

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**PÓS-CONDENSAÇÃO EM ESTADO SÓLIDO DE POLI (ETILENO
TEREFTALATO)**

Autor: **Jorge Wanderley Ribeiro**
Orientador: **Prof. Dr. Chang Tien Kiang**
Co-Orientador: **Prof. Dr. Artur Zaghini Francesconi**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas – São Paulo

Fevereiro/2002



UNIDADE	BC
1ª CHAMADA	T/UNICAMP
	R354p
	EX
OMBO BC/	82535
ROC.	16-124703
C	<input type="checkbox"/>
	D <input checked="" type="checkbox"/>
REÇO	R\$ 11,00
ATA	13103102
º CPD	

CM00180704-6

B ID 283925

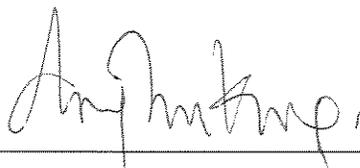
FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

R354p Ribeiro, Jorge Wanderley
 Pós-condensação em estado sólido de poli(etileno tereftalato) /
 Jorge Wanderley Ribeiro.--Campinas, SP: [s.n.], 2002.

 Orientadores: Chang Tien Kiang e Artur Zaghini Francesconi.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
 Faculdade de Engenharia Química.

 1. Polímeros. 2. Viscosidade. 3. Difusão. 4. Peso molecular. I.
 Kiang, Chang Tien. II. Francesconi, Artur Zaghini. III.
 Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia
 Química. IV. Título.

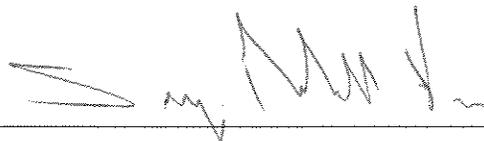
Dissertação de Mestrado defendida por Jorge Wanderley Ribeiro e aprovada em
28/02/2002 pela banca examinadora constituída pelos seguintes doutores:



Prof. Dr. Chang Tien Kiang



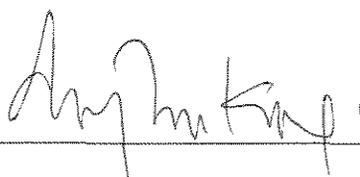
Prof. Dr. João Sinézio de C. Campos



Dr. Sérgio Rebello Ferreira

200306884

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia
Química



Prof. Dr. Chang Tien Kiang

Aos meus pais, Lucinda e Jorge, que com todo seus esforços proporcionaram-me alcançar mais um dos meus objetivos. Dedico carinhosamente este trabalho, como forma de retribuir todo o carinho, amor e dedicação que em toda a minha vida recebi e continuo recebendo. Que DEUS sempre os proteja.

Agradecimentos

No decorrer deste trabalho, várias pessoas me ajudaram muito, quer seja direta ou indiretamente. Sendo assim, gostaria de dividir toda a minha alegria, satisfação e mérito com todos os que de alguma forma foram importantíssimos na realização desta dissertação, agradecendo-os do fundo do meu coração da forma mais sincera possível.

- À DEUS, pela minha saúde e força de vontade.
- Aos meus pais, Lucinda e Jorge, por me ampararem e auxiliarem em todos os momentos difíceis encontrados.
- Aos meus irmãos, Cleonice, Márcio, Wellington e Vanessa, por me aturarem em momentos de ansiedade.
- À Tatiana, pela compreensão, e grande ajuda despendida no decorrer deste trabalho.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Chang Tien Kiang, pela orientação, liberdade concedida e total compreensão dos problemas particulares por quais passei.
- Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Artur Zaghini Franesconi, pela compreensão e permissão do uso de seu laboratório de forma integral.
- À Profa. Dra. Leila Peres pela ajuda na realização de ensaios primordiais à minha dissertação.
- Ao Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho, pelas brilhantes idéias apresentadas no decorrer deste trabalho.
- Aos companheiros do Laboratório de Termodinâmica, Ricardo Belchior Torres e Márcio Nagamachi pelas idéias e informações disponibilizadas.
- A dois grandes amigos, Sérgio e Gilton, que me mostraram que a vida nem sempre é um mar de rosas e sempre que precisei, prontamente me ajudaram.
- Aos amigos, Alex Weyl, João Batista, Marcos Paulo e Sérgio, pelo convívio durante todo o período de realização dos meus experimentos.
- Aos Funcionários da FEQ, pelos serviços prestados.

- A todos os amigos do DTP e da FEQ, que sempre me ajudaram e me acolheram.
- Ao funcionário Valmir Augusto Dantas e ao estagiário Rodolfo Cardoso de Jesus, pela ajuda com a organização do laboratório e execução de análises.
- À CAPES, pela bolsa de estudos, que representou uma segurança para a realização do meu trabalho.
- Aos Funcionários da Divisão de Materiais (AMR) do Centro Técnico Aeroespacial, pelas análises efetuadas e pelo empréstimo de alguns materiais.
- À Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda., pela doação da matéria prima e dos reagentes utilizados em todo o meu trabalho.
- Ao amigo, Walter Spinardi Júnior pela ajuda na realização de alguns ensaios.

“Quando eu era um jovem razoavelmente precoce, fiquei impressionado com a futilidade das esperanças e das ambições que acossam, incansavelmente, a maioria dos homens durante toda a sua vida. Além disso, muito cedo percebi a crueldade desta busca que, naquele tempo, era muito, mais cuidadosamente disfarçada pela hipocrisia e por palavras brilhantes. Todos estavam condenados a participar dela, pela mera exigência de seus estômagos.”

Albert Einstein

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a pós condensação em estado sólido (SSP) do poli(etileno tereftalato) (PET).

O PET é largamente utilizado em diversas aplicações. No entanto, há a necessidade da obtenção de um polímero com um alto peso molecular para que se possa obter bons plásticos para embalagens e também para a engenharia. A quantidade de subprodutos, como a água, o acetaldeído e o etileno glicol, que são gerados durante a síntese do polímero em questão, também devem ser as mínimas possíveis, tendo em vista as preocupações ambientais, associada à acirrada corrida do mercado globalizado, visando baixo custo, alta rentabilidade e qualidade do produto.

A água e o acetaldeído em geral são removidos por difusão com um pré-aquecimento a 170 °C e o etileno glicol também é removido por difusão, porém a uma temperatura entre 5 e 40 °C abaixo do ponto de fusão do polímero (250 °C), adicionalmente, os grupos terminais de cadeia que estão livres reagem entre si, permitindo o aumento do peso molecular do polímero.

O polímero de PET utilizado neste trabalho foi fornecido pela Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda. e o equipamento para efetuar as reações de pós-condensação foi uma autoclave da empresa LECO® Corporation, modelo RA - 1 A-1, existente no laboratório de Termodinâmica da Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP

Todos os experimentos foram efetuados sob vácuo abaixo de 200 miliTorr e com polímero com morfologia inicialmente amorfa e semicristalina, ambos com e sem choque térmico com nitrogênio líquido.

O choque térmico nos polímeros amorfos e semicristalinos com o nitrogênio líquido, foi efetuado com a intenção de gerar microporos ou microfissuras nos mesmos, de forma a facilitar a difusão dos subprodutos do interior dos pellets para a superfície dos mesmos. A aplicação do vácuo foi feita para remover os subprodutos difundidos para a superfície dos pellets e também para o interior do vaso de reação, de forma a não permitir um equilíbrio de fase entre ambos, o que seria prejudicial à reação de SSP.

A aplicação de métodos de caracterização, tais como SEM, DSC, TGA, difração de raios-X, medida de viscosidade intrínseca (VI), medida de densidade e porcentagem de

cristalização, após a SSP das amostras, permitiram que fossem observadas diferenças comportamentais entre polímeros amorfos e semicristalinos submetidos ao choque térmico com nitrogênio líquido. Isto permitiu-nos verificar que a morfologia do PET utilizado após o choque térmico influencia na características obtidas nos polímeros após a reação de SSP

Os resultados de alguns experimentos com o choque térmico foram muito satisfatórios, pois, após a SSP com 8 horas obteve-se polímeros com viscosidade intrínseca (VI) dentro da faixa comercialmente especificada ($0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$).

O tempo de 8 horas para se concretizar a SSP e elevar a VI do polímero para $0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$ é bastante expressivo, pois industrialmente obtém-se esta mesma viscosidade após um período de 18 horas de SSP. Entretanto cabe lembrar que neste trabalho a metodologia aplicada é totalmente diferente do processo comercial, o que inviabiliza qualquer comparação entre ambos.

Palavras-chaves : Polímeros, Viscosidade, Difusão, Peso molecular.

ABSTRACT

In this work it was studied the solid state post condensation of poly(ethylene terephthalate) (PET), which is required to obtain good plastics packs as well as for engineering applications. PET with a high molecular weight and with a minimum amount of by-products, such as water, acetaldehyde and ethylene glycol, that are generated by the polymeric degradation of the own in subject during its synthesis, is necessary for such applications.

The water and the acetaldehyde are removed by diffusion with a initial heating at 170 °C and the ethylene glycol is also removed by diffusion, at temperatures 5 to 40 °C below the melting point of the polymer (240 °C). Additionally, the end groups are free to react with other, allowing the increase of the molecular weight of the polymer.

The PET polymer used was supplied by Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda. and the equipment used to run the reactions of post condensation is an autoclave made by LECO® Corporation, model RA - 1A-1.

The experiments were performed under vacuum below 200 miliTorr and amorphous and crystalline type polymer, both with and without thermal impact with liquid nitrogen. This thermal impact was utilized for creating micropores or crazing, in order to diffusion of by-products to pellets surface. The vacuum was utilized in order to remove by-products inside the reaction vessel, so that, the equilibrium among the pellets surface and the inside of reaction vessel is prevented.

Methods of characterization such SEM, DSC, TGA, WAXS, Intrinsic Viscosity, density and cristalinity were employed to observe how the differences in the initial morphology of PET influence the final viscosity after the solid state postcondensation reaction.

The experimental results were satisfactory. It was obtained an intrinsic viscosity around $0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$ in a period of 8 hours of reaction.

SUMÁRIO

Resumo	i
Abstract	iii
Sumário	iv
Nomenclatura	viii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 – Introdução	3
1.2 – Objetivos	4
Capítulo 2 – Revisão da literatura	7
2.1 – Introdução	9
2.2 – Perspectivas históricas	9
2.3 – A produção do PET	10
2.4 – A pós-condensação no estado sólido (SSP)	13
2.5 – A propagação da polimerização e a degradação do polímero	15
2.6 – Trabalhos anteriores	18
2.7 – Análise da bibliografia sobre a pós-condensação em estado sólido do PET	33
Capítulo 3 – Materiais e métodos	37
3.1 – Reagentes químicos	39
3.2 – Equipamentos e acessórios	39
3.3 – Autoclave Barnes	40
3.4 – Descrição da metodologia experimental	46
3.4.1 – Preparação das amostras de PET	46
3.4.2 – Preparação da autoclave Barnes	46

3.4.3 – Montagem da parte móvel	46
3.4.4 – Acionamento da autoclave	47
3.5 – Descrição dos métodos de análises	48
3.5.1 – Viscosidade intrínseca – (VI)	48
3.5.1.1 – Introdução teórica	48
3.5.1.2 – Cálculo da viscosidade intrínseca do polímero de PET	49
3.5.1.3 – Preparação das amostras a serem analisadas	52
3.5.1.3.1 – Aparelhagem utilizada	52
3.5.1.3.2 – Reagentes	53
3.5.1.3.3 – Procedimento	53
3.5.1.4 – Cálculo da VI	54
3.5.2 – Análise termogravimétrica – TGA	56
3.5.3 – Calorimetria exploratória diferencial – DSC	57
3.5.4 – Microscopia eletrônica exploratória – SEM	58
3.5.5 – Análise de densidade e taxa de cristalização	59
3.5.6 – Difração de raios-X de grandes ângulos (WAXS)	61
3.5.7 – Tamanho dos Cristais	62
3.5.8 – Volume médio dos cristais das amostras ao longo da SSP	63
3.5.9 – Número médio de cristais nas amostras ao longo da SSP	63
Capítulo 4 – Resultados e discussões	65
4.1 – Introdução	67
4.1.1 – SEM da amostra de PASCTSSSP	68
4.1.2 – SEM da amostra de PACCTSSSP	69
4.1.3 – SEM da amostra de PSSCTSSSP	71

4.1.4 – SEM da amostra de PSCCTSSSP	72
4.1.5 – DSC da amostra de PASCTSSSP	75
4.1.6 – DSC da amostra de PSSCTSSSP	75
4.1.7 – TGA da amostras de PASCTSSSP	76
4.1.8 – TGA da amostra de PSSCTSSSP	77
4.1.9 – Difratoogramas das amostras de PASCTSSSP e PSSCTSSSP	78
4.2 – Resultados experimentais	79
4.2.1 – Microscopia Eletrônica Exploratória – SEM	80
4.2.1.1 – PASCTSSP4H	80
4.2.1.2 – PACCTSSP4H	81
4.2.1.3 – PASCTSSP8H	82
4.2.1.4 – PACCTSSP8H	83
4.2.1.5 – PSSCTSSP4H	84
4.2.1.6 – PSCCTSSP4H	85
4.2.1.7 – PSSCTSSP8H	86
4.2.1.8 – PSCCTSSP8H	87
4.2.2 – Calorimetria exploratória diferencial – DSC	90
4.2.2.1 – PASCTSSP4H	90
4.2.2.2 – PACCTSSP4H	91
4.2.2.3 – PASCTSSP8H	91
4.2.2.4 – PACCTSSP8H	92
4.2.2.5 – PSSCTSSP4H	92
4.2.2.6 – PSCCTSSP4H	93
4.2.2.7 – PSSCTSSP8H	93
4.2.2.8 – PSCCTSSP8H	94

4.2.3 – Análise termogravimétrica – TGA	99
4.2.3.1 – PASCTSSP4H	99
4.2.3.2 – PACCTSSP4H	100
4.2.3.3 – PASCTSSP8H	100
4.2.3.4 – PACCTSSP8H	101
4.2.3.5 – PSSCTSSP4H	101
4.2.3.6 – PSCCTSSP4H	102
4.2.3.7 – PSSCTSSP8H	102
4.2.3.8 – PSCCTSSP8H	103
4.2.4 – Viscosidade intrínseca – VI	107
4.2.5 – Densidade e porcentagem de cristalização das amostras	108
4.2.6 – Difração de Raios-X	110
4.2.2.1 – PASCTSSP8H	110
4.2.2.2 – PACCTSSP8H	110
4.2.2.3 – PSSCTSSP8H	111
4.2.2.4 – PSCCTSSP8H	111
4.2.7 – Tamanho dos Cristais	114
4.2.8 – Volume médio dos cristais das amostras ao longo as SSP	119
4.2.9 – Número médio de cristais nas amostras ao longo as SSP	120
Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros	123
5.1 – Conclusões	125
5.2 – Sugestões para trabalhos futuros	126
Capítulo 6 - Referências bibliográficas	129

