estabilidade intrinsecamente boa durante o procedimento cromatográfico e elas contribuem para o aumento do peso molecular observado sob os polímeros após a adição do TPP. Contudo, de acordo com Silva <sup>(14)</sup> a presença de subprodutos de TPP e uma ativação pela exposição às condições ambientais durante pelo menos um ano, levou as cisões das cadeias. A criação de ligações fósforo entre cadeias de poliéster é resultante das substituições sucessivas entre grupos fenox do fosfito e diferentes extremidades de cadeias hidroxila. Além do mais, algum fenol ou fosfato surge a partir da reação do TPP e é mantido no polímero. Eles podem sofrer substituições subsequentes similares com os átomos de fósforo ligando as cadeias de poliéster, causando assim as cisões de cadeia e diminuição do peso molecular (Esquema 2.14).



**Esquema 2.14 - Deslocamento do equilíbrio causado pela presença de subprodutos de fosfito, resultando nas substituições das ligações fósforo e subsequente diminuição do peso molecular.**

De acordo com estes estudos, fica evidenciado que há formação de novas ligações entre cadeias de poliéster. Ocorridas através da reação com TPP, estas novas ligações devem incluir átomos de fósforo e apresentar uma estabilidade reduzida. Segundo Jacques et al. <sup>(54)</sup> suas cisões ocorrem: após aquecimento do polímero na presença de água, solventes fenólicos ou subprodutos de fosfitos e quando o polímero contendo os subprodutos de TPP é armazenado durante um longo período de tempo. Tais observações estão em oposição com os resultados de Aharoni et al. <sup>(15)</sup>, eles afirmam que a adição de TPP ao PET durante o processamento não leva a incorporação de fósforo dentro da cadeia polimérica.



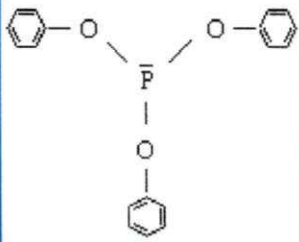
## CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 MATERIAIS

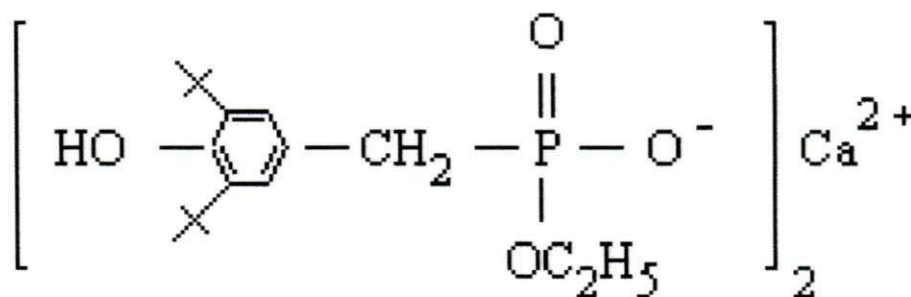
#### 3.1.1 Reagentes e Solventes

Os principais reagentes e solventes utilizados no desenvolvimento desta dissertação foram:

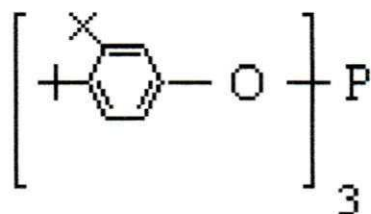
- **Fosfito de Trifenila (TPP)** – este reagente, proveniente da Sigma Aldrich Química do Brasil – São Paulo/SP, foi empregado como extensor de cadeia e apresenta as seguintes características:

<i>Fórmula molecular</i>	
<i>Densidade</i>	1,184g/cm <sup>3</sup>
<i>Grau de pureza</i>	> 97%
<i>Ponto de ebulição</i>	360°C
<i>Ponto de fusão</i>	22-24°C

- **Irganox 1425** - utilizado como estabilizante do tipo antioxidante primário ou bloqueador de cadeia, doado pela Ciba Specialty Chemicals Inc.- São Paulo/SP, apresenta a seguinte estrutura química:



- **Irgafos 168** - usado como estabilizante do tipo antioxidante secundário, doado pela Ciba Specialty Chemicals Inc.- São Paulo/SP, apresenta a seguinte estrutura química:



- **Álcool Benzílico** – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.
- **Ácido Clorídrico** – Procedência: Vetec Química Fina Ltda .
- **Clorofórmio** – Procedência: Vetec Química Fina Ltda .
- **Hidróxido de Sódio** – Procedência: Vetec Química Fina Ltda.
- **Metanol** – Procedência: Vetec Química Fina Ltda .

### 3.1.2 Poli (tereftalato de etileno) (PET)

O polímero utilizado para este estudo foi o poli (tereftalato de etileno) (PET) virgem, na forma de grãos, fabricado e fornecido pela empresa Rhodia-Ster S.A., São Paulo, sob o código RHOPET S80. Este polímero é adequado para a fabricação de garrafas descartáveis, especialmente desenvolvida para bebidas carbonatadas como refrigerantes. Permite fabricação de frascos com *designs* diferenciados, sendo também adequado para embalagens de produtos de higiene pessoal, de limpeza, agroquímicos e desinfetantes. É indicado também para moldagem por injeção, estiramento e sopro. Algumas propriedades deste material estão apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Propriedades do PET - RHOPET S80 determinados pela Rhodia – Ster S.A.

Propriedade	Método de análise *	Valor
Viscosidade intrínseca (dl/g)	PD – 12017	0,780 ± 0,03
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	PD – 12021	> 1,3900
Acetaldeído residual (ppm)	PD – 12022	< 3
Cristalinidade (%) – medida por densidade	PD – 12021	> 48
Umidade (% massa)	PD – 12012	≤ 0,35
Temperatura de fusão (°C)	PD – 12005	240 ± 5

\*Métodos de análise Rhodia -Ster

## 3.2 MÉTODOS

### 3.2.1 Processamento Reativo em Câmara de Mistura

O processamento reativo do PET em presença do TPP foi realizado em câmara de mistura (Rheomix 600) do Reômetro de Torque Haake, o qual operou com rotores do tipo roller. O processamento em câmara de mistura requer um cálculo das massas dos polímeros para ocupar no mínimo 70% da capacidade da câmara. O cálculo é feito utilizando a Equação 3.1:

$$m = \rho \text{ (g/cm}^3\text{)} \cdot 69 \cdot \text{(cm}^3\text{)} \cdot 0,7 \quad (3.1)$$

onde:  $m$  é a massa do polímero em gramas;

$\rho$  é a densidade do polímero em g/cm<sup>3</sup>.

Os valores fixos de 69 e 0,7 correspondem, respectivamente, ao volume da câmara de mistura em cm<sup>3</sup> e ao fator de segurança do equipamento.

As reações de extensão de cadeia do PET que ocorrem durante o processamento reativo podem ser afetadas por uma série de variáveis como concentração de agentes de extensão de cadeia, tempo de processamento, temperatura de reação entre outras. Neste estudo avaliou-se a influência das variáveis: secagem do PET, concentração de TPP, tempo e temperatura de processamento, velocidade de rotação dos rotores e do tipo e teor de estabilizantes na extensão de cadeia do PET, com base nos valores de torque e grupos carboxílicos terminais apresentados por este polímero. Os valores de torque são uma

indicação da viscosidade do fundido durante a etapa de processamento. Valores mais elevados de torque indicam um aumento da viscosidade do fundido causado pelo processo de extensão de cadeia <sup>(14)</sup>.

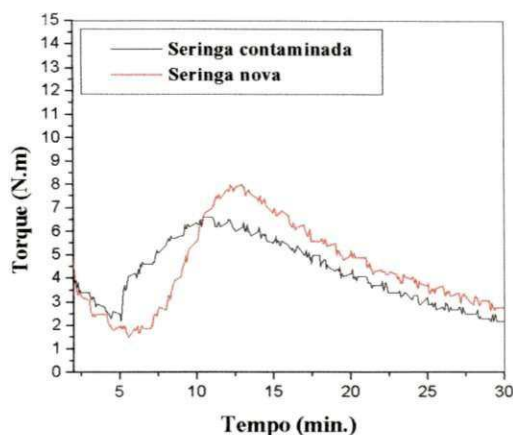
### 3.2.1.1 Influência da Secagem do PET

Visando avaliar a influência da presença de umidade na extensão de cadeia do PET, aproximadamente 55g deste polímero, determinada de acordo com a Equação 3.1, foram secas em estufa a  $130^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$  por 16 horas. Completado o tempo total de secagem, as amostras de PET foram mantidas em dessecador durante todo o período que antecedeu o processamento ou imediatamente após processadas no Rheomix 600. O misturador operou, com rotores do tipo roller, a uma temperatura de  $260^{\circ}\text{C}$  e 60 rpm durante 9 minutos.

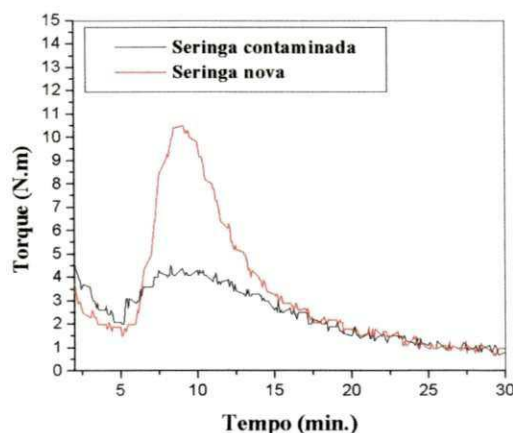
O processamento foi realizado na ausência e na presença de 3% em peso de TPP. Este extensor de cadeia, em forma líquida, foi injetado dentro da câmara de mistura, pelo uso de uma seringa, após 5 minutos de processamento, visto que estudos anteriores <sup>(8,16,52,54)</sup> mostraram que este tempo foi o mais eficiente para a extensão de cadeia do PET.

Para fins comparativos, o processamento reativo também foi realizado com amostras de PET úmidas (sem secagem) empregando as mesmas condições de processamento.