NOMENCLATURA

Letras latinas

- a, b, c = dimensões da célula unitária de PET
- C = Concentração
- C_p = Calor específico
- d = densidade
- K = Constante calorimétrica do equipamento de DSC
- L = Dimensões dos cristalitos
- L(100) = Comprimento do cristal na direção h
- L(010) = Comprimento do cristal na direção k
- L($\bar{1}05$) = Comprimento do cristal na direção l
- T = Temperatura
- T₀ = Temperatura de início da transição
- T_g = Temperatura de transição vítrea
- T_p = Temperatura de pico da transição
- V_α = Volume médio dos cristais
- V_u = Volume estimado da célula unitária de PET

Letras gregas

- β = Largura em radianos à meia altura do perfil de reflexão puro
- λ = Comprimento de onda do raio x
- θ = Ângulo de Bragg
- [η] = Viscosidade intrínseca
- η_{esp} = Viscosidade específica

η_{spred}	= Viscosidade específica reduzida
η_{iner}	= Viscosidade inerente
η_r	= Viscosidade relativa
ΔH	= Entalpia associada à transição
Δm	= Variação de massa da amostra

Sobrescritos

$^{\circ} \text{C}$	= Graus Celsius
R^2	= Coeficiente de correlação dos pontos ao quadrado
\AA	= Angstrom

Abreviaturas

BHET	= Bis-2-hidroxi-etil-tereftalato
CSTR	= Reator contínuo agitado
DEG	= Dietilenoglicol
DMT	= Dimetiltereftalato
DSC	= Calorimetria exploratória diferencial
MEG	= Etilenoglicol
NaOH	= Hidróxido de sódio
OCP	= OrtoCloroFenol
PASCTSSSP	= Polímero amorfo sem choque térmico e antes da SSP
PACCTSSSP	= Polímero amorfo com choque térmico e antes da SSP
PASCTSSP4H	= Polímero amorfo sem choque térmico e SSP com 4 horas
PACCTSSP4H	= Polímero amorfo com choque térmico e SSP com 4 horas
PASCTSSP8H	= Polímero amorfo sem choque térmico e SSP com 8 horas

PACCTSSP8H	= Polímero amorfo com choque térmico e SSP com 8 horas
PBT	= Poli(butileno tereftalato)
PET	= Poli(etileno tereftalato)
PSSCTSSSP	= Polímero semicristalino sem choque térmico e antes da SSP
PSCCTSSSP	= Polímero semicristalino com choque térmico e antes da SSP
PSSCTSSP4H	= Polímero semicristalino sem choque térmico e SSP com 4 horas
PSCCTSSP4H	= Polímero semicristalino com choque térmico e SSP com 4 horas
PSSCTSSP8H	= Polímero semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas
PSCCTSSP8H	= Polímero semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas
ppm	= Parte por milhão
PTA	= Ácido tereftálico purificado
SEM	= Microscopia Eletrônica Exploratória
Sb ₂ O ₃	= Trióxido de antimônio
SSP	= Pós-condensação em estado sólido
TGA	= Análise termogravimétrica
VI	= Viscosidade intrínseca
WAXS	= Raios-X de grandes ângulos (difração de raios-X)
-COOH	= Grupo carboxílico

Capítulo 1

Introdução

1.1 Introdução

A pós-condensação em estado sólido, de acordo com PILATI (1989), só teve uma exploração mais sistemática a partir da década de 60.

A princípio, esta técnica de obtenção de polímeros com altos pesos moleculares é feita de duas maneiras:

- a) A pós-condensação em estado sólido de monômeros → Técnica basicamente laboratorial, pois dependendo do tipo do monômero e da temperatura utilizada, o aumento do peso molecular pode levar de algumas horas à vários dias ou semanas; e
- b) A pós-condensação em estado sólido de pré-polímeros → Técnica utilizada comercialmente.

A técnica de pós-condensação em estado sólido é realizada a uma temperatura abaixo do ponto de fusão do polímero, isto faz com que a síntese de subprodutos de degradação, que são indesejáveis, seja drasticamente reduzida. CHANG (1983).

A pós-condensação ideal do poli(etileno tereftalato) (PET), ou seja, a que permite a obtenção de um polímero com alto peso molecular com um menor tempo de reação, é obtida ao se reduzir a baixíssimos níveis a concentração do etileno glicol e da água existente nos pellets de PET. Sabe-se que esta redução se dá por transferência de massa através dos pellets, segundo MALLON et al (1998c).

Esta transferência de massa através dos pellets é dificultada pela alta cristalinidade do material.

Tendo em vista a dificuldade da difusão do etileno glicol (MEG) e da água do interior dos pellets de PET para a sua superfície, HUANG e WALSH (1998), verificaram que a pós-condensação em estado sólido é afetada pelo fluxo do gás inerte de arraste no interior do reator e pelo tamanho das partículas do polímero.

Desta forma, propuseram a dependência da pós-condensação em estado sólido de um processo químico e dois processos físicos, simultaneamente. São eles:

- a) Controle da reação química → que pode ser reversível;

- b) Controle da difusão interior → difusão dos subprodutos voláteis que estão no interior do polímero; e
- c) Controle da difusão superficial → difusão dos voláteis que estão na superfície do polímero para o gás inerte de arraste.

Baseando-se neste histórico, buscou-se alternativas para facilitar a difusão dos subprodutos indesejáveis do interior dos pellets de PET para a sua superfície, de forma que se pudesse reduzir o tempo da pós-condensação em estado sólido, mantendo-se as características desejáveis de viscosidade do PET.

1.2 Objetivos

Baseando-se principalmente no fato de que as reações de SSP, a temperaturas acima de 200 °C, são limitadas pela difusão de subprodutos (MEG e água) do interior para a superfície dos pellets e pela mobilidade dos grupos terminais de cadeia, propõem-se a obtenção de um número maior de microporos na estrutura dos pellets de PET, de forma a favorecer a difusão, com conseqüente aumento nas velocidades de reações entre os grupos terminais de cadeia e concomitantemente a obtenção de um polímero com alto peso molecular, mantendo-se as características físicas e químicas exigidas pelo mercado consumidor.

O objetivo deste trabalho é encontrar uma forma de se obter um aumento nas reações de SSP utilizando-se de mecanismos físicos tais como: ondas de choque com ultrassom e aquecimento e resfriamento rápido dos pellets em nitrogênio líquido, para que se possa criar microporos ou microfissuras nos pellets e estudar a evolução do tamanho, volume e número médio dos cristais nas amostras de polímero ao longo da SSP com 4 e 8 horas de duração.

Após a utilização dos mecanismos para a criação destas microfissuras ou microporos, o PET será aquecido em uma autoclave até 170 °C e mantido por um período de duas horas, para a eliminação do acetaldeído e da água (operação de secagem). Depois de transcorrido este tempo, a temperatura da autoclave será elevada para 227 °C para a efetivação da pós-condensação em estado sólido (SSP).

Na temperatura de 227 °C foram efetuados experimentos com 4 e 8 horas de duração. Todos estes experimentos foram efetuados sob vácuo abaixo de 200 miliTorr, uma vez que o equipamento não propicia o uso de gás inerte de arraste no interior do vaso de reação para a remoção dos subprodutos, que são difundidos para a superfície dos pellets e então para a atmosfera interior do vaso de reação.

Cabe ressaltar ainda que em todos os experimentos serão utilizados polímeros de PET inicialmente com estrutura amorfa e também semicristalina. Entretanto, vale lembrar que todo polímero amorfo ao passar pela operação de secagem descrita anteriormente deixará de ser amorfo, pois sua morfologia passa a ser equivalente à morfologia de um polímero semicristalino.

Capítulo 2

Revisão da literatura

2.1 Introdução

Segundo RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986), o PET é o polímero com aplicação mais intensiva em fibras, filmes e materiais moldáveis. Em torno de 40% das fibras sintéticas utilizadas no mundo são de PET.

Aproximadamente 3 milhões de toneladas de PET foram produzidas em 1990 e perto de 8 milhões de toneladas em 2000.

As resinas de poli(etileno tereftalato) são produzidas para a fabricação de embalagens rígidas, tais como: garrafas, potes, frascos e também para a fabricação de componentes elétricos, motores, chapas radiográficas, fitas magnéticas e de vídeo e ainda para uso como plásticos de engenharia, etc.

O poli(etileno tereftalato), conhecido internacionalmente pela sigla "PET", é classificado quimicamente como um polímero poliéster termoplástico e é representado nas embalagens pelo seguinte símbolo:



Extensivos estudos relacionados aos aspectos de síntese, estrutura, propriedades e aplicações aparecem na literatura. No entanto, aspectos químicos e de engenharia associados a este polímero não têm sido revistos criticamente, deixando lacunas quanto aos avanços acontecidos, podendo afetar o progresso e o entendimento de problemas específicos com o PET.

2.2 Perspectivas Históricas

Ainda de acordo com RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986), poliésteres com estruturas moleculares lineares são conhecidos desde 1940, quando Carothers e seus colaboradores obtiveram o poliéster alifático. Estes poliésteres puderam ser utilizados na preparação de fibras têxteis.

Na década de 50, o PET passou a ser utilizado também na fabricação de componentes elétricos e posteriormente, na década de 70, devido às necessidades alimentares da vida moderna, passou a ser utilizado como plásticos para embalagens.

Desde então assumiu um papel de grande importância comercial em praticamente todo o mundo.

2.3 A produção do PET

O PET é produzido industrialmente por duas vias químicas:

- a) Esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (MEG); e
- b) Transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (MEG).

A resina PET para embalagens rígidas é caracterizada por possuir uma viscosidade intrínseca (VI) maior do que a do PET para aplicações de filmes e fibras ($0,800 \pm 0,020$ dl.g⁻¹ para embalagens rígidas e $0,600 \pm 0,020$ dl.g⁻¹ para filmes e fibras). A viscosidade intrínseca, comumente expressa em dl/g, é diretamente proporcional ao peso molecular do polímero.

Segue abaixo o esquema do processo de fabricação e processamento do PET.

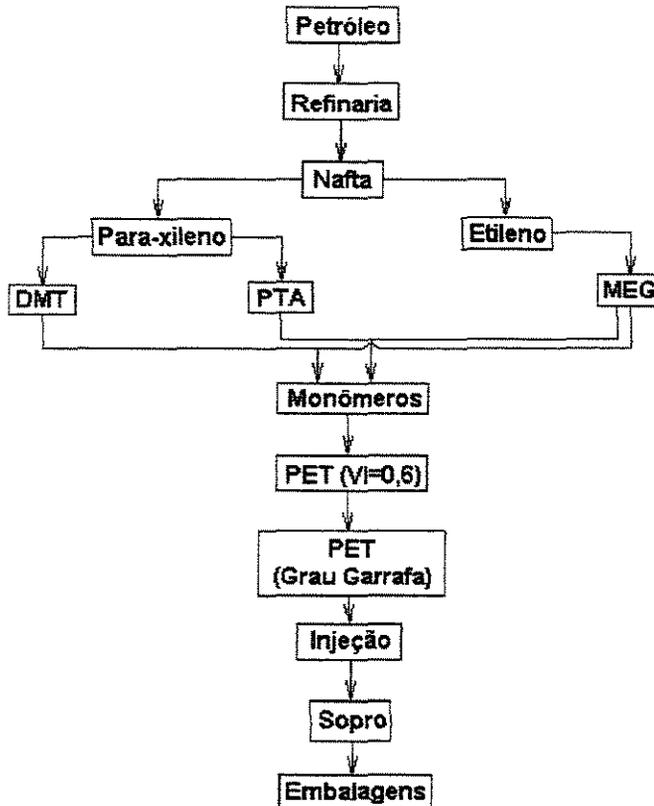


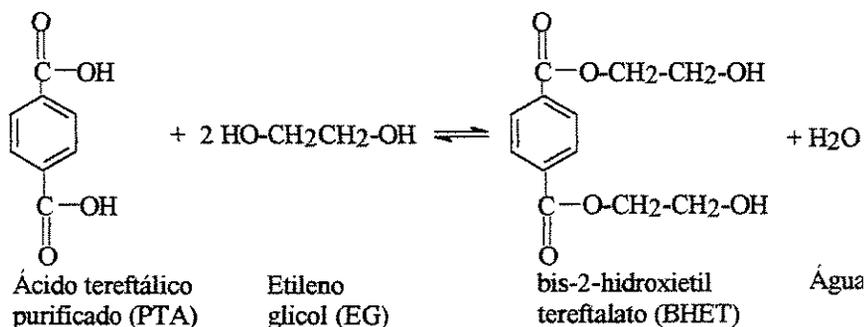
Figura 2.1: Fabricação e Processamento do PET (MANUAL TÉCNICO RHOPET. (1998))

Independentemente da via química escolhida, industrialmente as resinas de PET são produzidas em duas fases.

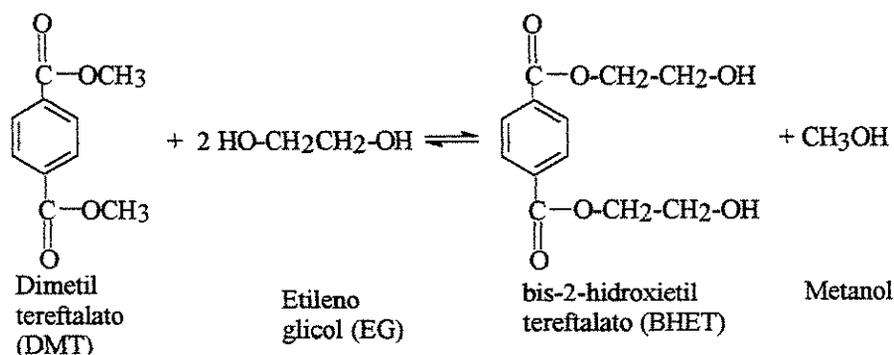
Na primeira fase, o PET amorfo é obtido pela polimerização no "estado líquido" com VI em torno de 0,6. A primeira etapa desta fase depende do processo escolhido, podendo ser a esterificação direta do PTA (representada pela reação 1a) ou a transesterificação do DMT (representada pela reação 1b).

Nesta etapa é formado o bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET), também chamado de monômero da polimerização. Nesta operação, a água ou o metanol formado são retirados continuamente do meio através de colunas de destilação.

O monômero é então transferido para a polimerização, onde, sob alto vácuo, ocorre a policondensação líquida.



Reação 1a: Esterificação direta do PTA

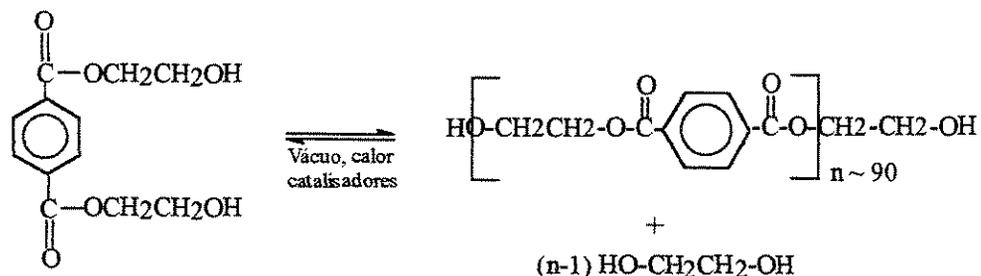


Reação 1b: Transesterificação do DMT

Na operação seguinte, o glicol é eliminado da reação com o aumento da VI do polímero conforme a reação 2.

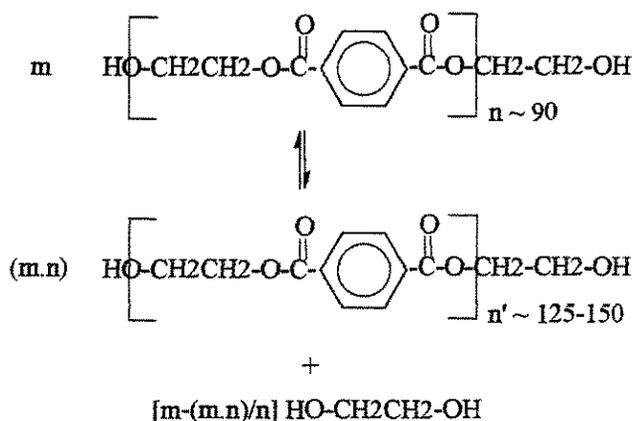
Neste ponto, o polímero amorfo é retirado do polimerizador, resfriado, solidificado, cortado e então armazenado (chamado a partir de agora de pellet).

Não é técnica e economicamente viável produzir resinas PET com $VI > 0,7 \text{ dl.g}^{-1}$ utilizando somente polimerização em fase líquida, pois isto favorece a formação de subprodutos de degradação, como será visto adiante.



Reação 2: Polimerização em fase líquida

Em função disto, recorre-se a uma segunda fase de polimerização, utilizando a pós-condensação no estado sólido (SSP), onde a resina de PET amorfa, obtida na primeira fase de fabricação é cristalizada e polimerizada continuamente (reação 3). A resina é então embalada, estando pronta para ser comercializada .



Reação 3: Polimerização em fase sólida

Esta última etapa no processo de produção do PET é que irá conferir ao mesmo suas características de aplicabilidade, uma vez que estas características são definidas em função da VI atingida.

A figura 2.2 ilustra o incremento da resistência ao impacto com o aumento de VI da resina, mostrando assim a influência que a VI exerce em suas propriedades.

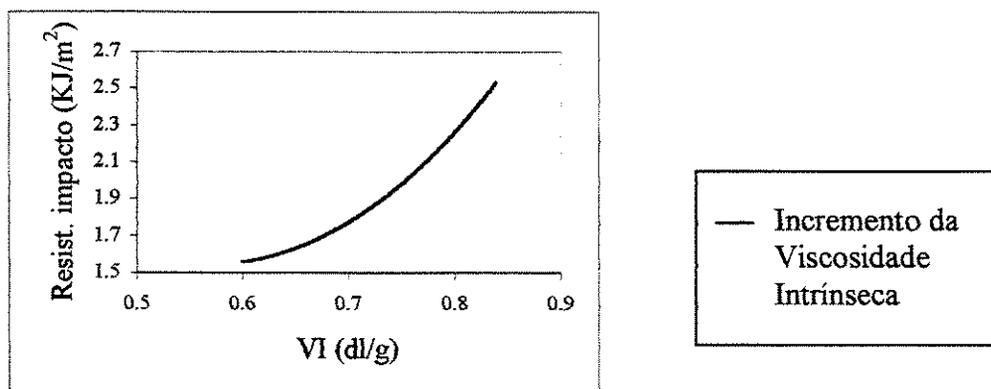


Figura 2.2: Incremento da resistência ao impacto com o aumento de VI da resina (MANUAL TÉCNICO RHOPET. (1998))

2.4 A Pós-condensação no estado sólido (SSP)

De acordo com PILATI (1989), a primeira evidência de polímeros obtidos por esta técnica foi informada na literatura nos anos 30, mas só na década de 60 que uma exploração mais sistemática deste campo foi levada mais a sério.

A exploração desta técnica para a obtenção de polímeros com altos pesos moleculares, em princípio se deu de duas maneiras:

- a) Pós-condensação em estado sólido de monômeros; e
- b) Pós-condensação em estado sólido de pré-polímeros.

A primeira maneira permite a obtenção de fibras altamente orientadas de forma mais barata, além da obtenção de polímeros com estruturas cristalinas que seriam difíceis de serem obtidas por outros processos. É bastante eficiente para a produção de copolímeros, uma vez que a mistura de dois monômeros diferentes em fase cristalina favorece um crescimento de cadeia, quando submetido a tratamentos térmicos.

Esta técnica é bastante utilizada laboratorialmente, pois dependendo do tipo do monômero e da temperatura utilizada, o tempo para a pós-condensação em estado sólido dos monômeros pode variar de algumas horas a vários dias ou semanas. Porém, nenhum

dados relativos aos pesos moleculares de polímeros obtidos por SSP de monômeros encontram-se disponíveis para uma melhor compreensão desta técnica de polimerização (PILATI (1989)).

Opostamente à técnica de pós-condensação em estado sólido de monômeros, a técnica de pós-condensação em estado sólido de pré-polímeros é bastante difundida e utilizada comercialmente para a produção de poli(etileno tereftalato) (PET), poli(butileno tereftalato) (PBT), náilon 6 e náilon 6,6 de alto peso molecular e com um alto grau de qualidade.

De acordo com CHANG (1983), sabe-se que as melhores características físicas e mecânicas dos polímeros são atingidas com o aumento do seu peso molecular médio.

Neste trabalho, como o polímero de interesse é o PET, cabe salientar que ele também segue a tendência proposta por CHANG (1983). Exemplificando, podemos citar que a aplicação do PET em fibras requer deste polímero uma VI de aproximadamente 0,6 (peso molecular em torno de 18.600), já para a aplicação em frascos para refrigerante sua VI deve ser de 0,80 (peso molecular em torno de 30.000) e para fios industriais sua VI deve ser de 0,85 ou mais (peso molecular acima de 45.000).

Vários métodos são utilizados para que se possa produzir o PET com alto peso molecular, os principais deles são:

- a) Continuação da sua polimerização em estado fundido;
- b) Reação de acoplamento de cadeia;
- c) Polimerização no estado sólido (SSP); e
- d) Polimerização no estado intumescido.

O primeiro método requer alto consumo de energia devido ao sistema de agitação e provoca excessiva degradação térmica, devido ao tempo prolongado do processo.

No segundo caso, a reação tem um tempo curto, mas pode gerar uma quantidade ainda maior de subprodutos de degradação.

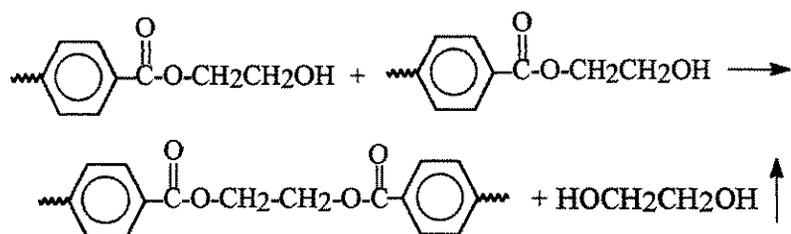
Como já mencionado anteriormente, com a SSP pode-se produzir o PET com ótima qualidade e com um alto peso molecular. A reação de SSP é promovida aquecendo-se o pré-polímero com baixo peso molecular a uma temperatura acima da temperatura de

transição vítrea e abaixo da temperatura de fusão do polímero. A temperatura de reação é usualmente bem abaixo da temperatura no estado fundido, desta maneira os produtos de degradação térmica são drasticamente reduzidos (CHANG (1983)).

O princípio da SSP é muito simples, entretanto, deve-se considerar algumas informações que serão discutidas na seção seguinte.

2.5 A propagação da polimerização e a degradação do polímero

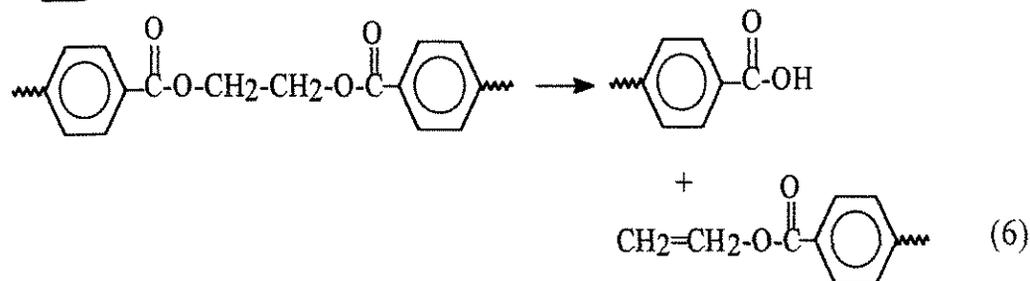
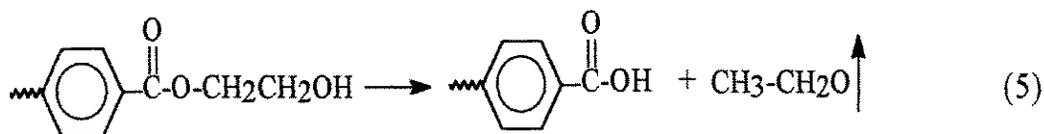
De acordo com CHANG (1983), o aumento das cadeias do PET é realizada pela transesterificação entre os pré-polímeros da seguinte maneira:



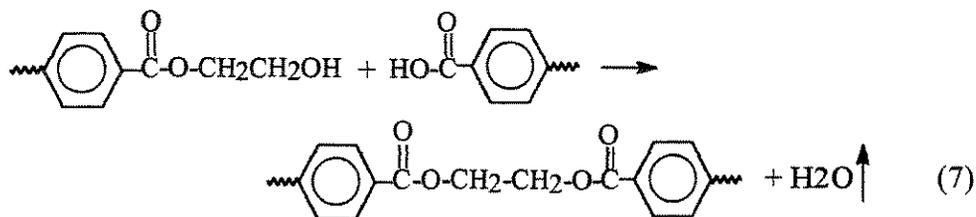
Reação 4: Reação de transesterificação

No entanto, como o pré-polímero é preparado a uma alta temperatura, usualmente ele contém subprodutos de degradação.

O mecanismo para estas reações de degradação não serão tratados nesta revisão. Os subprodutos de degradação incluem oligômeros cíclicos (derivados da substituição do ácido benzóico), além disto, o grupo carboxílico (-COOH) também são encontrados em todos os casos. As principais reações simplificadas são:



Reações 5 e 6: Reações de Degradação no PET



Reação 7: Reação de esterificação

As reações 4 e 7 do esquema mostrado anteriormente são as equações de propagação da polimerização.

Como sabemos a SSP é efetuada promovendo-se o aquecimento térmico dos pré-polímeros, no entanto, este tratamento térmico deve ser a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de fusão do polímero. Por isso é aconselhável, segundo WU et al. (1997), que a SSP seja processada a uma temperatura entre 10 e 50 °C abaixo do ponto de fusão do polímero. No caso de PET a sua temperatura de fusão é de 250 °C.

No entanto, não é só a temperatura que precisa ser controlada para que a SSP se processe, vários outros fatores também podem afetar a velocidade das reações de SSP segundo PILATI (1989) e FAKIROV (1990). Os principais são:

- a-) Tamanho da partícula;
- b-) Peso molecular inicial do polímero;
- c-) Número e tipos de grupos funcionais terminais de cadeia no polímero;
- d-) Tipo de catalisador empregado;
- e-) Cristalinidade do pré-polímero;
- f-) Tempo de reação; e
- g-) Técnica de remoção dos subprodutos da polimerização.

Estes fatores serão explicados posteriormente, pois muitos dos trabalhos efetuados sobre a SSP do PET, procuram mostrar a interferência destes no aumento do peso molecular médio do polímero.

Um outro processo para se efetuar a SSP do PET é através da polimerização no estado intumescido.

Segundo TATE e ISHIMARU (1995), esta é uma técnica que permite a obtenção de polímeros com altos pesos moleculares, utilizando-se de solventes específicos e com

borbulhamento de gás nitrogênio a pressão atmosférica. Estes solventes têm a capacidade de inchar o polímero mas não o dissolvem, além disto eles precisam ter uma boa estabilidade tanto química quanto térmica.

Esta polimerização está rigorosamente relacionada com o grau de inchamento dos pellets. Por exemplo, utilizando-se o terfenil hidrogenado como solvente, foi obtido um PET com viscosidade intrínseca entre 2 - 3 dl.g⁻¹.

A figura 2.3 mostra o efeito do solvente na polimerização no estado intumescido a 205 °C e a figura 2.4 mostra o efeito do solvente na polimerização no estado intumescido a 237 °C.