Durante a pesquisa se utilizou em alguns processamentos do PET com TPP a mesma seringa para aplicação do extensor de cadeia. Com a utilização dessa seringa continuamente observou-se que houve uma redução nos valores de torque do PET processado na presença de 1% e 3% de TPP como visto nas Figuras 3.1a e 3.1b, respectivamente. Isto pode ser atribuído aos resíduos de TPP que ficaram depositados dentro da seringa e em contato com o oxigênio e a umidade o TPP se oxidou e se transforma em DPP <sup>(54)</sup>. Conforme mostrado por Nascimento <sup>(20)</sup> o DPP promove a extensão de cadeia do PET, mas sua reatividade é bem inferior àquela apresentada pelo TPP. Assim, os valores de torque do PET processado na presença de DPP (seringa contaminada) são bem inferiores aos do PET processado na presença de TPP (seringa nova). Com base nestes resultados todo o processamento subsequente foi realizado empregando uma seringa nova para cada injeção.



(a)



(b)

**Figura 3.1 - Influência da oxidação do TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 30 minutos: a) na presença de 1% de TPP b) na presença de 3% de TPP.**

### 3.2.1.2 Influência da Concentração de TPP

Para avaliar a influência da concentração de TPP na extensão de cadeia do PET, amostras deste polímero, secas a  $130 \pm 5^\circ\text{C}$  durante 16 horas, foram processadas na presença de 1%, 2% e 3% em peso de TPP, o qual foi injetado dentro do Rheomix 600 depois de 5 minutos de processamento. As condições de processamento empregadas foram: temperatura de 260°C, velocidade de rotação dos rotores de 60 rpm e tempo de processamento de 11 minutos e 30 minutos.

### 3.2.1.3 Influência da Temperatura de Processamento

Visando avaliar a influência da temperatura de processamento na extensão de cadeia do PET, as amostras secas, nas condições descritas, foram processadas no Rheomix 600, na ausência e na presença de 1% e 3% em peso de TPP, em três diferentes temperaturas: 260°C, 280°C e 300°C. Empregou-se uma velocidade de 60 rpm e um tempo de processamento de 30 minutos.

### 3.2.1.4 Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores

A influência da velocidade de rotação dos rotores na extensão de cadeia do PET, também foi avaliada neste estudo. Empregou-se quatro diferentes velocidades: 40 rpm, 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm. Com temperatura e tempo de processamento de 260°C e 30 minutos respectivamente e teor de TPP de 1% e 3% em peso.

### 3.2.1.5 Influência do Tipo e Teor de Estabilizante

Uma vez que o PET sofre degradação durante rotinas de processamento, utilizou-se os antioxidantes Irganox 1425 e o Irgafos 168 a fim de atenuar tais efeitos. Foram empregados 0,2%, 0,5% e 1% em peso destes antioxidantes de duas maneiras distintas: juntamente com o polímero (no início do processamento) e após 7 minutos de processamento.

## 3.2.2 Caracterização

### 3.2.2.1 Titulação de Grupos Carboxílicos Terminais

Para a detecção de grupos carboxílicos terminais (COOH) através de titulação, empregando-se o método descrito por Pohl<sup>(55)</sup> utilizou-se uma solução de PET em álcool benzílico, aquecida a 215°C e misturada com clorofórmio, a fim de se obter uma solução estável a temperaturas mais baixas. Esta solução foi então titulada com uma solução 0,1 N de hidróxido de sódio em álcool benzílico. Tendo-se como indicador o vermelho de fenol (fenolftaleína). O resultado é expresso em equivalente por gramas. Uma correção padrão é feita devido ao fato do aquecimento da solução a 215°C causar uma degradação térmica. Esta correção é obtida através da subtração de 1,6 equivalente por 10<sup>6</sup> gramas<sup>(55)</sup>. Para cada condição de exposição foram feitas pelo menos duas titulações para cada amostra.

A determinação da quantidade de grupos COOH é feita de acordo com a Equação 3.2.

$$\text{COOH} = \frac{(V_{\text{TS}} - V_{\text{TB}}) \times 10^6 \times N(\text{eq/l})}{m(\text{g})} \quad (3.2)$$

Onde:

$V_{\text{TS}}$ : volume da solução titulante (solução de NaOH/*álcool benzílico*) que foi empregado para titular a solução polimérica. Este valor é lido na microbureta que está em ml;

$V_{\text{TB}}$ : volume da solução titulante (solução de NaOH/*álcool benzílico*) que foi empregado para titular o branco (solução sem polímero);

$N$ : a normalidade da solução de NaOH/*álcool benzílico* em eq/l;

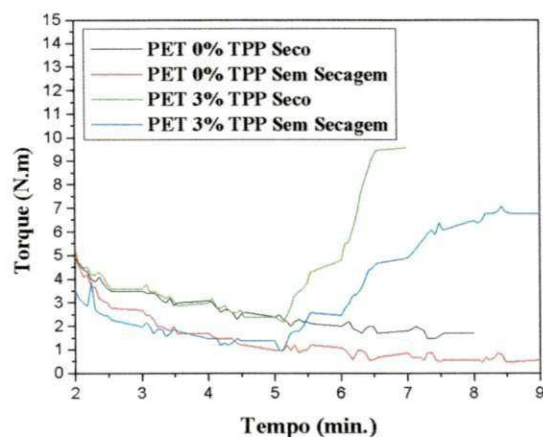
$m$ : massa do polímero em gramas.

## CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 PROCESSAMENTO REATIVO DO PET

#### 4.1.1 Influência da Secagem do PET

A Figura 4.1 mostra a influência da secagem do PET nos valores de torque deste polímero processado a 260°C e 60 rpm por até 9 minutos, na ausência e na presença de 3% de TPP. Observa-se através desta figura que o PET, processado tanto na ausência quanto na presença de TPP, apresenta menores valores de torque quando processado sem secagem. Isto indica que houve uma diminuição da viscosidade do fundido em função da degradação hidrolítica sofrida pelo polímero quando processado sem secagem. Através desses resultados fica evidenciado que a extensão de cadeia é fortemente dependente da secagem do PET. Para se conseguir aumentar o valor de torque o qual está relacionado com o aumento da viscosidade do fundido, resultado do aumento do peso molecular causado pela presença do TPP, o PET deve ser submetido à secagem antes da etapa de processamento.



**Figura 4.1 - Influência da secagem do PET nos valores de torque deste polímero processado a 260°C e 60 rpm, na ausência e na presença de 3% de TPP.**

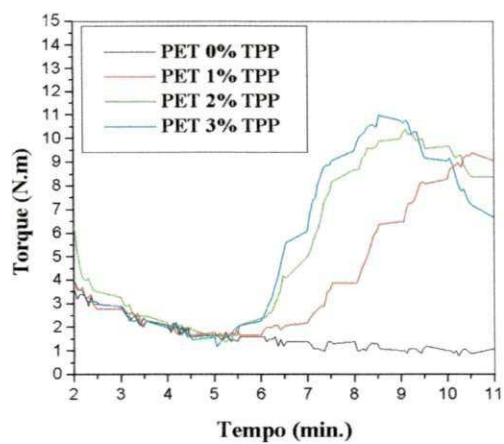
Já que os maiores valores de torque foram obtidos para PET seco, todo o processamento reativo que será descrito a seguir foi realizado com amostras secas.



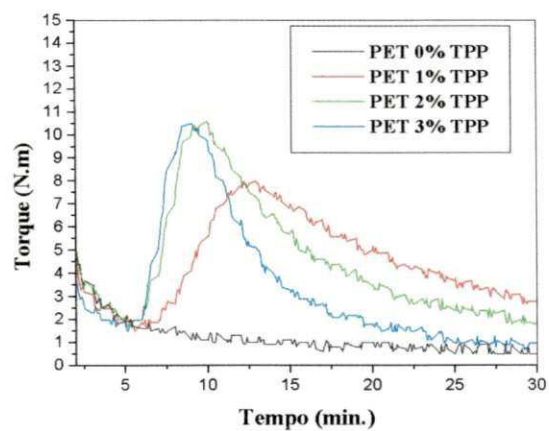
### 4.1.2 Influência da Concentração de TPP nos Valores de Torque

A Figura 4.2a mostra a influência da concentração de TPP nos valores torque do PET processado a 260°C e 60 rpm por até 11 minutos. O PET processado na ausência de TPP mostrou comportamento estável durante todo o tempo de processamento. Com a adição do extensor de cadeia, o torque aumentou drasticamente após cerca de 5 minutos de processamento e em tempos mais prolongados ocorreu uma redução no valor de torque (Figura 4.2b). Como descrito anteriormente, o aumento no torque está relacionado com o aumento da viscosidade do fundido, resultado do aumento do peso molecular causado pela presença do TPP. Conforme descrito por Aharoni <sup>(15,16)</sup>, no caso de um único polímero de condensação reagindo com ele mesmo no estado fundido em presença de TPP, substancial aumento na viscosidade é suficiente para demonstrar que reação de extensão de cadeia ocorreu.

Observa-se também, através da Figura 4.2, que quanto maior a concentração de TPP, maior a velocidade de extensão de cadeia, como pode ser visto pela maior inclinação da curva de torque versus tempo. Por outro lado, concentrações maiores de TPP implicam em menor estabilidade do fundido durante o processamento (Figura 4.2b). Com base nesses resultados, fica evidenciado que valores máximos de torque são atingidos em cerca de 9, 10 e 12 minutos, para o PET processado em presença de 3%, 2% e 1% de TPP, respectivamente. Depois deste máximo, os valores de torque atingem um mínimo em função do teor de TPP empregado. Isto pode ser atribuído a maior degradação sofrida pelo PET em presença de elevadores teores de TPP, já que a extensão de cadeia é um processo exotérmico, o que contribui para o aumento da temperatura do fundido (Figura 4.3a e 4.3b). Além disso, segundo Jacques et al. <sup>(54)</sup> a maior concentração de TPP gera uma quantidade maior de subprodutos ácidos como fenol que podem catalisar a degradação do PET.

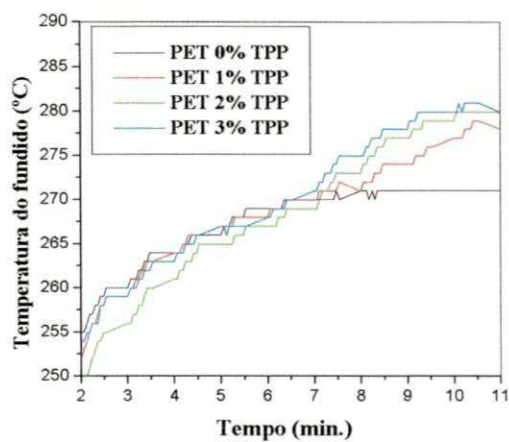


(a)

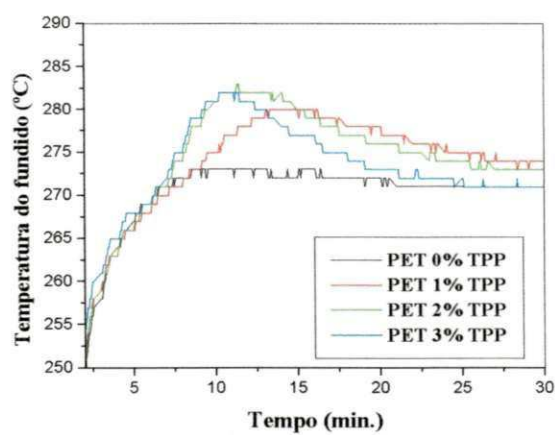


(b)

**Figura 4.2 - Influência do teor de TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos b) 30 minutos.**



(a)



(b)

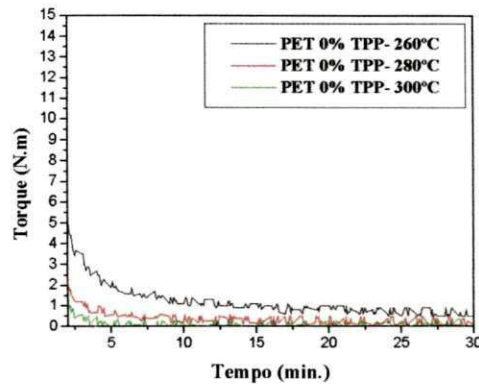
**Figura 4.3 -Influência do teor de TPP nos valores de temperatura do fundido do PET processado à 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos b) 30 minutos.**

### 4.1.3 Influência da Temperatura de Processamento nos Valores de Torque

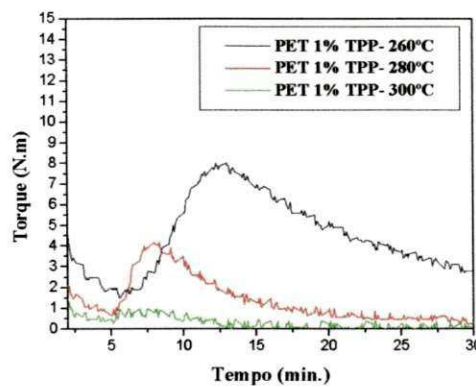
Outro parâmetro que influencia na extensão de cadeia do PET, processado na presença de TPP é a temperatura de processamento. Os valores de torque para as amostras de PET processadas nas temperaturas de 260°C, 280°C e 300°C a 60 rpm durante 30 minutos estão apresentados nas Figuras 4.4a a 4.4c. Observa-se na Figura 4.4a que o PET, processado na ausência de TPP, apresenta menores valores de torque quando processado nas temperaturas de 280°C e 300°C. Isto indica que houve uma diminuição da viscosidade do fundido e provável aumento da degradação térmica do polímero quando processado nestas temperaturas. Observa-se também, que a temperatura de processamento influencia consideravelmente na extensão de cadeia do PET. As amostras processadas na presença de 1% e 3% de TPP, Figuras 4.4b e 4.4c respectivamente, apresentam valores de torque muito baixos quando processados nas temperaturas de 280°C e 300°C. A extensão de cadeia foi mínima para o PET processado a 280°C e quase não ocorreu extensão de cadeia para o PET processado a 300°C. Observa-se através das curvas de temperatura do fundido (Figuras 4.5b e 4.5c) que consideráveis reações de extensão de cadeia só ocorreram a 260°C, como evidenciado pelo processo exotérmico. A 280°C ocorre apenas um leve aumento da temperatura do fundido do PET processado na presença de 1% e 3% de TPP, e a 300°C não houve aumento da temperatura do fundido, curva idêntica a apresentada pelo PET processado na ausência de TPP (Figura 4.5a). Isto indica que não ocorreu reação de extensão de cadeia do PET processado a 300°C na presença de 1% e 3% de TPP. Estes resultados estão consistentes com os resultados de torque.

Aharoni et al. <sup>(15)</sup> também investigou o efeito da temperatura na extensão de cadeia do PET. Neste estudo o processamento reativo do PET foi realizado em uma extrusora mono rosca de L/D de 24. Diferentes tempos de residência e temperaturas de 265°C, 285°C e 305°C foram empregadas. O TPP, na faixa de 0,5-2,5% em peso foi adicionado ao PET previamente seco e misturado a frio em um recipiente hermeticamente fechado. O efeito da temperatura, aumentando em 20°C a uma concentração constante de 1,5% de TPP, também foi avaliado. Os resultados apresentados por estes autores mostram que ocorre a reação de extensão de cadeia, mesmo a 305°C, até um certo tempo de residência como indicado pelo aumento da viscosidade intrínseca. Estes resultados se opõem aos observados no nosso estudo onde verificou-se que não ocorreu reação de extensão de cadeia do PET processado a 300°C durante um tempo de residência de 30 minutos.

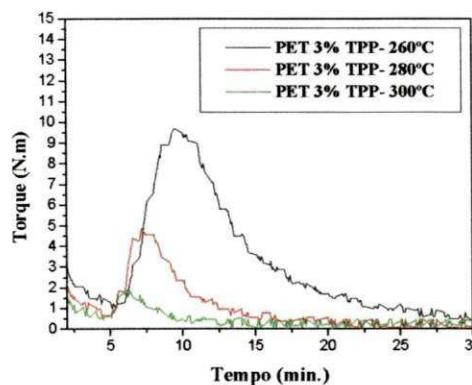
Uma vez que os maiores valores de torque foram obtidos para as amostras processadas a 260°C, todo processamento reativo que será descrito a seguir foi realizado nesta temperatura.



(a)

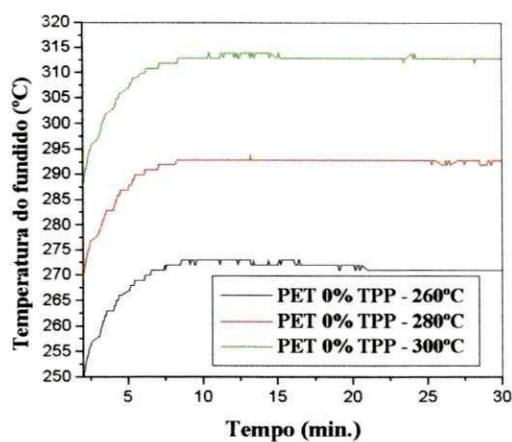


(b)

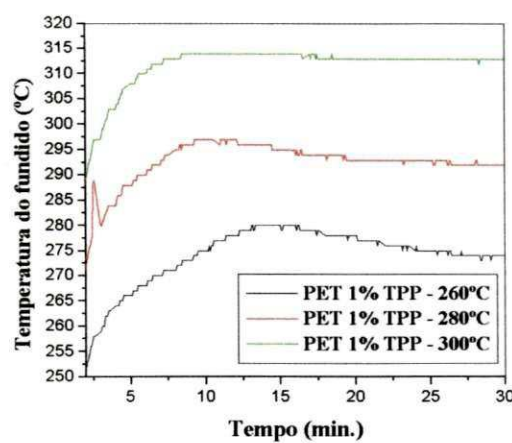


(c)

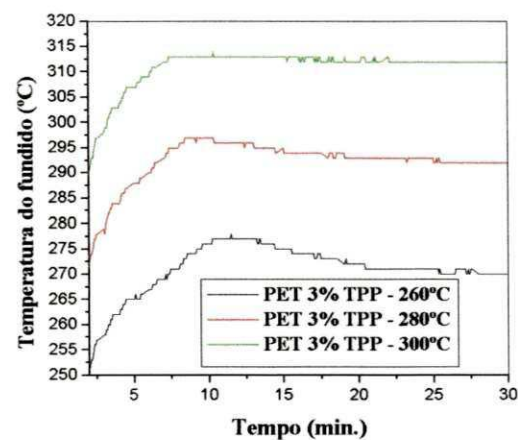
**Figura 4.4 -Influência da temperatura de processamento nos valores de torque do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.**



(a)



(b)

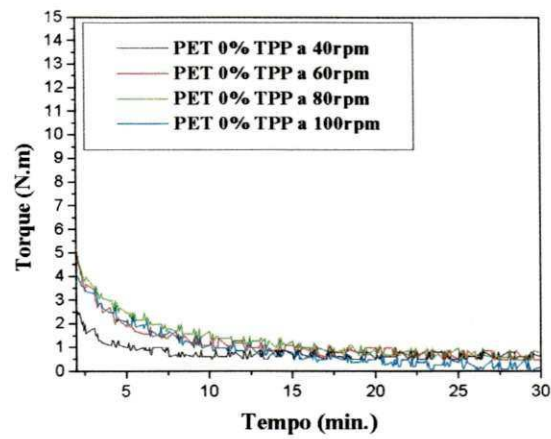


(c)

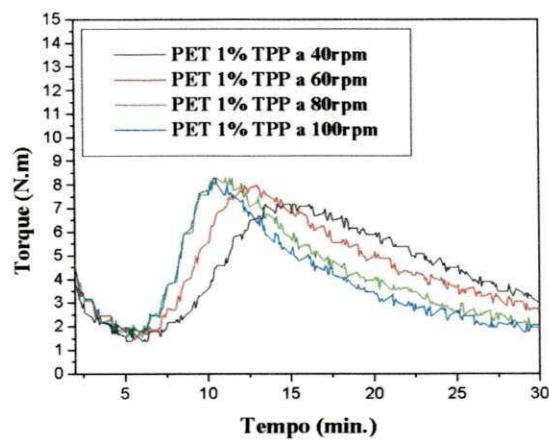
**Figura 4.5 -Influência da temperatura de processamento nos valores de temperatura do fundido do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.**

#### 4.1.4 Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores nos Valores de Torque

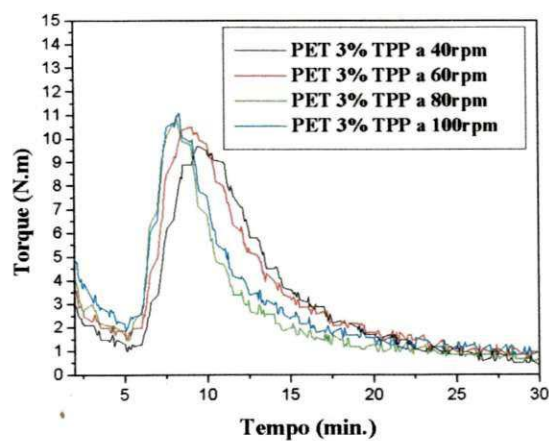
A velocidade de rotação dos rotores é também um parâmetro que influencia na extensão de cadeia do PET processado na presença de TPP. Os valores de torque para as amostras de PET processadas a 40 rpm, 60 rpm, 80 rpm e 100 rpm a 260°C durante 30 minutos estão apresentadas nas Figuras 4.6a a 4.6c. Observa-se na Figura 4.6a que os valores de torque do PET sem TPP não foram alterados, indicando que o aumento da velocidade não contribuiu para degradação do polímero. Por outro lado, para o PET processado em presença de TPP, Figuras 4.6b e 4.6c, os valores de torque foram levemente alterados com a velocidade dos rotores. O aumento da taxa de cisalhamento deve aumentar a possibilidade de contato entre os sítios reativos do PET. Estes resultados estão de acordo com os observados para a temperatura do fundido das amostras processadas na presença de 1% e 3% de TPP (Figuras 4.7a a 4.7c) onde se observa que quanto maior a velocidade de rotação dos rotores maiores serão as reações de extensão de cadeia, conforme evidenciado pelos maiores valores de temperatura do fundido.