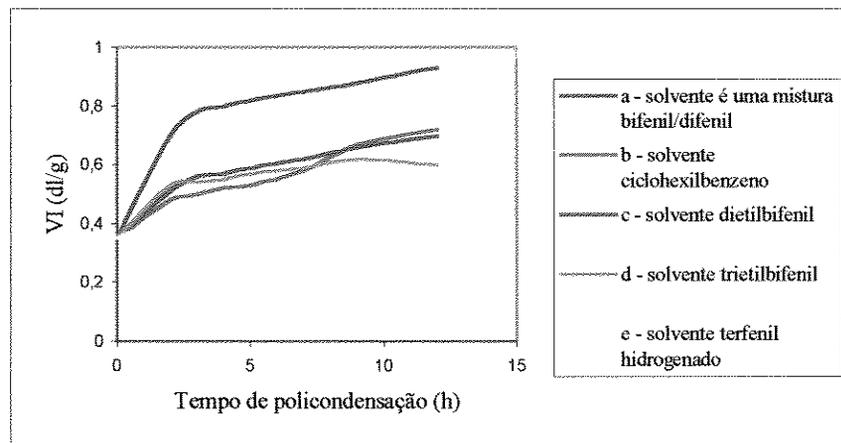


Figura 2.3: Efeito do solvente na polimerização no estado intumescido a 205 °C (TATE et al. (1993))

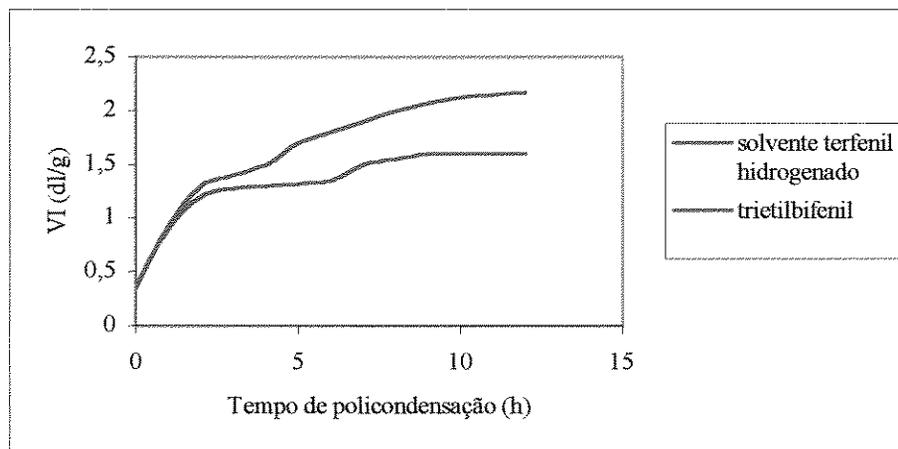


Figura 2.4: Efeito do solvente na polimerização no estado intumescido a 237 °C (TATE et al. (1993))

Observando-se as curvas a, b, c, d e e da figura 2.3, pode-se notar que para um mesmo tempo de reação e uma mesma temperatura (205 °C), os solventes apresentam graus de eficiência bem diferenciados, sendo o melhor deles a mistura bifenil/difenil. Na figura 2.4, podemos notar que o solvente terfenil hidrogenado apresenta eficiência extremamente superior ao solvente trietilbifenil a uma temperatura de 237 °C.

Mesmo a polimerização no estado intumescido sendo muito mais rápida do que a polimerização no estado sólido, ela não é empregada em larga escala industrial pela dificuldade do manuseio do solvente a ser empregado.

2.6 Trabalhos anteriores

Faz-se aqui uma breve revisão das principais publicações sobre a pós-condensação do PET no estado sólido.

O primeiro trabalho experimental de importância foi o de HSU (1967), citado em MALLON (1998c). Este autor investigou a influência da temperatura, tipo e vazão do gás de arraste, tempo de reação e tamanho das partículas de PET no peso molecular médio numérico do polímero submetido à pós-condensação no estado sólido (SSP). Em seus experimentos, a temperatura variava entre 150 e 250°C, e o diâmetro das partículas, entre 0,2 e 4 mm. Seu trabalho foi exclusivamente experimental.

CHEN (1969), fez experimentos sobre a policondensação sólida do náilon 6, do náilon 6,6 e do poli(etileno tereftalato). Estudou a variação do grau de polimerização em função do tempo de reação, da temperatura e do tamanho da partícula. Considerou uma única reação como sendo a responsável pela SSP, mas não explicitou se esta reação é de transesterificação ou esterificação. Realizou experimentos na faixa de 160 a 200°C, com partículas de 2,1 e 3,4 mm de diâmetro e afirmou que a policondensação do PET é cineticamente controlada nas temperaturas entre 160 e 200°C.

CHANG (1970), realizou experiências sobre a SSP do poli(etileno tereftalato), incluindo, além das variáveis estudadas por CHEN (1969), a influência da cristalinidade no coeficiente de difusão dos subprodutos voláteis. Propôs um modelo difusional para a SSP. Não considera o equilíbrio químico da reação. CHANG (1970), trabalhou com temperaturas da ordem de 210 a 250°C e partículas cúbicas de dimensões de 1,6 e 3,2 mm.

GROENINCKX e REYNAERS (1980), propuseram que amostras de PET cristalizadas em condições isotérmicas com temperaturas acima da temperatura de cristalização, são influenciadas na sua morfologia e possuem uma estabilidade térmica da estrutura cristalina aumentada. Esta transformação morfológica é complexa e depende da temperatura de cristalização e do procedimento de aquecimento. De acordo com a natureza do processo vários parâmetros que caracterizam o estado semicristalino da amostra podem ser afetados, como por exemplo, o grau de cristalização, o espaçamento entre as moléculas, a espessura da camada amorfa e cristalina, a perfeição do cristal, a rugosidade da superfície e as estruturas das lamelas cristalinas.

CHANG et al. (1983), realizaram um trabalho experimental com vários tipos de reatores e várias condições de processo (agitação dos pellets, cristalinidade inicial das amostras, temperatura). Propuseram uma série de sugestões para a operação de processos industriais de fabricação de PET por SSP. Preocuparam-se com alguns fatores que afetam a velocidade de reação de SSP, tais como:

a) Balanço entre grupos terminais carboxila e hidroxila.

Duas reações químicas principais ocorrem simultaneamente durante a SSP, são elas a esterificação e a transesterificação. Uma alta concentração de hidroxila no pré-polímero resulta em reações rápidas e uma alta concentração de carboxila no pré-polímero pode ser controlada variando-se o etilenoglicol de origem ou modificando-se a temperatura e o tempo da policondensação.

b) Difusividade.

Na SSP a velocidade de esterificação é o passo determinante, mas acima de 210°C a velocidade da SSP depende da difusão de subprodutos do interior para a superfície do PET.

c) Catalisador.

Pode também auxiliar na SSP. Entretanto, como as cadeias possuem pouca mobilidade não permitem a elas a mesma atividade quanto em estado fundido.

d) Ponto de Colagem.

Normalmente acima de 230°C os pré-polímero de PET se colam. Possíveis razões para este fenômeno são:

d.1) Polidispersividade → Um baixo peso molecular médio dos componentes do PET iniciam sua fusão em temperaturas mais baixas, provocando a colagem dos pellets. Entretanto, se o PET contém os mesmos oligômeros com pesos moleculares mais altos a temperatura de colagem será mais alta.

d.2) Presença de Dietileno glicol (DEG) → Este componente afeta sensivelmente o ponto de fusão do PET, diminuindo a sua concentração a temperatura de colagem será mais alto.

d.3) Cristalinidade → é aumentada com o aquecimento. Quanto mais cristalino é o polímero, melhor definido será o seu ponto de fusão e mais alto será o seu ponto de colagem. Esta cristalização do PET é feita em dois processos:

d.3.1) Nucleação → formação do núcleo; e

d.3.2) Crescimento do núcleo formado.

e) O formato e o tamanhos dos pellets também afetam a sua colagem.

f) Temperatura de reação.

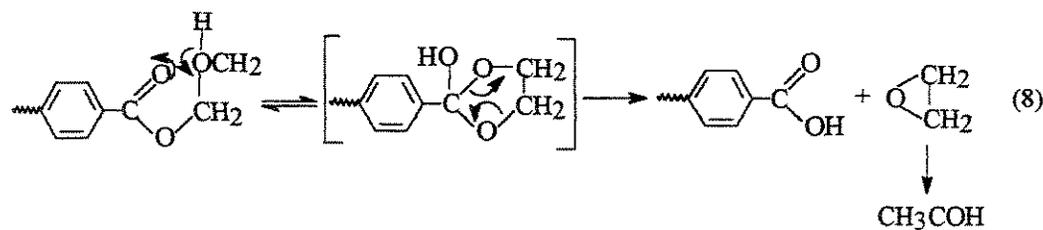
g) Tempo de reação.

h) Pureza do gás de arraste utilizado.

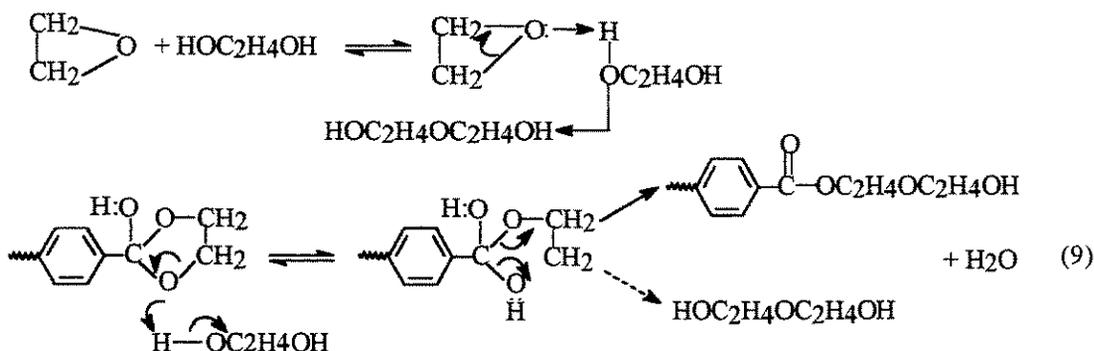
i) Velocidade do fluxo de gás de arraste utilizado.

RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986), mostram com mais detalhes as principais reações de degradação que ocorrem durante todo o estágio de produção do PET, ou seja, na esterificação, na transesterificação, na policondensação e também durante o seu processamento. Estas reações são:

a) Degradação do grupo hidroxila formando óxido de etileno (REIMSCHUESSEL (1980), citado por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986))



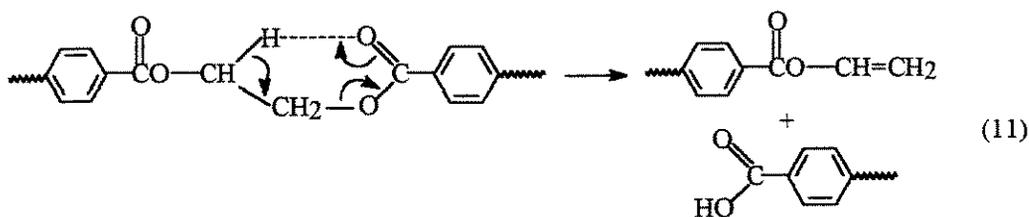
- b) Reação do óxido de etileno com MEG formando DEG ou incorporando DEG na cadeia polimérica.



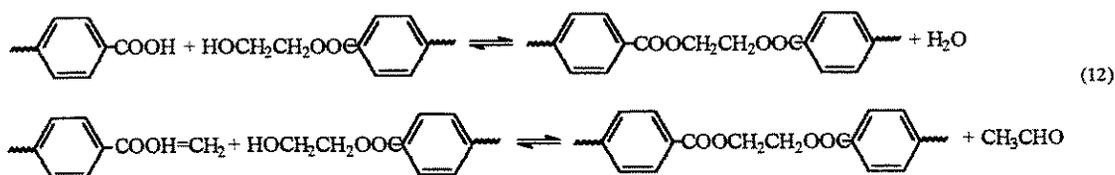
- c) DEG formado pela desidratação do MEG (BUXBAUM (1986), citado por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986))



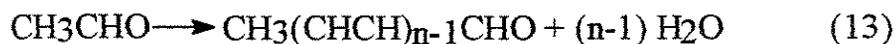
- d) Ruptura térmica da ligação C=O formando grupos finais vinil e ácido (BEDNAS et al. (1981)), citado por RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986))



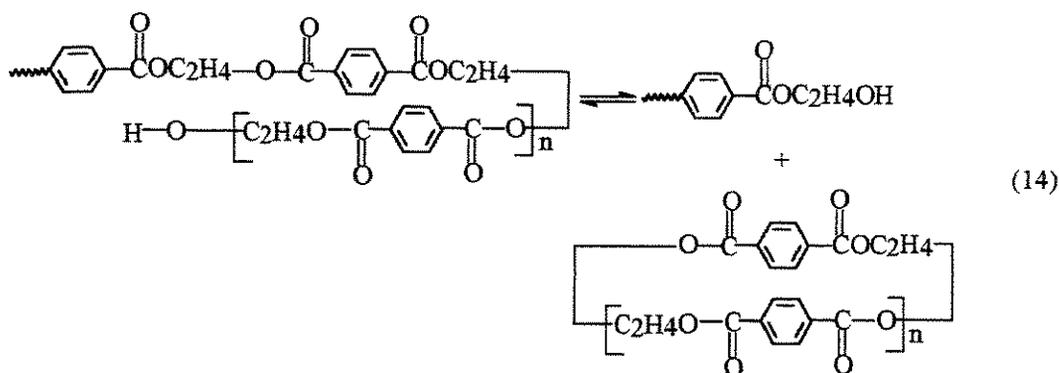
- e) Reação dos grupos finais vinil e ácido com grupos finais hidroxila, ajudando na formação de unidades repetidas



- f) Reação do acetaldeído formando polialdeídos



g) Reações de oligômeros cíclicos



$$n = 1, 2, 3 \dots$$

PARASHAR et al. (1998), comparou a cinética da SSP com a polimerização no estado intumescido e observou :

- Facilidade da remoção dos condensados → devido ao aumento da velocidade de difusão do interior do pellet para a sua superfície;
- O aumento da mobilidade/reactividade dos grupos terminais de cadeias reativas → resultando em uma rápida polimerização; e
- As reações são da ordem de 2,5 a 5 vezes mais rápidas que na polimerização no estado sólido.

RAVINDRANATH e MASHELKAR (1990), desenvolveram um modelo compreensivo da SSP assumindo que a principal reação de policondensação é um equilíbrio de reações e que a remoção dos subprodutos, predominantemente o MEG, favorece o avanço da reação consideravelmente, conforme mostrado na reação 15.



Assumiram que na SSP abaixo de 160°C, o processo era controlado pela velocidade de reação e a altas temperaturas o processo era controlado pela difusão.

Foi também assumido que a variação de cristalinidade não afeta nem a difusão e nem a polimerização no estado sólido.

CHEN et al. (1991), investigaram a despolimerização do PET sob pressão e em presença de MEG e encontraram que a velocidade de despolimerização depende da temperatura, pressão e concentração de MEG. Observaram que esta despolimerização é proporcional ao quadrado da concentração de MEG e é muito mais rápido do que quando à pressão atmosférica.