(a)



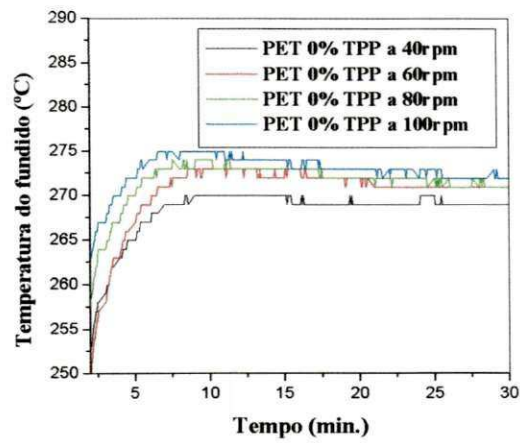
(b)



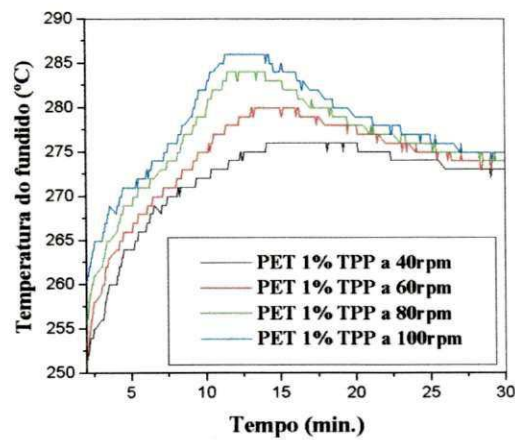
(c)

**Figura 4.6 -Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de torque do PET processado a 260°C durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.**

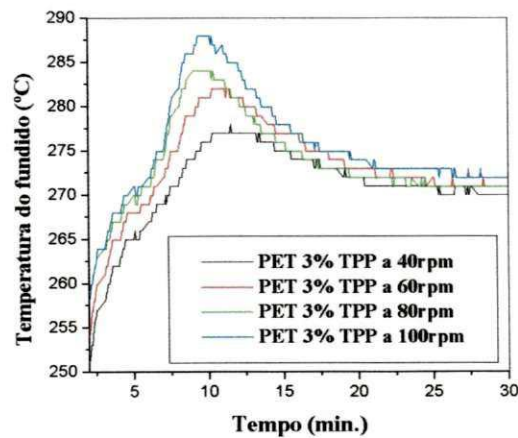




(a)



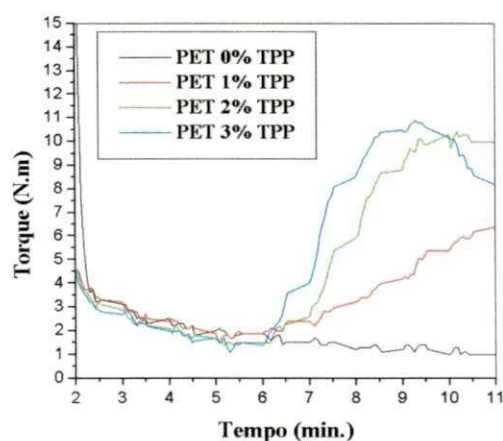
(b)



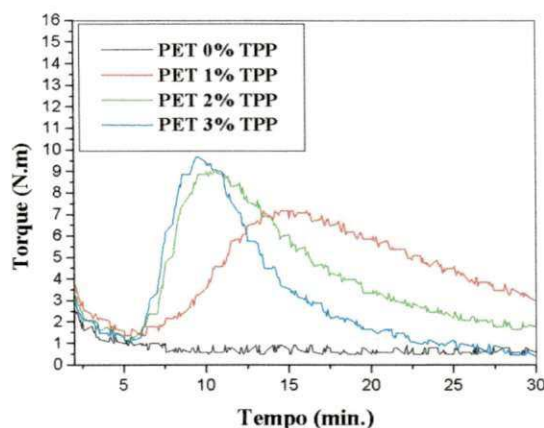
(c)

**Figura 4.7 - Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de temperatura do fundido do PET processado a 260°C durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP e c) na presença de 3% de TPP.**

De acordo com os resultados mostrados nas Figuras 4.6 e 4.7, fica evidenciado que as amostras processadas a 40 rpm e 60 rpm durante 30 minutos apresentam menores velocidades de reação e menores valores de torque do que as processadas a 80 rpm e 100 rpm. Por outro lado, de acordo com os valores de torque, quanto menor a velocidade de rotação dos rotores maior a estabilidade do fundido durante o processamento. Visando, portanto, avaliar o efeito da estabilidade do fundido na extensão de cadeia do PET determinou-se os valores dos grupos carboxílicos terminais das amostras processadas a 260°C e 40 rpm durante 11 minutos e 30 minutos, cujos valores de torque e temperatura do fundido estão mostrados nas Figuras 4.8 e 4.9 e das amostras processadas a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos os valores de torque e temperatura do fundido estão apresentados nas Figuras 4.2 e 4.3. Os resultados dessa análise (grupos carboxílicos terminais) estão apresentados no item 4.1.7.

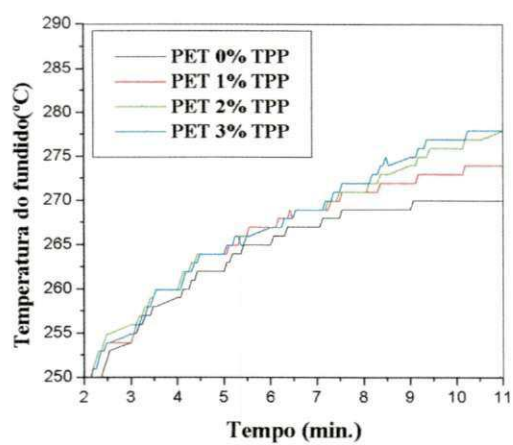


(a)

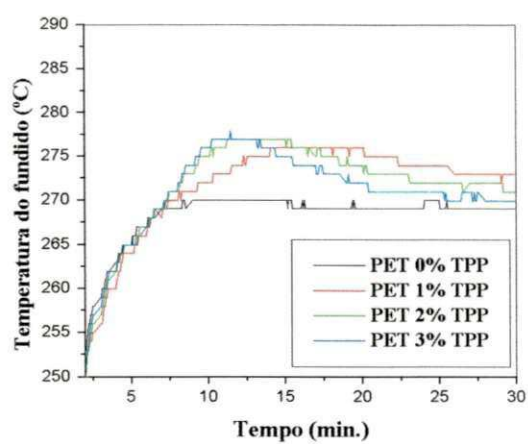


(b)

**Figura 4.8 - Influência do teor de TPP nos valores de torque do PET processado à 260°C e 40 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos**



(a)

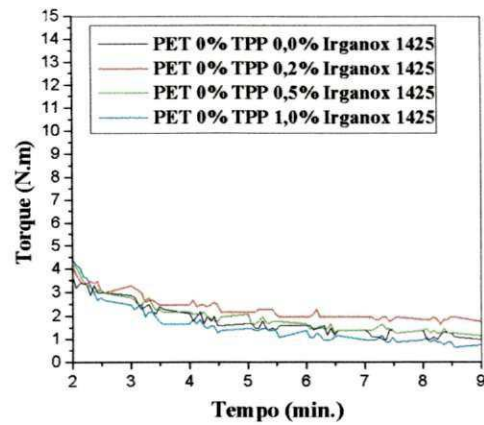


(b)

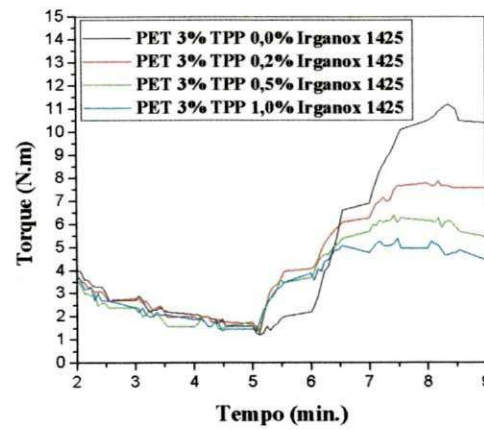
**Figura 4.9 - Influência do teor TPP nos valores de temperatura do fundido do PET processado à 260°C e 40 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos.**

### 4.1.5 Influência do Tipo e Teor de Estabilizantes nos Valores de Torque

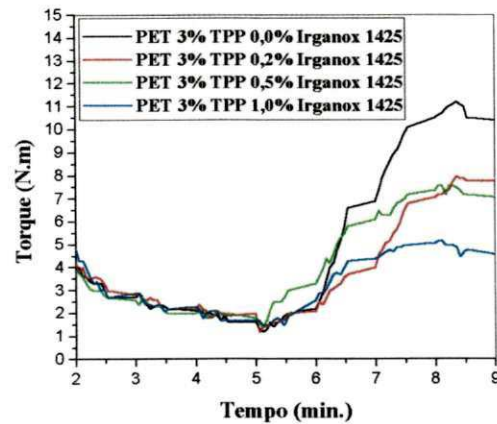
A Figura 4.10 mostra a influência do teor de Irganox 1425 nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos, tempo onde o PET processado na presença de 3% de TPP atinge um valor máximo. Observa-se que a adição do Irganox 1425 ao PET puro (PET processado na ausência de TPP) (Figura 4.10a) não provocou nenhuma modificação nos valores de torque desse polímero. Por outro lado, a adição desse estabilizante ao PET processado na presença de 3% de TPP (Figuras 4.10b e 4.10c) levou a diminuição dos valores de torque a qual é função do teor de Irganox 1425 empregado. Essa diminuição pode ser atribuída à reação do grupo hidroxila do Irganox 1425 com o TPP, evitando assim a reação do extensor de cadeia (TPP) com os grupos terminais (OH e COOH) do PET. Verifica-se também que a diminuição dos valores de torque é mais acentuada quando a adição do Irganox 1425 é feita no início do processamento (Figura 4.10b), o que pode ser atribuído ao fato de que grande parte do TPP ainda não reagiu com o PET, aumentando a reação competitiva do TPP com o Irganox 1425 ao contrário de quando o Irganox 1425 é adicionado a 7 minutos de processamento (Figura 4.10c). Através desses resultados, fica evidenciado que ocorre reação competitiva entre Irganox 1425 e TPP, diminuindo as reações de extensão de cadeia do PET quando este é incorporado na etapa inicial e após 7 minutos.



(a)



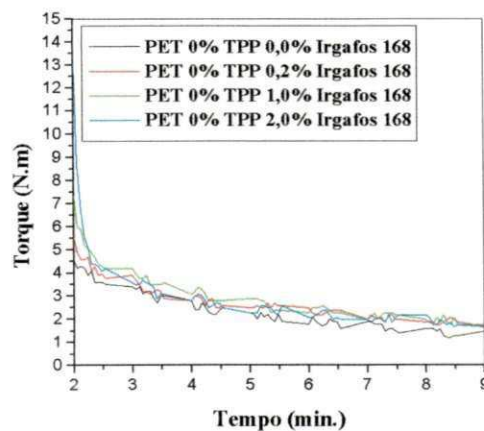
(b)



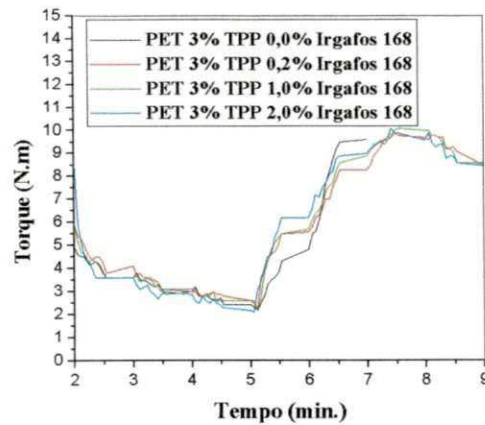
(c)

**Figura 4.10 - Influência do teor de Irganox 1425 nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos: a) na ausência de TPP e na presença de Irganox 1425 adicionado após 7 minutos; b) na presença de 3% de TPP e de Irganox 1425 adicionado no início do processamento c) na presença de 3% de TPP e de Irganox 1425 adicionado após 7 minutos.**

As Figuras 4.11a e 4.11b mostram os valores de torque do PET processado na ausência e na presença 3% de TPP à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos e na presença de Irgafos 168. Este estabilizante foi adicionado após 7 minutos de processamento. Através da Figura 4.11a, verifica-se que o Irgafos 168 não provocou nenhuma modificação na viscosidade do fundido e o teor desse estabilizante também não influenciou nesta propriedade. No que diz respeito à extensão de cadeia (Figura 4.11b), esta não foi afetada pela presença do Irgafos 168, isto se deve a ausência de reações competitivas entre os grupos terminais do Irgafos 168 e o TPP.



(a)

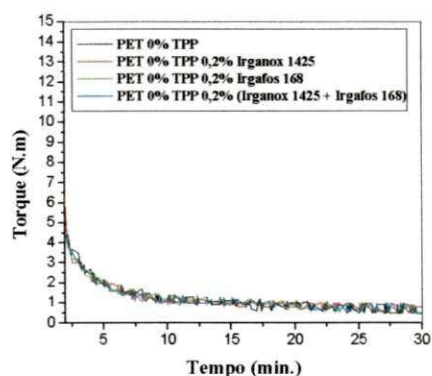


(b)

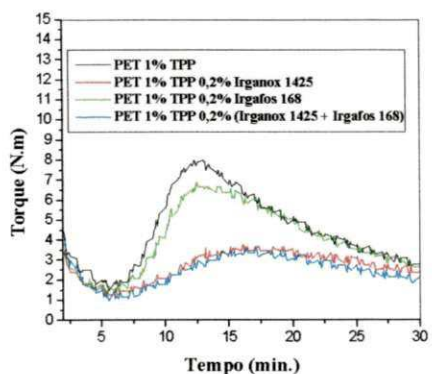
**Figura 4.11 -Influência do teor de Irgafos 168 nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 9 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 3% TPP.**

Para avaliar o efeito do Irganox 1425, Irgafos 168 e da mistura desses dois estabilizantes na estabilidade do PET processado na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP durante um longo período de processamento, empregou-se um tempo de residência de

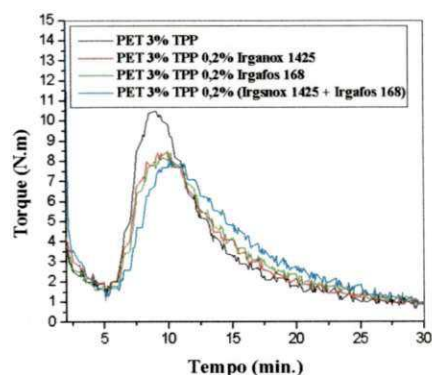
30 minutos (Figura 4.12). Neste caso empregou-se 0,2% de estabilizante o qual foi adicionado ao polímero após 7 minutos de processamento. Observa-se que o uso desses estabilizantes não amenizou o efeito da degradação térmica do PET processado na presença de TPP; pelo contrário ocorreram reações competitivas que afetaram a reação de extensão de cadeia desse polímero.



(a)



(b)



(c)

**Figura 4.12 - Influência dos estabilizantes nos valores de torque do PET processado à 260°C e 60 rpm durante 30 minutos: a) na ausência de TPP; b) na presença de 1% de TPP c) na presença de 3% de TPP.**

#### 4.1.6 Influência da Concentração de TPP nos Grupos Carboxílicos Terminais

Os valores da concentração de grupos carboxílicos (COOH), medidos por titulação do PET processado em dois tempos (11 minutos e 30 minutos) a 260°C e 60 rpm na ausência e na presença de 1%, 2% e 3% de TPP estão apresentados na Figura 4.14 e Tabela 4.1. Observa-se através dessa figura que o comportamento das curvas é semelhante para os dois tempos de processamento empregados e, conforme esperado, os valores da concentração de COOH para o PET processado durante 30 minutos são superiores aos do PET processado durante 11 minutos para todos os teores de TPP empregados, já que um tempo de residência muito longo contribui para uma maior degradação do polímero – maior cisão de cadeia e conseqüentemente, uma maior concentração de COOH. Observa-se também que a adição de TPP contribui para uma diminuição da concentração de COOH e que esta diminuição é função do teor de TPP empregado. A adição de 1% de TPP ao PET levou a uma queda de 47,5% e 43% nos valores da concentração de COOH para as amostras processadas durante 11 minutos e 30 minutos, respectivamente. Isto indica que houve um aumento considerável no peso molecular do PET quando processado na presença desse teor de TPP.

Para o PET processado na presença de 2% de TPP a queda nos valores da concentração de COOH foi de 32% e 30% para as amostras processadas durante 11 minutos e 30 minutos, respectivamente. Para o PET processado na presença de 3% de TPP a queda nos valores da concentração de COOH foi muito pequena – inferior a 15%. A razão para tal comportamento pode ser atribuída a maior degradação sofrida pelo PET quando processado na presença de elevados teores de TPP, pois, conforme descrito por Jacques et al. <sup>(52)</sup>, a maior concentração de TPP gera uma quantidade maior de subprodutos que pode catalisar a degradação do PET. Estes resultados estão de acordo com os valores de torque conforme mostrado nas Figuras 4.15 e 4.16, e confirmam a atuação do TPP como extensor de cadeia para o PET evidenciando que a extensão de cadeia é função do teor de TPP empregado.



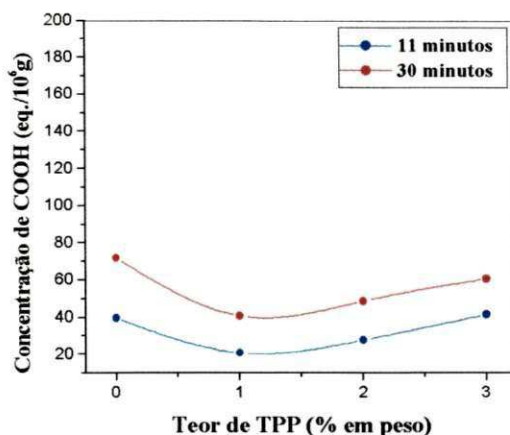
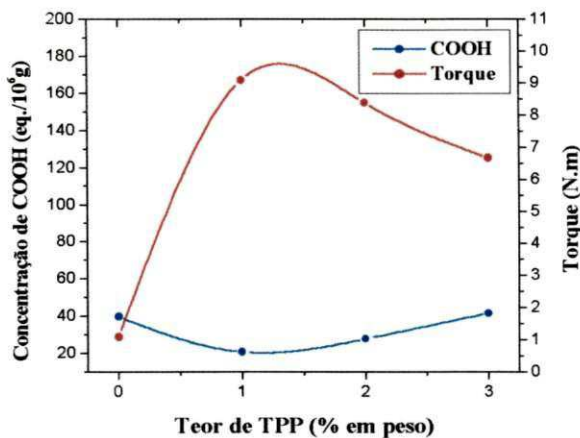
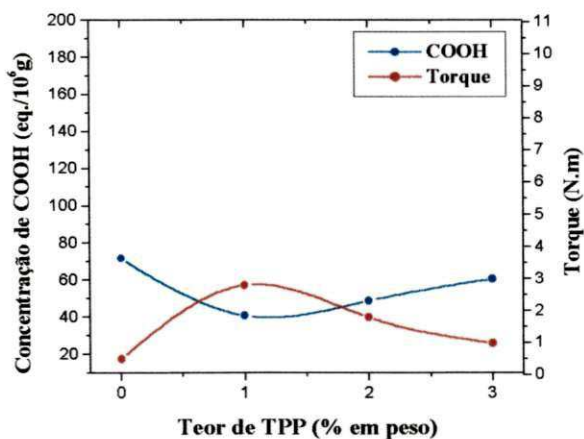


Figura 4.13 - Concentração de grupos carboxílicos em função do teor de TPP para as amostras de PET processadas a 260°C e 60 rpm.