A glicólise do PET gerou os seguintes produtos: monômero de PET, BHET, oligômeros e maior parte de dímeros e trímeros. Se é utilizada uma alta proporção MEG/PET um equilíbrio entre BHET e oligômeros é rapidamente obtida depois de completada a despolimerização. No caso de baixas proporções de MEG/PET o produto final consiste de oligômeros de alto peso molecular e com um pouco mais de monômeros, dímeros e trímeros.

Os gráficos a seguir ilustram a glicólise do PET a diferentes temperaturas (figura 2.5), pressões (figura 2.6) e concentrações de MEG/PET (figura 2.7).

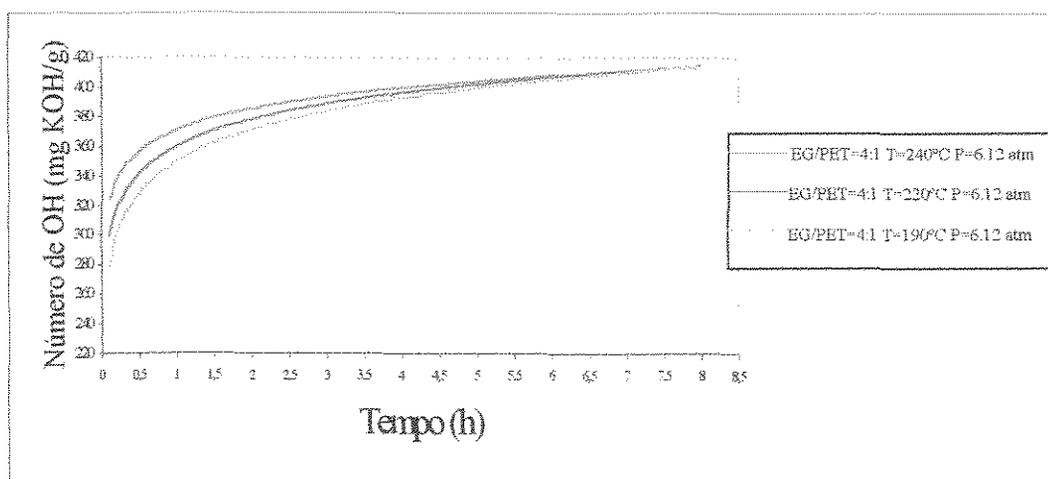


Figura 2.5: Glicólise sob diferentes temperaturas. (CHEN et al. (1991))

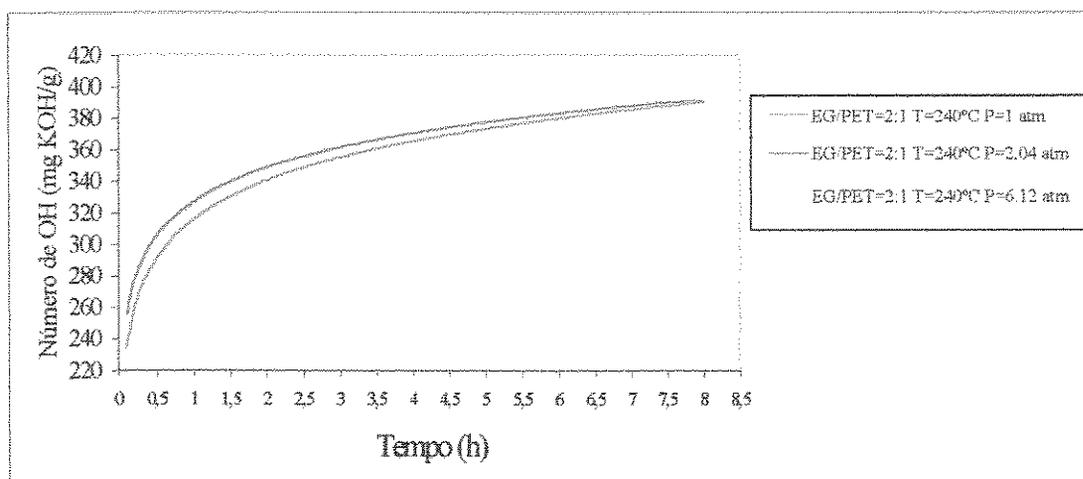


Figura 2.6: Glicólise sob diferentes pressões. (CHEN et al. (1991))

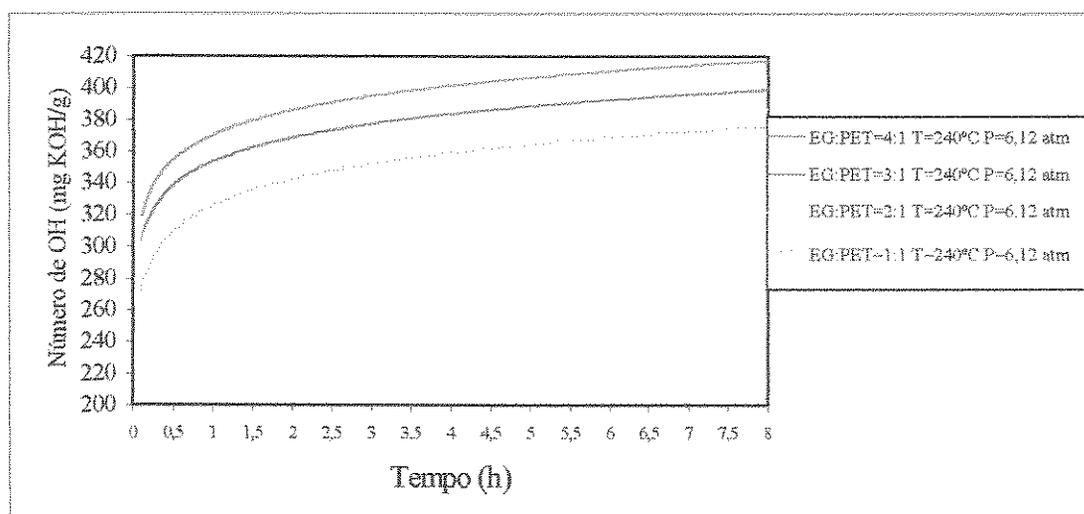


Figura 2.7: Glicólise sob diferentes concentrações de MEG/PET. (CHEN et al. (1991))

DEVOTTA e MASHELKAR (1993), utilizaram fluxo de gás inerte ou aplicação de vácuo para a remoção de subprodutos voláteis formados. Assumiram que a difusividade do MEG não é constante conforme CHANG (1970), e, por isso, o modelo de RAVINDRANATH e MASHELKAR (1984) não pôde explicar as diferenças no grau de polimerização com diferentes gases de arraste tais como: hélio, dióxido de carbono e nitrogênio. O argumento deles, baseado na presença de resistência do gás de arraste não é satisfatório. Assim, tanto com o uso de CO_2 como de N_2 , a resistência é a mesma e por isso

o fluxo de gás deve ser o mesmo. No entanto, como o peso molecular do CO_2 é muito maior do que o peso molecular do N_2 , deve-se considerar o efeito do gás de arraste no volume livre do polímero. A difusividade depende da cristalinidade de acordo com o modelo de volume livre generalizado que foi proposto por KULKARINI E MASHELKAR (1983b), que propuseram que quando diferentes gases de arraste são utilizados, eles são absorvidos e solubilizados no polímero em diferentes velocidades. Propuseram também que a velocidade de reação dos grupos terminais de cadeia dependem do volume livre disponível no polímero e que eles possuem um raio de ação, como mostra a figura 2.8.



Figura 2.8: Raio de ação dos grupos terminais de cadeia. (DEVOTTA E MASHELKAR(1993))

CAMPANELLI et al. (1993), estudaram a degradação do PET fundido com excesso de água, ou seja, a degradação hidrolítica do PET.

Preocuparam-se com a reciclagem de polímeros, mas como há uma variedade de polímeros comercialmente disponíveis, propuseram que são necessários diferentes tipos de tratamento para cada polímero, isto no caso de uma reciclagem química.

Polímeros condensados, como é o caso de poliésteres e poliamidas, podem ser tratados por hidrólise, alcoólise e transesterificação. Para o PET a alcoólise, glicólise e hidrólise tem sido propostas como técnicas de recuperação química.

Na literatura, normalmente as técnicas hidrolíticas encontradas são dependentes de condições ácidas ou básicas e temperaturas abaixo de 200 °C.

No seu trabalho utilizou-se altas temperaturas e pressões em um reator de batelada.

A figura 2.9 pode nos mostrar como a quantidade de água influencia na degradação hidrolítica do PET.

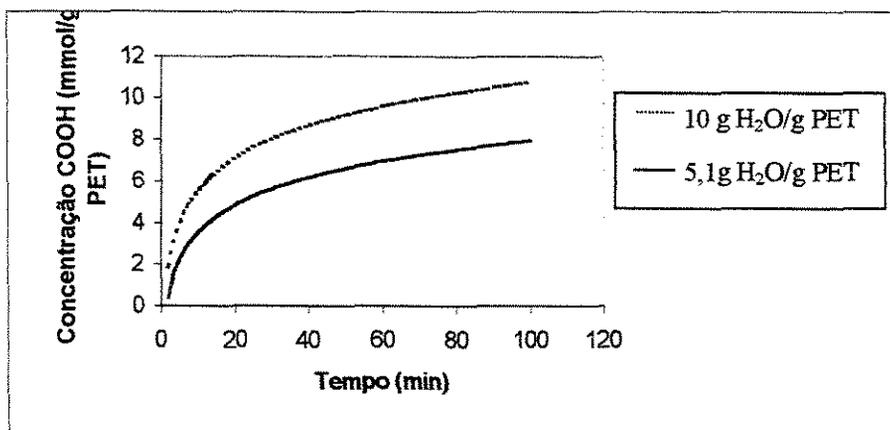


Figura 2.9: Influência da quantidade de água na degradação hidrolítica do PET.(CAMPANELLI et al. (1993))

WARNER e LEE (1994), verificaram que o aumento do peso molecular médio do polímero por SSP aumenta também a tenacidade do mesmo, por exemplo, um aumento no peso molecular médio de 14000 para 87000 aumenta a tenacidade de 10 g/d (1,2 GPa) para mais de 30 g/d (3,7 GPa). Este aumento na tenacidade de fibras permite que elas sejam utilizadas em compósitos reforçados. Entretanto, o aumento de tenacidade e flexibilidade são difíceis de serem preservadas no PET, devido a sua alta viscosidade no estado fundido e à sua alta velocidade de hidrólise.

ZHI-LIAN et al. (1995), propuseram que a SSP só depende da reação química e da difusão do MEG através dos pellets. Porém, de acordo com RAVINDRANATH E MASHELKAR (1984), que assumiram que a principal reação de polimerização é uma reação de equilíbrio, quando a velocidade da reação de policondensação é muito mais rápida do que a velocidade de difusão do MEG através do pellet, a SSP é controlada pelo processo de difusão. Desta maneira a esterificação, a difusão da água e a quantidade de grupos carboxílicos também devem ser considerados. Observaram também a influência da velocidade do fluxo de gás inerte na reação de SSP, como mostra a figura 2.10.

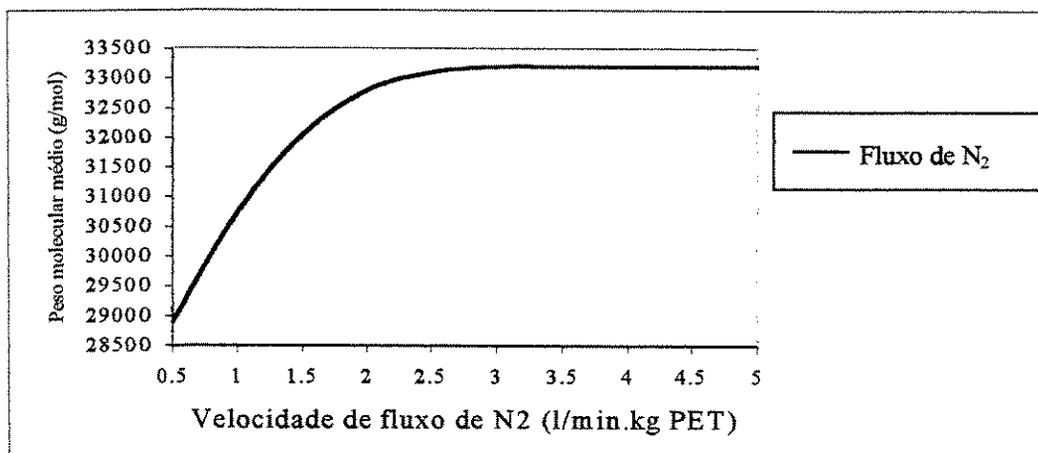


Figura 2.10: Influência da velocidade do fluxo de gás inerte na reação de SSP do PET.
(ZHI-LIAN et al. (1995))

KOKKALAS et al. (1995), estudaram o efeito do catalisador Sb_2O_3 na produção do PET e observaram que mesmo no estado sólido este catalisador age de forma eficiente, pois o peso molecular médio do polímero subiu de 18350 para 40800 depois de 8 horas sob vácuo a uma temperatura de $210^\circ C$ e presença de 2000 ppm de Sb_2O_3 .

Desta maneira, observaram que o catalisador serve para ativar o terminal hidroxila das moléculas para que possam se ligar a outras moléculas e concluíram que a ação do catalisador é bastante significativa mesmo no estado sólido, conforme as tabelas 2.1 e 2.2

Tabela 2.1: Efeito do catalisador Sb_2O_3 na produção do PET. (KOKKALAS et al. (1995))

Amostra de PET	Sb_2O_3	[COOH] (mmol/kg)	[OH] (mmol/kg)	[COOH]+[OH] (mmol/kg)	Peso molecular médio da amostra	Viscosidade intrínseca (dl/g)	Peso molecular a partir da viscosidade intrínseca
Polímero	---	24	73	97	20.600	0,76	21.600
A	---	38	72	110	18.200	0,70	19.000
B	500	39	71	110	18.200	0,70	19.000
C	1000	38	72	110	18.200	0,70	19.000
D	2000	37	72	109	18.350	0,70	19.000

Tabela 2.2: Ação do catalisador na ativação dos terminais hidroxilas das moléculas de PET.

(KOKKALAS et al. (1995))

Temperatura (°C)	Tempo (h)	[COOH](mmol/kg)				[OH](mmol/kg)				Peso Molecular médio da amostra			
		A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
Valor inicial		38	39	38	37	72	71	72	72	18200	18200	18200	18350
180	2	37	38	37	36	71	69	68	65	18500	18700	19000	19800
	4	36	37	36	35	70	67	65	56	18900	19200	19800	22000
	6	35	36	36	35	69	66	60	52	19200	19600	20800	23300
	8	35	36	35	34	68	65	57	45	19400	19800	21700	25300
190	2	35	37	36	36	70	67	59	50	19000	19200	21000	23300
	4	34	36	35	35	68	64	53	44	19600	20000	22700	25300
	6	33	35	35	35	66	62	49	37	20200	20600	23800	27800
	8	32	34	34	33	65	61	45	34	20600	21000	25300	29900
200	2	33	36	35	35	67	64	52	41	20000	20000	23000	26300
	4	32	35	34	33	66	61	44	38	20400	20800	25600	28200
	6	30	34	34	32	64	58	35	31	21300	21700	29000	31700
	8	29	33	33	32	63	53	30	26	21700	23300	31700	34500
210	2	33	34	34	34	67	54	42	33	20000	22700	26000	29900
	4	30	33	32	31	65	44	38	29	21000	26000	28600	33300
	6	29	31	29	29	63	41	30	25	21700	27800	33900	37000
	8	28	29	28	27	61	38	26	22	22500	29900	37000	40800

Estas tabelas podem ser expressadas através da figura 2.11, mostrada a seguir, onde o último peso molecular médio foi obtido depois de aquecimento a 210°C por 8 horas.

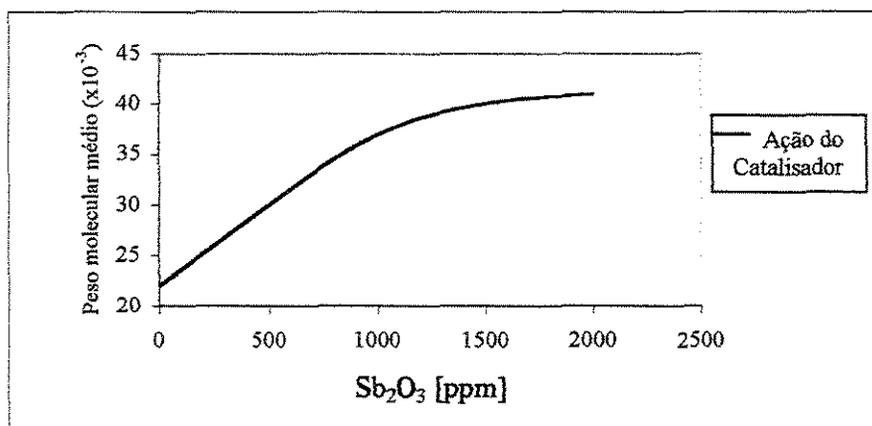


Figura 2.11: Representação gráfica das tabelas 2.1 e 2.2. (KOKKALAS et al. (1995))

TATE e ISHIMARU (1995), sugerem que não há diferenças essenciais na cinética, tanto na polimerização em estado intumescido como no processo da polimerização no estado fundido, pois as energias de ativação são bem próximas, ou seja, 21 kcal.mol^{-1} para a polimerização no estado intumescido e 23 kcal.mol^{-1} para a polimerização no estado fundido. Outras condições para a polimerização, como o tamanho das partículas, a velocidade de fluxo de gás de arraste e a proporção do solvente em relação ao PET, estão relacionadas às velocidades de polimerização no estado intumescido. Porém, se comparadas às constantes de velocidades dos processos de polimerização convencionais (em estado fundido e em estado sólido), as velocidades de polimerização no estado intumescido são cerca de 3 a 5 vezes mais rápida do que por exemplo a SSP a $220 \text{ }^\circ\text{C}$. Porém, as constantes de velocidades de degradação são praticamente as mesmas.

WU et al. (1997), propuseram que para se calcular a velocidade de cada reação ocorrendo no estado sólido, pode-se usar as constantes de velocidade obtidas no estado fundido. Porém, deve-se considerar a diferença entre estado sólido e fundido, pois no estado sólido a velocidade de mobilidade das moléculas são bem menores, retardando a reação entre duas moléculas. Portanto, é necessário envolver a limitação do efeito da difusão na reação. Afirmam que a cristalinidade também é muito importante, pois esta fará com que os subprodutos e os grupos terminais de cadeia fiquem em maior concentração nas regiões amorfas.

O mecanismo de reação foi sugerido a partir da análise das similaridades e diferenças entre o estado sólido e o estado fundido.

MALLON e RAY (1998a), em seu trabalho não partem do princípio que as reações no estado sólido utilizam-se de três aproximações:

- a) Dados empíricos ajustados corretamente;
- b) Reação limitada pela velocidade de difusão no polímero; e
- c) Reação limitada pela velocidade de difusão de moléculas menores,

Para eles a remoção dos condensados é muitas vezes o fator limitante da difusão na SSP, da mesma forma que polímeros com partículas grandes também dificultam a SSP. Propuseram também, que a cristalinidade afeta o equilíbrio cinético das reações e que uma variação dinâmica no grau de cristalinidade afeta o transporte de massa no polímero.

Estes fatos puderam ser confirmados depois de terem efetuado a SSP em diversos reatores, tais como leito fluidizado, químico segregado, CSTR segregado simples, tubular e em fase gasosa.

MALLON et al. (1998b), observaram em um outro trabalho, que deve-se reduzir a baixíssimos níveis a concentração de MEG e água antes de se obter um polímero com alto peso molecular. Esta redução se dá por transferência de massa através do pellet.

Na SSP, o MEG e a água evaporam do sólido para um gás inerte de purga. Esta diluição afeta a pressão parcial do gás de purga, dificultando a transferência de massa no pellet, ou seja, o MEG e a água não saem mais dos pellets.

HSU (1967), relatou a esperada dependência da transferência de massa com o fluxo de gás e que a identificação do tipo de gás a ser utilizado também afeta o peso molecular final esperado. Porém, em seu trabalho, MALLON et al. (1998c) mostraram que o tipo de gás de purga não afeta o peso molecular esperado e não tem efeito significante na SSP do PET.

HSU (1967), fez suas experiências a 250°C, uma temperatura muito acima da temperatura utilizada industrialmente, que é de 226 °C.

Observe a tabela a seguir:

Tabela 2.3: Experimentos do efeito do gás de purga na SSP

Gás de Purga	Viscosidade Intrínseca (trabalho de Mallon) (dl/g)	Peso Molecular Viscosimétrico (trabalho de Mallon)	Peso Molecular Viscosimétrico (no trabalho de Hsu)
Nitrogênio	1,173	36.900	58.000
Dióxido de carbono	1,169	36.700	81.000
Hélio	1,139	35.300	90.000

A tabela 2.3 pode nos mostrar que os pesos moleculares dos polímeros obtidos no experimento de MALLON et al. (1998c) não variaram tanto, como aconteceu no experimento de HSU (1967), daí a conclusão de que o tipo de gás de purga não afeta a SSP. No entanto, a SSP é afetada pela velocidade do fluxo de gás inerte utilizado.

HUANG e WALSH (1998), também verificaram que a SSP é afetada pelo fluxo de gás e pelo tamanho das partículas do polímero. Propuseram que a policondensação depende de um processo químico e dois processos físicos simultaneamente, ou seja:

- a) Controle da reação química → que pode ser reversível;
- b) Controle da difusão interior → difusão dos subprodutos de reação voláteis que estão no polímero; e
- c) Controle da difusão superficial → difusão dos voláteis que estão na superfície do polímero para o gás inerte de arraste.

Em seu trabalho demonstraram alguns pontos importantes, tais como:

- a) O efeito da velocidade do gás de arraste no mecanismo da SSP, conforme a figura 2.12;
- b) O efeito da temperatura no mecanismo da SSP de acordo com o tamanho dos pellets, figura 2.13 e 2.14; e
- c) O efeito da difusão na SSP a várias temperaturas de reação, figura 2.15.

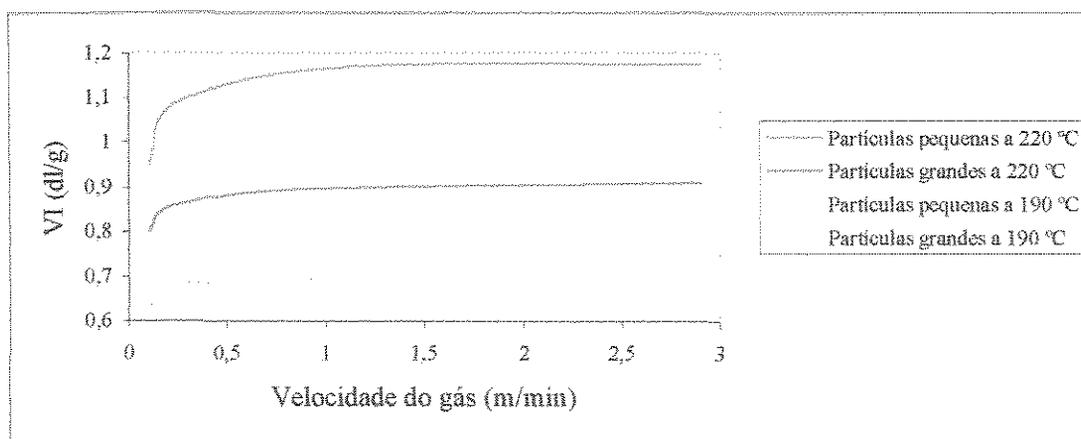


Figura 2.12: Efeito da velocidade do gás de arraste no mecanismo da SSP. (HUANG e WALSH (1998))

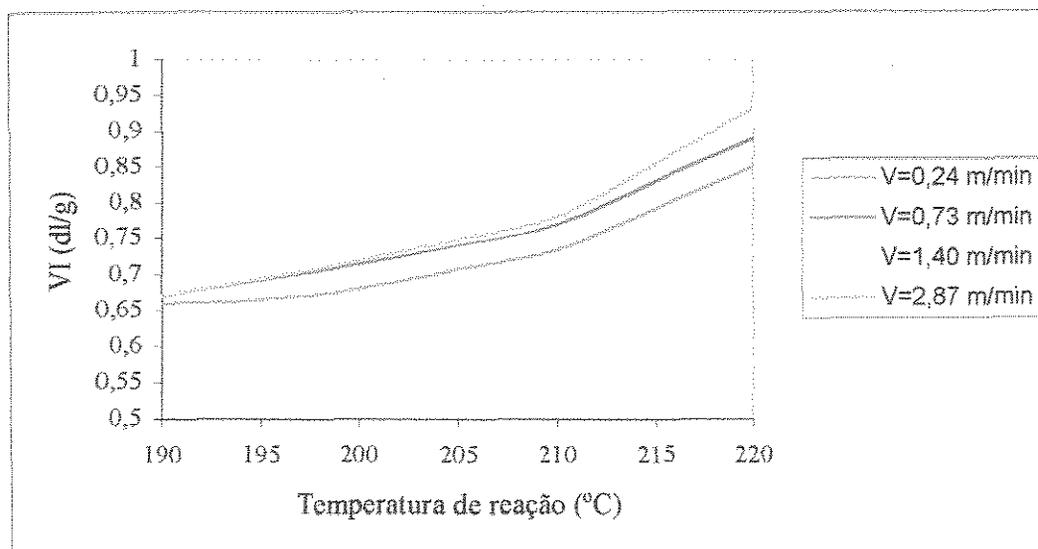


Figura 2.13: Efeito da temperatura na reação de SSP com vários fluxos de velocidade de gás de arraste e com pellets grandes. (HUANG e WALSH (1998))

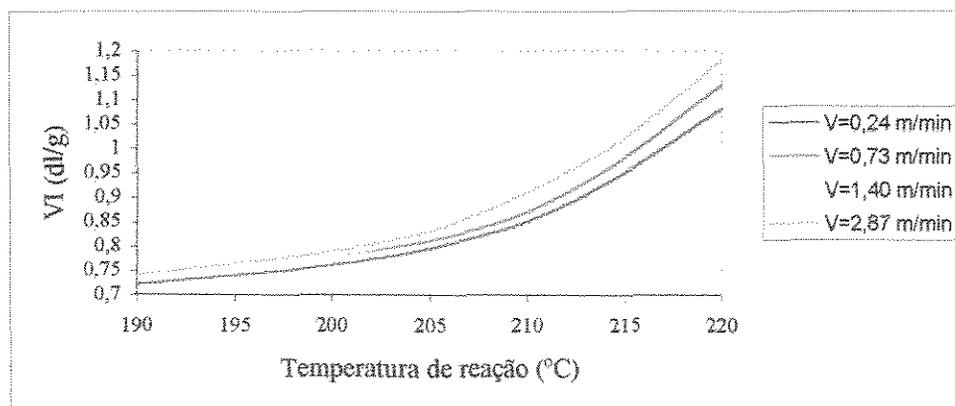


Figura 2.14: Efeito da temperatura na reação de SSP com vários fluxos de velocidade de gás de arraste e com pellets pequenos. (HUANG e WALSH (1998))

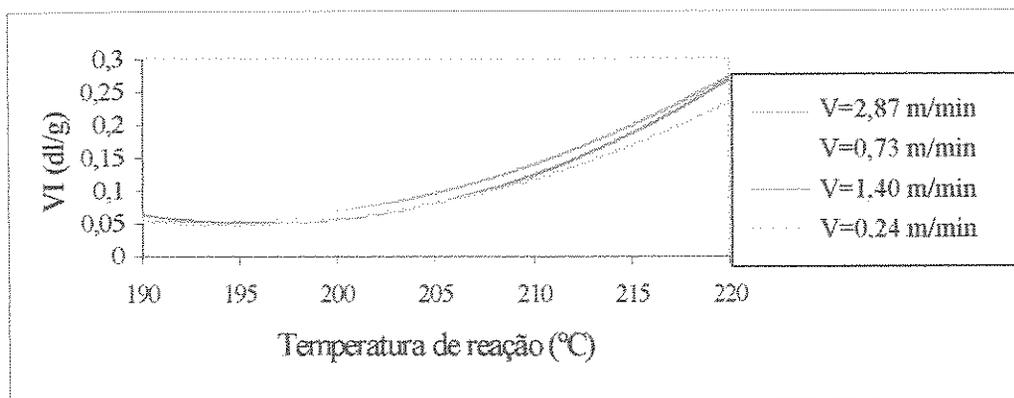


Figura 2.15: Efeito da velocidade de difusão na reação de SSP a várias temperaturas de reação e com vários fluxos de velocidade de gás de arraste. (HUANG e WALSH (1998))

2.7 Análise da bibliografia sobre a pós-condensação no estado sólido do PET

1. Como pôde-se observar na literatura, para aplicações mais específicas do polímero de PET, este deve possuir um alto peso molecular. Este aumento do seu peso molecular pode ser efetuado através de algumas técnicas existentes. No entanto, a técnica mais aplicada comercialmente é a pós-condensação no estado sólido, conhecida como SSP. A SSP consiste, basicamente, em aquecer o pré-polímero a uma temperatura abaixo do seu ponto de fusão para que os grupos terminais de cadeia que se encontram livres possam reagir entre si, aumentando desta forma o peso molecular do polímero. Mas como é de nosso conhecimento, todos processos com tratamento térmicos de polímeros geram subprodutos de degradação, que são prejudiciais à qualidade final desejada do polímero. Além do mais, de acordo com CHANG et al. (1983), FAKIROV (1990), PILATI (1989) e RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986), existem outros fatores importantes, tais como a difusividade, a energia de ativação dos grupos terminais de cadeia, o tamanho dos pellets, o tempo e a temperatura de reação, os tipos de catalisadores e aditivos utilizados na fabricação do polímero, o grau de cristalinidade inicial do polímero, a umidade do polímero, a eficiência da purga dos subprodutos que se difundem através dos pellets, o balanço entre os grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos e a concentração de dietilenoglicol (DEG), que também afetam a SSP do PET. Estes fatores são quase sempre tratados nos trabalhos de um série de investigadores, com a finalidade de avaliar as suas influências nas reações de SSP.