(a)



(b)

Figura 4.14 - Dados da concentração de COOH e de torque em função do teor de TPP para as amostras de PET processados a 260°C e 60 rpm durante: a) 11 minutos e b) 30 minutos.

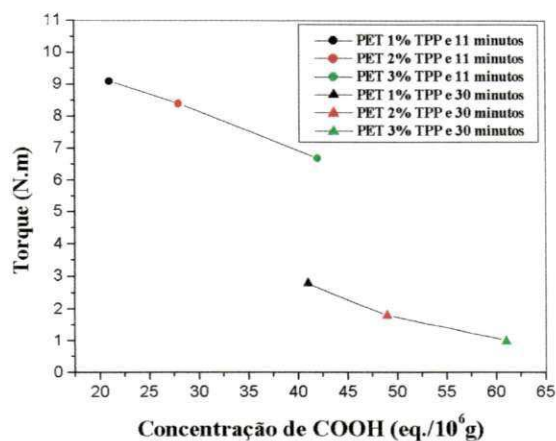


Figura 4.15 - Dados de torque em função da concentração de grupos carboxílicos COOH para o PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos na presença de 1%, 2% e 3% de TPP.

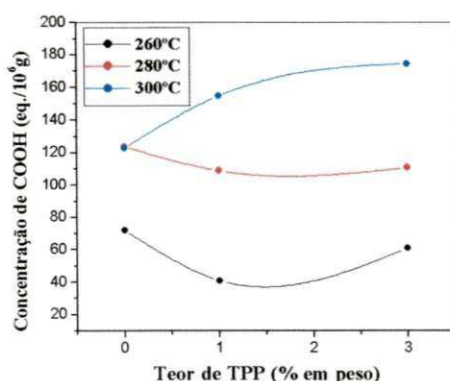
Tabela 4.1 - Influência da concentração de TPP nos valores de COOH e torque do PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos.

TPP (% em peso)	Tempo de Processamento (min.)	COOH (eq./10 <sup>6</sup> g)	Torque (N.m)
0	11	40	1,1
1		21	9,1
2		28	8,4
3		42	6,7
0	30	72	0,5
1		41	2,8
2		49	1,8
3		61	1,0

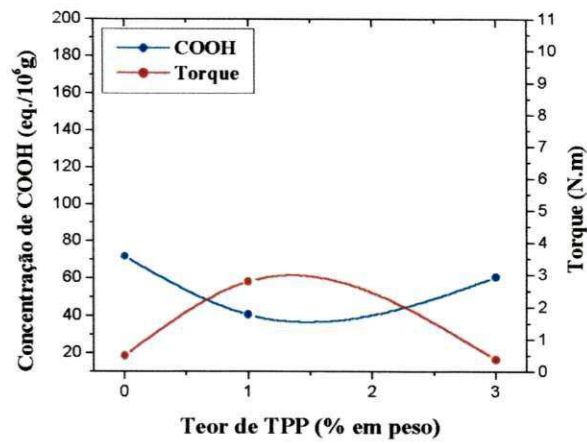
### 4.1.7 Influência da Temperatura de Processamento nos Grupos Carboxílicos Terminais

A Figura 4.17 e a Tabela 4.2 mostram a influência da temperatura de processamento na concentração de grupos carboxílicos (COOH) para o PET processado na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP a 60 rpm durante 30 minutos. O comportamento das curvas é semelhante para os casos onde as temperaturas de processamento empregadas foram 260°C e 280°C. Entretanto, os valores da concentração de COOH do PET processado a 280°C são superiores aos do PET processado a 260°C para todos os teores de TPP empregados. Isto se deve a maior degradação sofrida pelo polímero na temperatura de 280°C, o que resulta em uma maior cisão de cadeia e, portanto, em uma maior concentração de COOH. Para o PET processado a 300°C o comportamento da curva foi contrário aquele observado para o polímero processado a 260°C e 280°C. Para essa temperatura de processamento (300°C), os valores da concentração de COOH aumentaram com adição do TPP, indicando que neste caso a degradação do PET foi catalisada pela presença do extensor de cadeia. Por outro lado, os valores da concentração de COOH diminuíram com a adição do TPP para as amostras processadas a 260°C e 280°C. A concentração de COOH caiu 43% e 15% para o PET processado a 260°C na presença de 1% e 3% de TPP, respectivamente. Para o PET processado a 280 °C na presença de 1% e 3% de TPP a concentração de COOH caiu apenas 12% e 10%, respectivamente.

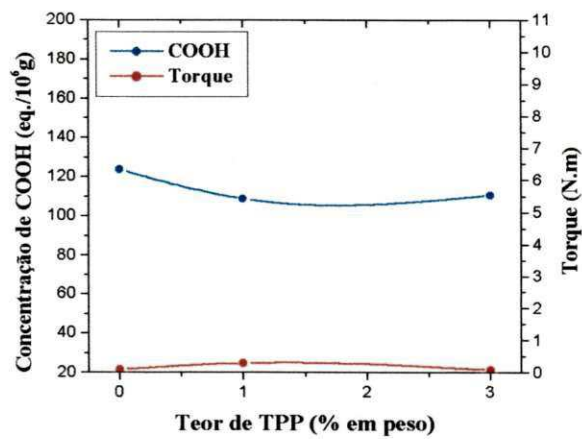
Os resultados desta análise mostram que a extensão de cadeia do PET, na presença de TPP, é fortemente dependente da temperatura de processamento e confirmam os resultados de torque (Figura 4.18)



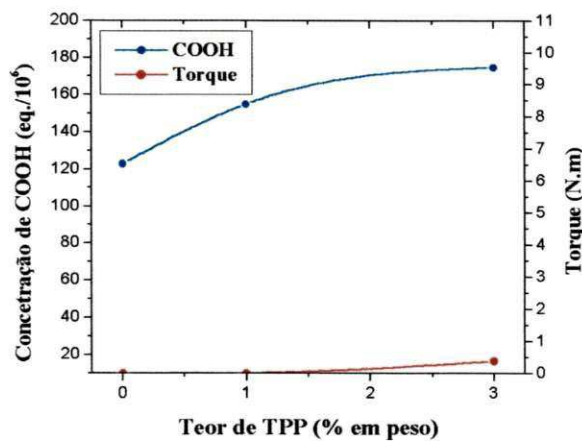
**Figura 4.16 - Influência da temperatura de processamento na concentração de COOH do PET processado a 60 rpm durante 30 minutos na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP.**



(a)



(b)



(c)

Figura 4.17 -Dados da concentração de COOH e de Torque em função do teor de TPP para o PET processado a 60 rpm durante a 30 minutos: a) a 260°C; b) a 280°C e c) a 300°C.

**Tabela 4.2 - Influência da temperatura nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado durante 30 minutos a 60 rpm.**

Temperatura de Processamento (°C)	TPP (% em peso)	COOH (eq./10 <sup>6</sup> g)	Torque (N.m)
260	0	72	0,5
	1	41	2,8
	3	61	1,0
280	0	124	0,1
	1	109	0,3
	3	111	0,1
300	0	123	0,0
	1	155	0,0
	3	175	0,4

#### 4.1.8 Influência da Velocidade de Rotação dos Rotores nos Grupos Carboxílicos Terminais

A Figura 4.19 e a Tabela 4.3 mostram a influência da velocidade de rotação dos rotores na concentração de COOH do PET processado a 260°C durante dois tempos: 11 minutos e 30 minutos. Observa-se através desses dados que a velocidade de rotação dos rotores teve pouca influência na extensão de cadeia do PET para as amostras processadas durante 11 minutos, como pode ser visto através dos valores de COOH e torque (Figura 4.20a). Entretanto, as amostras processadas a 40 rpm, durante esse tempo, apresentaram valores de COOH levemente inferiores aos das amostras processadas a 60 rpm, exceto para o PET processado na presença de 1% TPP. Para esse último caso, a amostra processada a 40 rpm apresentou maior valor de COOH. Esse resultado está de acordo com os valores de torque (Tabela 4.3 e Figura 4.20a) onde observa-se que a velocidade de extensão de cadeia foi menor quando empregou-se uma velocidade de rotação dos rotores de 40 rpm, conforme evidenciado pela menor inclinação da curva de torque. E assim, em 11 minutos o PET processado na presença de 1% de TPP ainda não havia atingido seu torque máximo, ao contrário do observado para 60 rpm (Figura 4.20a), e por esta razão, a extensão de cadeia para o PET processado na presença de 1% de TPP foi menor quando processado a 40 rpm resultando na maior concentração de COOH. Para o PET processado na presença de 2% e 3% de TPP a maior extensão de cadeia ocorreu para as amostras processadas a 40 rpm, conforme evidenciado pelos maiores valores de torque e portanto menor concentração de COOH. A explicação para o maior extensão de cadeia a 40 rpm pode ser devido ao favorecimento do aumento da interação polímero-rotor que contribui para o aumento dos contatos entre os sítios reativos quando essa velocidade foi empregada. Por outro lado, para o tempo de processamento de 30 minutos, o PET processado a 40 rpm apresentou maiores valores de COOH do que o processado a 60 rpm (Figuras 4.19, 4.20b e Tabela 4.3), indicando que para esse tempo, a velocidade de 40 rpm contribui para a maior degradação do polímero. Isto de certa forma já era esperado, pois conforme descrito anteriormente, a velocidade de 40 rpm, comparada com a de 60 rpm, favorece a maior interação polímero-rotor e durante tempos prolongados de processamento se tem um aumento dos processos degradativos, que leva a cisão de cadeia do polímero resultando na maior de concentração de COOH. A razão para os valores de COOH do PET processado na presença de 1% de TPP durante 30 minutos serem iguais nas duas velocidades (40 rpm e 60rpm) não é clara.

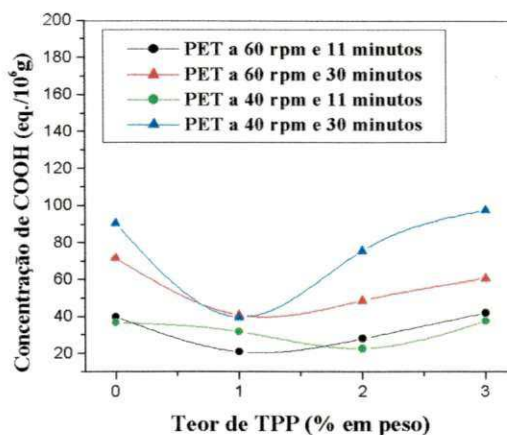
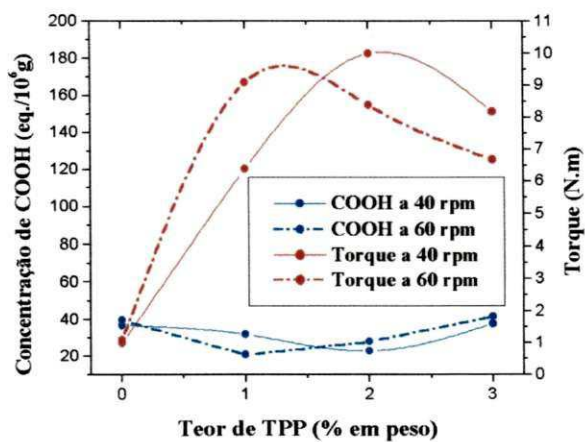


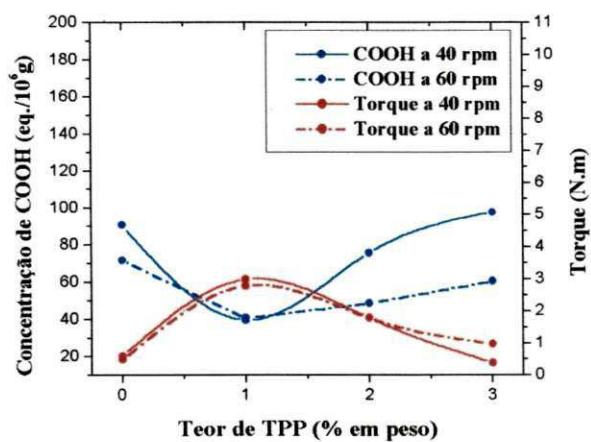
Figura 4.18 - Concentração de grupos carboxílicos em função do teor de TPP para as amostras de PET processadas a 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos.

Tabela 4.3 - Influência da velocidade de rotação dos rotores nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado a 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm durante 11 minutos e 30 minutos.

Velocidade de Rotação (rpm)	Tempo de Processamento (min.)	TPP (% em peso)	COOH (eq./10 <sup>6</sup> g)	Torque (N.m)
40	11	0	37	1,0
		1	32	6,4
		2	23	10,0
		3	38	8,2
	30	0	91	0,6
		1	40	3,0
		2	76	1,8
		3	98	0,4
60	11	0	40	1,1
		1	21	9,1
		2	28	8,4
		3	42	6,7
	30	0	72	0,5
		1	41	2,8
		2	49	1,8
		3	61	1,0



(a)



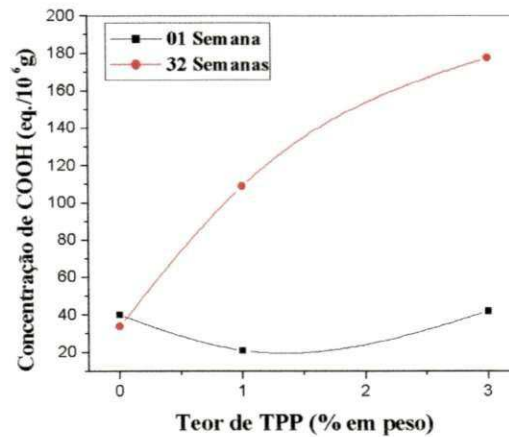
(b)

Figura 4.19 - Dados de concentração de COOH e de torque em função do teor de TPP para o PET processado à 260°C nas velocidades de 40 rpm e 60 rpm: a) 11 minutos e b) 30 minutos.



#### 4.1.9 Influência do Tempo de Armazenamento nos Grupos Carboxílicos Terminais

A Figura 4.21 e a Tabela 4.4 como o tempo de armazenamento influenciou na concentração dos grupos carboxílicos terminais do PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP. As amostras, depois de processadas e resfriadas ao ar, foram armazenadas. A armazenagem foi feita através de sacos plásticos não hermeticamente fechados, colocados em caixas de papelão dentro de armários com condições de temperatura e umidade local e caracterizadas depois de uma semana e depois de 32 semanas de armazenamento. Os resultados mostram que o tempo de armazenamento quase não afetou nos valores de COOH para o PET processado na ausência de TPP. Por outro lado, o PET processado na presença de TPP apresentou diferenças significativas nos valores de COOH quando armazenados durante 32 semanas. Esses dados podem nos sugerir que a presença de subprodutos de fosfito no polímero catalisam a degradação do PET levando a cisão de cadeia – redução no peso molecular e conseqüentemente no aumento da concentração de COOH. Sugerem também que quanto maior o teor de TPP, maior a concentração de COOH em função do tempo de armazenamento devido a maior quantidade de subprodutos gerados. Estes resultados estão de acordo com os apresentados por Silva <sup>(14)</sup>. Ela mostrou que as amostras de PET processadas na presença de TPP e armazenadas durante um ano em condições de temperatura e umidade local, apresentaram peso molecular muito menor comparado ao das amostras caracterizadas imediatamente após o processamento. Este mesmo comportamento foi observado por Jacques et al. <sup>(52)</sup>. Eles mostraram que as amostras da mistura PET/PBT processadas na presença de TPP e secas sem purificação exibiam uma grande diminuição no peso molecular. Estes resultados confirmam que a presença de subprodutos de fosfito, juntamente com um suficiente tempo de exposição, leva a uma diminuição no peso molecular. E atribuíram a esse comportamento a presença de uma nova ligação entre cadeias de poliéster. Criada pela reação com TPP, esta nova ligação inclui átomos de fósforo e apresenta uma estabilidade reduzida. Tal observação está em oposição com os resultados de Aharoni et al. <sup>(15)</sup>: eles afirmam que a que a adição de TPP ao PET durante o processamento não leva a nenhuma incorporação do fósforo na cadeia.



**Figura 4.20 - Influência do tempo de armazenamento na concentração de grupos carboxílicos do PET processado a 260°C e 60 rpm durante 11 minutos, na ausência e na presença de 1% e 3% de TPP.**

**Tabela 4.4 - Influência do tempo de armazenamento nos valores de concentração de COOH e torque do PET processado durante 11 minutos a 260°C e 60 rpm.**

Tempo de Armazenagem (semanas)	TPP (% em peso)	COOH (eq./10 <sup>6</sup> g)	Torque (N.m)
1	0	40	1,1
	1	21	9,1
	3	42	6,7
32	0	34	1,7
	1	109	8,8
	3	178	8,4

## CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

A partir do estudo preliminar do processamento reativo do PET com o TPP chegou-se a algumas conclusões:

1. A adição de TPP ao PET fundido induz a ocorrência de reação de extensão de cadeia, que ocorre quase instantaneamente e pode ser detectada por meio do aumento considerável dos valores de torque. A reação tem natureza exotérmica comprovada pelo aumento da temperatura do fundido.
2. A presença de elevadas quantidades de água (amostras processadas sem secagem) leva a uma redução significativa da extensão de cadeia devido à degradação hidrolítica do PET. As amostras de PET processadas sem secagem apresentam valores de torque inferior àquelas processadas com secagem.
3. A velocidade de extensão de cadeia aumenta com o aumento da concentração de TPP. Contudo, com o aumento das concentrações de TPP, os processos degradativos decorrentes da formação de subprodutos são acelerados durante o processamento. O aumento da temperatura do fundido comprova que a reação de extensão de cadeia tem natureza exotérmica.
4. A temperatura de processamento influencia consideravelmente na extensão de cadeia do PET. A temperatura de 260°C favoreceu a extensão de cadeia desse polímero. Por outro lado à extensão de cadeia foi mínima a 280°C e não ocorreu a 300°C.
5. A velocidade de rotação dos rotores também afeta na extensão de cadeia. Os valores de torque aumentam com o aumento da velocidade de rotação dos rotores.
6. Os estabilizantes primário (Irganox 1425) e secundário (Irgafos 168) não foram eficientes na estabilização do PET processado na presença de TPP. O Irganox 1425 levou a diminuição nos valores de torque do PET processado na presença de TPP. Esta diminuição foi mais acentuada quando esse estabilizante é adicionado no início do processamento, evitando assim, a reação do extensor de

cadeia (TPP) com os grupos terminais (OH e COOH) do PET. A reação de extensão de cadeia não foi afetada pela presença do Irgafos 168.

7. As análises de grupos terminais carboxílicos comprovaram a reação de extensão de cadeia do PET na presença do TPP.
8. Os dados de concentração de COOH indicam que o PET processado na presença de TPP degrada consideravelmente quando armazenado durante 32 semanas em condições normais de temperatura e umidade.

## CÁPITULO 6 – SUGESTÕES

1. Determinar os valores de COOH a cada minuto para o PET processado a 260°C e 60 rpm na presença de 1% de TPP.
2. Fazer análise de  $^{31}\text{P}$  RMN, Cromatografia de Exclusão de Tamanho (SEC) e Viscosimetria para as amostras de PET processadas na presença de TPP e armazenadas durante 1 semana e 32 semanas de armazenamento.
3. Verificar o efeito da extração de subprodutos do sistema PET/TPP durante armazenamento.
4. Investigar diferentes tipos de armazenamento na degradação do sistema PET/TPP.
5. Verificar o processamento de amostras de PET processadas com teores de TPP inferior a 1%.