2. A difusão de subprodutos como o MEG e a água, são assuntos diversas vezes tratados por diversos autores. CHANG (1970), propôs que a difusividade é o principal fator que influencia na SSP. No entanto, RAVINDRANATH e MASLHELKAR (1990), analisaram os dados experimentais de CHANG (1970) e propuseram que na SSP abaixo de 160 °C o processo é controlado pela velocidade das reações internas no PET e que a altas temperaturas o processo é controlado pela difusão do interior do pellet para a sua superfície. RAVINDRANATH e MASLHELKAR (1990), cometeram um erro ao assumirem que a cristalinidade do pré-polímero não afeta a difusão e nem a polimerização no estado sólido. ZHI-LIAN et al. (1995), ainda neste seguimento, verificaram que a SSP não é apenas controlada pela difusão do MEG, mas também pela velocidade das reações de esterificação, além da difusão da água resultante da reação dos grupos -COOH existentes no polímero.

3. WU et al. (1997), estudaram as reações de aumento do peso molecular do polímero de PET tanto no estado sólido como no estado fundido e propuseram as mesmas constantes de velocidade para ambos os casos, a única diferença entre estes dois processos é que no estado sólido a mobilidade das moléculas é muito menor. Por este motivo a reação entre duas moléculas acaba sendo retardada, pois o raio de ação dos grupos terminais de cadeia dependem do volume livre disponível no polímero, conforme DEVOTTA e MASHELKAR (1993).

4. Para que se possa remover o MEG que se difunde através do pellet de PET há, conforme DEVOTTA e MASHELKAR (1993), a necessidade da remoção dos subprodutos voláteis utilizando-se ou um fluxo de gás inerte ou aplicando-se vácuo no sistema. Eles contradisseram o trabalho de RAVINDRANATH e MASHELKAR (1986), que assumiram que a resistência oferecida pelo meio ao gás de arraste é a mesma para todos os tipos de gases, mostrando que o fluxo de gás pode até ser o mesmo, mas que no entanto, polímeros com diferentes pesos moleculares poderão ser obtidos. Isto é explicado porque gases de arraste diferentes possuem pesos moleculares diferentes e estes gases são absorvidos e solubilizados no polímero com velocidades diferentes. Mas segundo MALLON et al. (1998a), durante a SSP o MEG e a água evaporam do sólido para o gás de purga e esta diluição afeta a pressão parcial do gás e dificulta a transferência de massa no pellet, não permitindo desta forma um aumento no peso molecular do polímero. Isto condiz com o fato

do tipo do gás de arraste não influenciar na reação de SSP, o que influencia é a velocidade do fluxo de gás.

5. A cristalinidade é um outro fator importante que pode influenciar nas reações de SSP segundo GROENINCKX e REYNAERS (1980) e MALLON e RAY (1998a). Segundo eles as reações de SSP ocorrem nas regiões amorfas do pré-polímero e desta forma, se o pré-polímero possui uma alta cristalinidade, sobrarão poucas regiões amorfas onde podem ocorrer as reações entre os grupos terminais de cadeia. Além do mais, esta alta cristalinidade irá dificultar a difusão do MEG e da água do interior dos pellets para a sua superfície, desta maneira o aumento do peso molecular ficará comprometido.

6. Catalisadores são utilizados na síntese do PET, um bom catalisador é aquele capaz de acelerar as reações de esterificação e de policondensação. Como não há um catalisador que seja eficiente em ambas as fases, utiliza-se um catalisador para cada uma das fases citadas. KOKKALAS et al. (1995), estudaram o efeito do catalisador trióxido de antimônio (Sb_2O_3) durante a pós-condensação em estado sólido do PET e observaram que mesmo no estado sólido este catalisador age de forma eficiente e que o aumento do peso molecular médio do polímero está diretamente ligado à concentração do catalisador e ao tempo e temperatura de reação.

7. Sob pressão e sem a remoção adequada do MEG que se difunde nos pellets ocorre a despolimerização do PET, segundo CHEN et al. (1991) e CAMPANELLI et al. (1994). Eles estudaram esta despolimerização e encontraram que a velocidade de despolimerização depende da temperatura, pressão e concentração de MEG.

8. Ainda com relação à degradação do PET, CAMPANELLI et al. (1993), estudaram a degradação hidrolítica deste material no estado fundido. Este estudo teve como principal objetivo a reciclagem do PET com alto peso molecular obtendo-se um pré-polímero inicial com um peso molecular muito menor. Esta reciclagem química é bastante utilizada, pois posteriormente pode-se efetuar a SSP do polímero novamente e obtê-lo outra vez com um peso molecular alto. KARAYANNIDIS et al. (1993) e (1995), também estudaram a reciclagem do PET, porém, dissolvendo-o em solventes tais como álcool benzílico, mistura de fenol/tetracloroetano, ortoclorofenol, etc. e observaram diferentes propriedades e qualidade nos polímeros obtidos após a SSP, isto devido a reações de degradações diversas que ocorrem com cada tipo de solvente utilizado.

9. Uma outra técnica que pode ser aplicada na obtenção de polímeros com altos pesos moleculares é a polimerização em estado intumescido, ou seja, promove-se o inchamento dos pellets de PET com o uso de solventes, no entanto estes solventes não possuem a capacidade de dissolverem o PET. Segundo PARASHAR et al. (1998), este tipo de processo permite um aumento na velocidade das reações em cerca de 3 a 5 vezes quando comparadas com as reações no estado sólido, pois há um aumento na mobilidade/reatividade dos grupos terminais de cadeia do PET. Esta técnica foi utilizada por TATE et al. (1993), para obter um PET com VI entre 2 – 3 dl.g⁻¹. Mais tarde TATE e ISHIMARU (1995), também efetuaram esta técnica e confirmaram que ela é cerca de 3 a 5 vezes mais rápida do que SSP do PET a 220 °C, no entanto as constantes das velocidades de degradação são praticamente as mesmas.

Esta técnica não assumiu lugar de destaque comercialmente devido às dificuldades encontradas no manuseio dos solventes.

10. Um outro ponto que segundo MALLON e RAY (1998a), HUANG e WALSH (1998) e outros, que é de extrema importância, são os tamanhos das partículas utilizadas, pois partículas muito pequenas são difíceis de serem manuseadas e muito grandes dificultam a difusão do MEG e da água do interior para a superfície dos pellets. Na realidade, a reação de SSP poderia ser muito mais fácil de ser processada se pudéssemos utilizar partículas porosas, pois isto facilitaria muito o processo de difusão já citado.

Capítulo 3

Materiais e métodos

Este capítulo apresenta as informações relacionadas aos materiais (equipamentos e reagentes) utilizados nos experimentos do laboratório, bem como a descrição detalhada da metodologia experimental aplicada na pós-condensação em estado sólido do poli(etileno tereftalato) – SSP-PET.

3.1 Reagentes químicos

Água destilada: Obtida na Laboratório de uso comum da Faculdade de Engenharia Química da Unicamp. Usada para lavagem da vidraria envolvida no experimento e também para a preparação da solução de hidróxido de sódio.

Nitrogênio gasoso comercial: Utilizado para resfriar o polímero de PET após o período de pós-condensação. Disponível em cilindros de 200 bar. Fabricante: White Martins S.A

Orto Cloro Fenol (OCP): Utilizado como solvente para a dissolução dos pellets de PET. Deve sempre ser manuseado em capela. Este material foi obtido junto à Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda., unidade de Poços de Caldas.

Hidróxido de Sódio (NaOH): Solução preparada a 25%. Utilizado na limpeza da vidraria utilizada quando da verificação da viscosidade do PET.

Nitrogênio líquido: Utilizado para resfriamento rápido dos pellets de PET após o seu aquecimento inicial. Fabricado no Departamento de Física da Unicamp.

Etanol absoluto: Utilizado na limpeza da vidraria. Possibilita uma secagem mais rápida após a limpeza.

3.2 Equipamentos e acessórios

Balança analítica digital: utilizada para quantizar a massa de PET a ser dissolvida para que se possa efetuar a verificação da viscosidade obtida após sua SSP. Fabricante: Sartorius. Modelo: BA210S, linha BASIC (resolução de 0,0001 g).

Balança semi-analítica digital: utilizada para quantizar a massa de PET a ser colocada na autoclave. Fabricante: Mettler-Toledo AG. Modelo: PB 3002 (resolução de 0,01g).

Chave de torque: aplicada para apertar os parafusos do cabeçote da autoclave. Fabricante: Sears Craftsman®. Modelo: 944540.

Termômetro de resistência de platina (Pt-100): Tomado como padrão para calibração dos termopares que compõem o conjunto da autoclave. Resolução de 0,001 K. Fabricante: Guildline. Modelo: 9540.

Vidraria e equipamentos de uso comum em laboratórios: Foram utilizados nos procedimentos de calibração dos instrumentos, no processo de aquecimento e resfriamento do PET, na dissolução do PET pós condensado em Orto Cloro Fenol (OCP) e na preparação da solução de hidróxido de sódio. São vidrarias de diferentes graduações e volumes, tais como: béqueres, pipetas, erlenmeyers com tampa e bastões.

Viscosímetro Ubbelohde: Utilizado para medida da viscosidade do PET. Fabricante: Vidrolab. Modelo: tipo 1B.

Estufa: Utilizada para o aquecimento dos pellets de PET. Fabricante: Fanem. Modelo: 315 SE.

Banho com controle de temperatura: Utilizado para controlar a temperatura do banho onde se efetua a medição da viscosidade do PET. O controlador de temperatura é fabricado pela Fanem.

Agitadores magnéticos: utilizados na dissolução dos pellets de PET no orto cloro fenol.

Chapa de aquecimento com agitação: Utilizado para dissolução do PET em ortoclorofenol.

Cronômetro digital: Utilizado para contagem dos tempos de escoamento da solução de PET através do capilar do viscosímetro.

3.3 Autoclave Barnes : (D'ANGELO (1998))

O equipamento que contém a autoclave, é produzido pela empresa Americana LECO® Corporation e será descrito a seguir.

Este equipamento, cujo nome comercial americano é Barnes Hydrothermal System, foi desenvolvido por Barnes (1963), que o projetou inicialmente com a finalidade

de realizar estudos de solubilidade de minerais em água. A partir de seu protótipo, foi desenvolvido um modelo para produção em escala industrial. Suas dimensões aproximadas são: 165 cm de altura, 132 cm de comprimento e 79 cm de largura. Suas características permitem que sejam introduzidas substâncias sólidas, líquidas e gasosas e retiradas amostras tanto da fase líquida, como da vapor, a altas pressões e temperaturas.

O laboratório de termodinâmica da Faculdade de Engenharia Química possui o modelo RA-1 A-1 da Autoclave Barnes. Sua faixa de operação de pressão é de até 40 MPa (a 298,15 K) ou até 28 MPa (a 723,15 K), combinando os limites máximos de pressão e temperatura. A autoclave em si (denominada de vaso de reação) é confeccionada em aço inoxidável, possuindo um volume aproximado de 1100 cm³. A figura 3.1 apresenta um esquema da autoclave e a figura 3.2 uma vista explodida deste esquema.

Na figura 3.3 é apresentado um diagrama da Autoclave Barnes, no qual se pode identificar seus principais componentes. Para o Modelo RA-1 A-1, os componentes apresentam as seguintes características:

- 1- **Reservatório de líquidos:** feito de vidro borossilicato, com capacidade para 1000 ml;
- 2- **Bomba de líquidos:** com compressão máxima de saída do líquido de 110 MPa (a pressão de saída do líquido, varia em função da pressão de ar fornecido para acionar o pistão). Fabricante: Sc Hydraulic Engineering Corporation. Modelo: 10-500-16;
- 3- **Coluna de resina de troca iônica:** possui um volume de 100 cm³ e suporta pressões da ordem de 28 Mpa;
- 4- **Sistema de válvulas:** para carga da autoclave, realização de vácuo no sistema, retirada de amostras e medidas de pressão. Estas válvulas suportam pressões de até 200 Mpa;
- 5- **Vaso de reação:** conforme dito anteriormente, é a autoclave em si. O vaso de reação é agitado por um motor que opera a 35 ciclos por minuto com inclinação de até 30° dentro de uma margem de segurança automática, podendo seu curso ter uma inclinação máxima de 120°. O volume aproximado é de 1100 cm³;
- 6- **Manômetro Heise:** com tubo de Bourdon, faixa de 0 a 6.000 psi e subdivisões de 10 psi;

7- **Bomba de vácuo:** do tipo palhetas rotativas, com dois estágios. Utilizada para fazer vácuo no interior da autoclave. Fabricante: Hyvac Products Inc. Modelo: HYVAC 2;

8- **Cilindros de nitrogênio comercial:** para operar a bomba de líquidos e realizar a purga do sistema, é necessário um sistema de ar comprimido ou um tanque de nitrogênio, com pressão entre 200 kPa (mínima) e 690 kPa (máxima);

9- **Controlador de temperatura:** microprocessador acoplado a um controlador digital. Fabricante: Eurotherm. Modelo: 847 (resolução de 0,1 K);

10- **Indicador de temperatura:** utilizado para medir a temperatura no interior da autoclave. Fabricante: Shimaden. Modelo: SD20 (resolução de 0,1 K);

11- **Termopares:** são utilizados dois termopares. Um fica na parte externa da autoclave, em contato com sua parede e está acoplado ao controlador de temperatura. O outro fica no interior da autoclave e mede a temperatura interna do sistema. Termopar externo: tipo K (cromel-alumel). Fabricante: Omega Engineering Inc. Termopar interno: tipo J (ferro-constantan). Fabricante: Indústrias Real;

12- **Forno:** aquecimento feito com resistência elétrica em duas zonas distintas;

13- **Vacuômetro:** medidor de vácuo a base de termopares, mede o vácuo no interior da autoclave. Faixa de medida de 760 a 0,01 Torr. Fabricante: Varian. Modelo: 801;

14- **Manômetro Rexroth:** tubo de Bourdon, para medir a pressão do ar que entra na bomba de líquidos. Faixa de medida de 1 a 11 bar. Fabricante: Rexroth. Modelo: 9105-01;

15- **Regulador de vazão:** para regular a quantidade de ar (ou nitrogênio) utilizado para acionar a bomba de líquidos; e

16- **Tubo terminal:** ligado à saída da válvula V6. Através dele se faz a alimentação do solvente (líquido) e do soluto (gás), para o interior da autoclave e também a retirada de amostras quando for o caso.