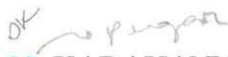
## CÁPITULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GUIMARÃES, P. I. C. “Curso básico intensivo de plásticos”. Jornal de Plásticos, 93-94 (1997).
2. MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. “Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo”. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Abril/Junho, 68-74 (1998).
3. <sup>OK</sup> PILATI, F.; TOSELLI, M.; MESSORI, M.; MANZONI, C.; TURTURRO, A.; GATTIGLIA, E. G. “On specif factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate”. Polymer, 38, 4469-4476 (1997).
4. PACI, M.; LA MANTIA, F. P. “Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly (ethylene terephthalate)”. Polymer Degradation and Stability, 61, 417-420 (1998).
5. VARMA, P.; LOFGREN, E. A.; JABARIN, S. A. “ Properties and kinetics of thermally crystallized oriented poly (ethylene terephthalate) (PET). I: Kinetics of crystallization”. Polymer Engineering and Science, 38, 237-244 (1998).
6. KENWRIGHT, A. M.; PEACE, S. K.; RICHARDS, R. W.; BUNN, A.; MACDONALD, W. A. “End group modification in poly (ethylene terephthalate)”. Polymer, 40, 2035-2040 (1999).
7. <sup>OK</sup> CHIU, S. J.; CHENG, W.H. “Thermal degradation and catalytic craking of poly (ethylene terephthalate)”. Polymer Degradation and Stability, 63, 407-412 (1999).
8. JACQUES, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; NIELD, E. “Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(buthylene terephthalate) blends: influence on polyester molecular structure and thermal behavior”. Polymer, 37, 1189-1200 (1996).

9. CARDI, N.; PO, R.; GIANNOTTA, G.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F.; MESSINA, G. **“Chain extension of recycled poly (ethylene terephthalate) with 2,2’ - bis(2 - oxazoline)”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 50, 1501-1509 (1993).
10. ABUSA-ISA, I. A.; JAYNES, C. B.; O’GARA, J. F. **“High-impact-strength poly(ethylene terephthalate) (PET) from virgin and recycled resins”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 1957-1971 (1996).
11. INATA, H.; MATSUMURA, S. **“Chain extenders for polyesters. I. Addition-type chain extenders reactive with carboxyl end groups of polyesters”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 30, 3325-3337 (1985).
12. INATA, H.; MATSUMURA, S. **“Chain extenders for polyesters. IV. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2’ - bis(2-oxazoline)”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 33, 3069-3079 (1987).
13. INATA, H.; MATSUMURA, S. **“Chain extenders for polyesters. VI. Properties of the polyesters chain-extended by 2,2’ - bis(4H-3,1-benzoxazin-4-one)”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 34, 2769-2776 (1987).
14. SILVA, S. M. L., **“Processamento reativo de misturas de PET/Poliamida-6 na presença de fosfito orgânico”**. Rio de Janeiro: UFRJ, 2000. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)-UFRJ- Rio de Janeiro, 2000.
15. AHARONI, S.M.; FORBES, C. E.; HAMMOND, W.B.; HINDENLANG, D. M.; MARES, F.; O’BRIEN, K.; SEDGWICK, R.D. **“High-temperature reactions of hydroxyl and carboxyl PET chain end groups in the presence of aromatic phosphite”**. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 24, 1281-1296 (1986).
16. AHARONI, S.M. **“Polycondesations in the presence of aromatic phosphites: conditions and reaction products.”** *International Journal Polymeric Material*, 26, 9-17 (1994).

17. JACQUES, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; NIELD, E. "Investigation on model molecules of the reactions induced by triphenyl phosphite addition during polyester processing". *Macromolecules*,29, 3129-3138 (1996).
18. JACQUES, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; NIELD, E. "Study of an appropriate procedure for the chromatographic analysis of poly (ethylene terephthalate), after melt processing with triphenyl phosphite". *Journal of Chromatography A*,725, 367-371 (1996).
19. BEYER, G. "Chemical reactions in polymers – possibilities of reactive extrusion". *International Polymer Science and Technology*, 22, 39-46 (1995).
20. NASCIMENTO, C. R.; DIAS, M. L. "Poly (ethylene terephthalate) recycling with organic phosphites – I. Increases in molecular weight." *Journal of Polymer Engineering*,20, 143-158 (2000).
21. GORNI, A. A. "Dossiê PET". <[www.gorni.hpg.ig.com.br/pet.html](http://www.gorni.hpg.ig.com.br/pet.html)> Acesso em : 04 de setembro de 2001.
22. BAKKER, M. "Recycled content in PET bottles a review of the options". *Antec'94*, 2944-2948 (1994).
23. GORNI, A. A. "A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo". <[www.gorni.hpg.ig.com.br/hist\\_pol.html](http://www.gorni.hpg.ig.com.br/hist_pol.html)> Acesso em : 04 de setembro de 2001.
24. ALCOA – Alcoa alumínio S/000A. <[www.alcoa.com.br/produtos.html](http://www.alcoa.com.br/produtos.html)> Acesso em : 04 de setembro de 2001.
25. ABEPET – Associação brasileira das embalagens de PET. <[www.abepet.com.br/abepet.html](http://www.abepet.com.br/abepet.html)> Acesso em : 04 de setembro de 2001.
26. BARROS, J. P. "Fotodegradação natural e artificial de filmes de poli (tereftalato de etileno) (PET)". Campina Grande: UFPB, 2001. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba –UFPB – Campina Grande, 2001.



27. O Plástico no Brasil 2000/2001. **“PET metralhadora giratória”**. 5 ed. Definição Ed: São Paulo, 2000.
28. MANO, E. B. **“Introdução a Polímeros”**. 5. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1994.
29. YOUNG, R. J.; LOVELL, P. A. **“Introduction to polymers”**. 2. ed. London: Chapman & Hall, 1991.
30. AGNELLI, J. A. M. **“Degradação de polímeros”**. I Congresso de Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do Mercosul, 1999, São Carlos: Universidade Federal de São Carlos, 1999.
31. ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **“Química orgânica”**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978.
32. GEORGE, O. **“Principles of polymerization”**. 2. ed. New York: Wiley Interscience Publication, 1981.
33.  KARAYANNIDIS, G.P.; SIDERIDOU, I. D.; ZAMBOULIS, D. X.; STALIDIS, G. A.; BIKIARIS, D. N. **“Effect of some current antioxidants on the thermo-oxidative stability of poly (ethylene terephthalate)”**. *Polymer Degradation Stability*, 44, 9-15 (1994).
34. DIAS, M. L.; PACHECO, E. B.A.V.; NASCIMENTO, C.R.; SILVA, S.R.; FERNANDES, M. J. A. **“Uso de aditivos para melhoria das propriedades físicas de PET”**. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA)-UFRJ-Rio de Janeiro (1999).
35. CALLISTER, W. D. Jr. **“Materials science and Engineering an introduction”**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1997.
36. RABELLO, M. S. **“Estrutura supermolecular de polímeros”**. Apostila do Departamento de Engenharia de Materiais. Campina Grande: Universidade Federal da Paraíba, 1989.
37. RABELLO, M. S. **“Aditivção de polímeros”**. 1 ed. São Paulo: Artliber, 2000.

38. FECHINE, G. J. M. **“Fotodegradação de termoplásticos semi-cristalinos”**. Campina Grande: UFPB, 1998. Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba –UFPB – Campina Grande, 1998.
39. FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIOR, R. M. **“The effect of ultraviolet stabilizers on the photodegradation of poly(ethylene terephthalate)”**. *Polymer Degradation and Stability*, 75, 153-159 (2002).
40. FECHINE, G. J. M. **“Fotodegradação e fotoestabilização do poli (tereftalato de etileno)”**. Recife: UFPE, 2001. Tese de Doutorado do Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Pernambuco –UFPE – Recife, 2001.
41. BIKIARIS, D. N.; KARAYANNIDIS, G. P. **“Effect of carboxylic end groups on thermooxidative stability of PET and PBT”**. *Polymer Degradation Stability*, 63, 213-218 (1999).
42. PAOLI, M. **“Polímeros: degradação e estabilização”**. Instituto de Química – UNICAMP. São Paulo (1995).
43. DZIECIOL, M.; TRZESZCZYŃKI, J. **“Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly (ethylene terephthalate)”**. *Journal of Applied Polymer Science*, 69, 2377-2381 (1998).
44. BOTELHO, G.; QUEIRÓS, A.; LIBERAL, S.; GIJSMAN, P. **“Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate)”**. *Polymer Degradation Stability*, 74, 39-48 (2001).
45. ALLEN, N. S.; EDGE, M.; MOHAMMADIAN, M. **“Hydrolytic degradation of poly (ethylene terephthalate): importance of chain scission versus crystallinity”**. *European Polymer Journal*, 27, 1373-1378 (1991).
46. DUVALL, D. E. **“Environmental degradation of PET and its potential effect on long-term mechanical properties of oriented PET products”**. *Polymer-Plastic Technology Engineering*, 34, 227-242 (1995).

47. LAUNAY, A.; THOMINETTE, F.; VERDU, J. **“Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) A steric exclusion chromatography study”**. *Polymer Degradation e stability*, 63, 385-389 (1999).
48. MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. **“Recyclability of PET from virgin resin”**. *Materials Research*, 2, 33-38 (1999).
49. TORRES, N.; ROBIN, J.J.; BOUTEVIN, B. **“Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate) before and after injection molding”**. *European Polymer Journal*, 36, 2075-2080 (2000).
50. INCARNATO, L.; SCARFAT, P.; DI MAIO, L.; ACIERNO, D. **“Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion”**. *Polymer*, 41, 6825-6831 (2000).
51. LOONTJENS, T.; PAUWELS, K.; DERKS, F.; NEILEN, M.; SHAM, C. K.; SERNÉ, M. **“The action of chain extenders in Nylon-6, PET, and model compounds”**. , 1813-1819 (1997).
52. JACQUES, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; NIELD, E. **“Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of PET/PBT blends: Chromatographic evidence of a molecular weight increase due to the creation of bonds of two different natures”**. *Polymer*, 38, 5367-5377 (1997).
53. SILVA, S. M. L.; DIAS, M. L. **“Reactive Processing of Nylon-6 and triphenyl phosphite. I. Molecular weight changes”**. *Journal of Polymer Engineering*, 6, 543-558 (2001).
54. JACQUES, B.; DEVAUX, J.; LEGRAS, R.; NIELD, E. **“Reactions induced by triphenyl phosphite addition during melt mixing of poly(ethylene terephthalate)/poly(buthylene terephthalate) blends: influence influence of phosphite struture and polyester chain–end concentration”**. *Polymer*, 37, 4085-4097 (1996).
55. POHL, H.A. **“Determination of carboxyl end groups in a polyester, polyethylene terephthalate”**. *Analytical Chemistry*, 26, 1614-1616 (1954).