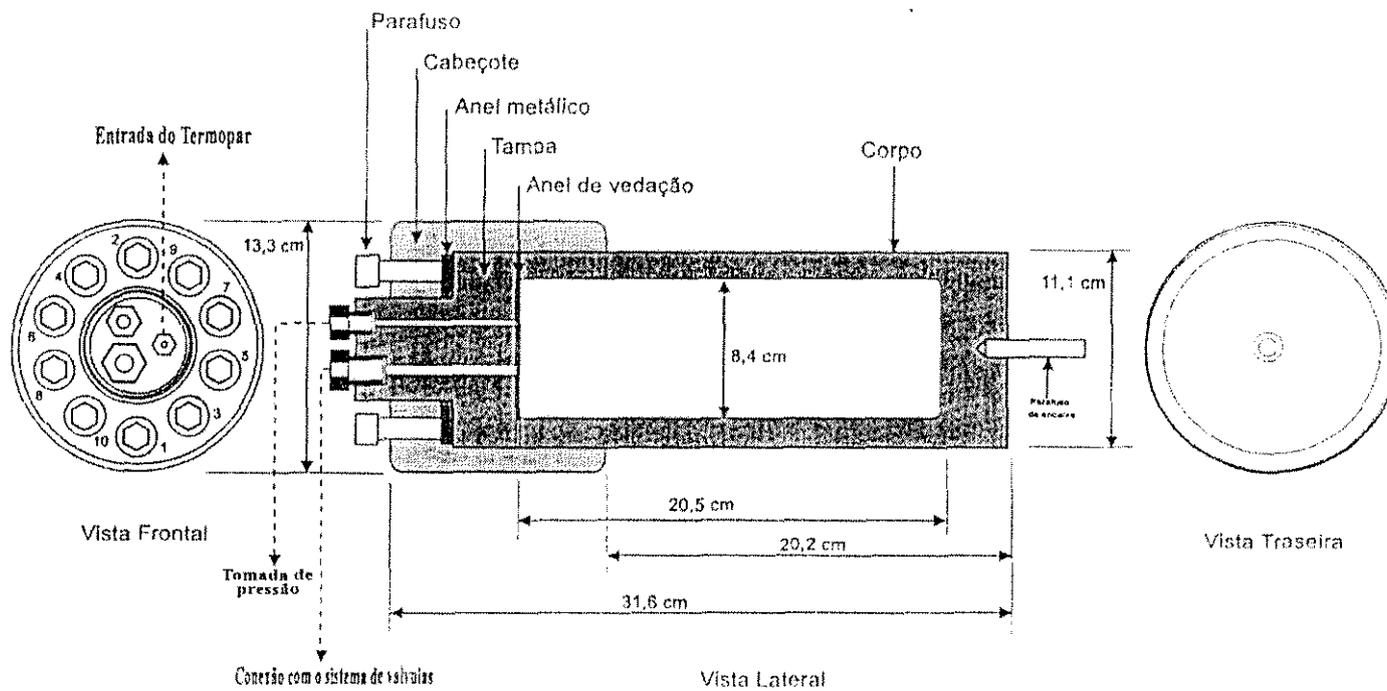


Figura 3.1: Vaso de pressão, LECO CORPORATION – Modelo HRA – 1100 P (D'ANGELO (1998))

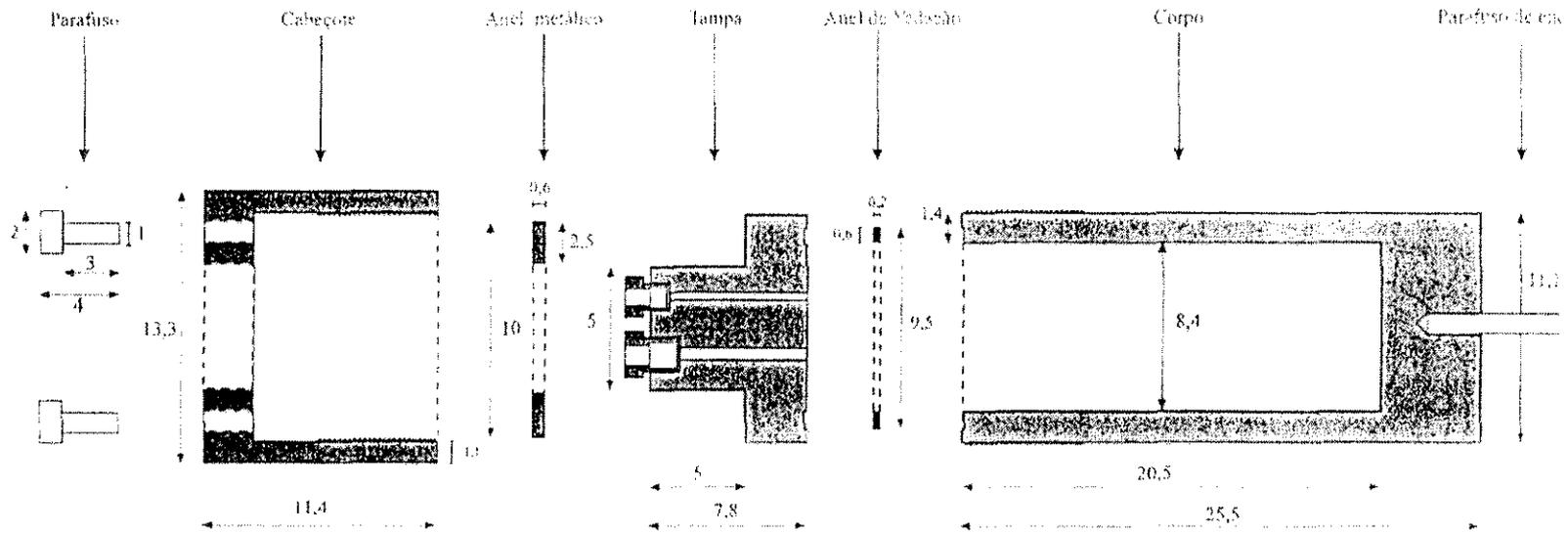


Figura 3.2: Vista lateral explodida do vaso de pressão LECO – Modelo HRA 1100 P
(Valores em centímetros) (D'ANGELO (1998))

LEGENDA

- 1 - Reservatório de líquidos
- 2 - Bomba de líquidos
- 3 - Coluna de resina de troca iônica
- 4 - Sistema de válvulas
- 5 - Vaso de reação (autoclave)
- 6 - Manômetro Heise
- 7 - Bomba de vácuo
- 8 - Cilindros de nitrogênio
- 9 - Controlador de temperatura
- 10 - Indicador de temperatura
- 11 - Termopares
- 12 - Forno
- 13 - Vacuômetro
- 14 - Manômetro Rexroth
- 15 - Regulador de vazão
- 16 - Tubo terminal
- V - Válvulas

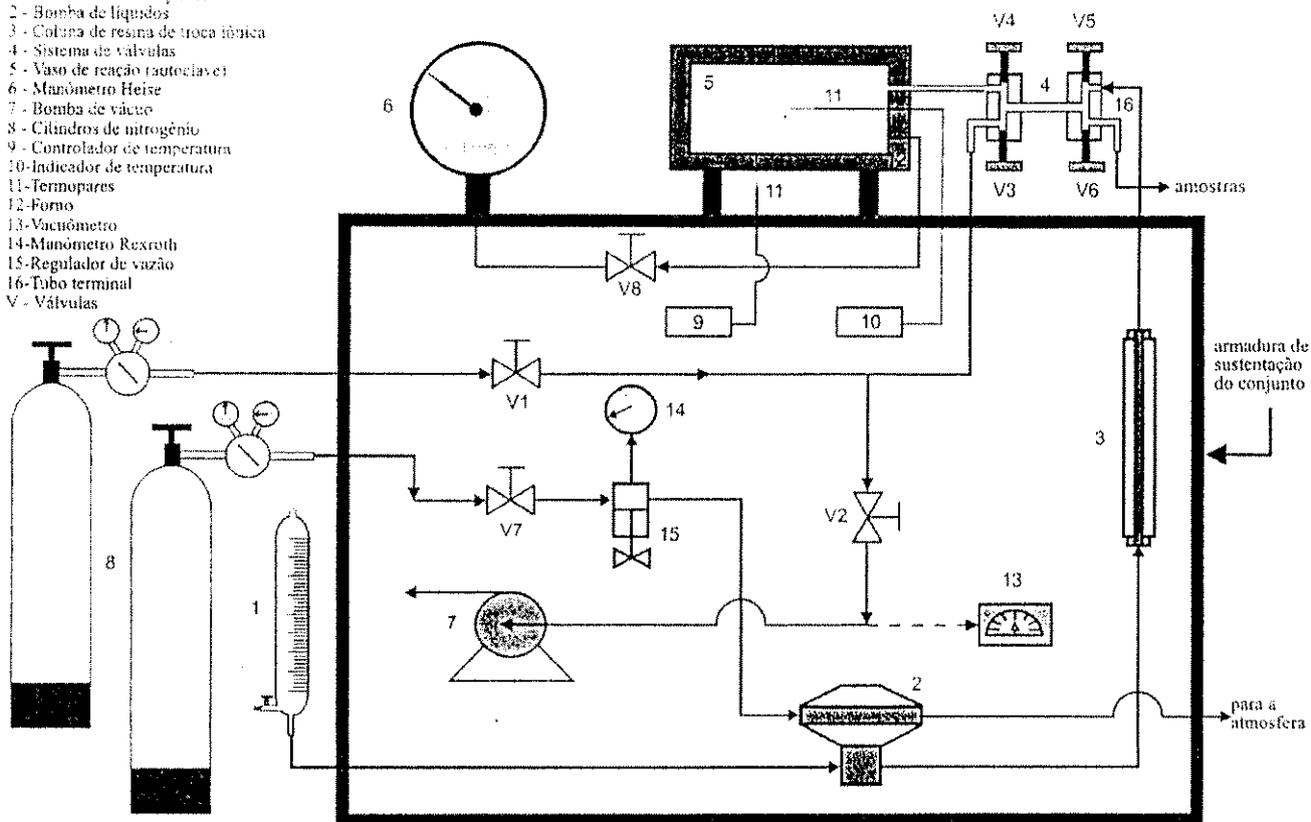


Figura 3.3: Esquema geral da autoclave Barnes (D'ANGELO (1998))

3.4 Descrição da metodologia experimental

3.4.1 Preparação das amostras de PET

Durante todo o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados basicamente quatro tipos de amostras:

1- Polímero amorfo sem tratamento: utilizado da forma que foi retirado após a produção na Rhodia-ster Fibras e Resinas Ltda (Unidade de Poços de Caldas);

2- Polímero amorfo com tratamento: a amostra do polímero amorfo é aquecido por um período de 90 minutos em uma estufa a 160 °C. Após este período de aquecimento a amostra é mergulhada em nitrogênio líquido e deixado secar a temperatura ambiente;

3- Polímero semicristalino: utilizado da forma que foi retirado após a produção na Rhodia-ster fibras e Resinas Ltda.; e

4- Polímero semicristalino com tratamento: com o mesmo tratamento descrito para o polímero amorfo (item 2).

3.4.2 Preparação da autoclave Barnes

O sistema experimental pode ser decomposto em duas partes distintas: uma denominada fixa e outra móvel. A primeira é constituída dos manômetros (Heise e Rexroth), bomba de vácuo, bomba de líquidos, reservatório de líquidos, cilindros de nitrogênio, forno, controlador de temperatura, indicador de temperatura, vacuômetro, regulador de vazão de gás e sistema de agitação. A segunda engloba o sistema de válvulas, o vaso de reação (autoclave) e os termopares. A cada novo ensaio experimental, toda a parte móvel do sistema é removida, desmontada, limpa, remontada e inserida novamente no sistema. Na descrição das etapas da metodologia experimental, apresentadas a seguir, os números entre parênteses se referem aos componentes da figura 3.3.

3.4.3 Montagem da parte móvel

No início dos experimentos a bomba de vácuo é ligada para que possa ocorrer uma boa circulação do óleo lubrificante. A bomba fica ligada por um período de aproximadamente 30 minutos (tempo de montagem da autoclave).

No interior da autoclave, é colocada uma amostra com 500 g de pellets de PET previamente pesada.

As peças que constituem a autoclave (vide Figura. 3.2) são acopladas e os parafusos do cabeçote apertados manualmente. A autoclave (5) é colocada no interior do forno (12) e presa pelo parafuso de encaixe. Prossegue-se com o aperto final dos parafusos do cabeçote, utilizando para isto uma chave especial, com graduação de torque. Aplica-se um torque inicial de 33,9 N.m (25 lbf.ft), em cada um dos dez parafusos, de acordo com a numeração indicada pelo fabricante, seguidos de dois incrementos com o mesmo valor do torque inicial, obtendo assim, um torque final de 101,7 N.m (75 lbf.ft).

Em seguida acopla-se o sistema de válvulas (4) à tampa da autoclave e finalmente o capilar da tomada de pressão do manômetro Heise (6). Após montado o conjunto, conecta-se a mangueira do sistema de vácuo e purga à válvula V3 e os contatos do termopar interno é conectado ao indicador de temperatura (10). Procedese com uma purga, utilizando nitrogênio a pressão existente no cilindro, durante um intervalo de aproximadamente 5 minutos. Em seguida, o sistema de válvulas é completamente fechado exceto a válvula V3, que fica aberta.

3.4.4 Acionamento da autoclave.

Após ligada a autoclave Barnes, a temperatura de aquecimento externa da mesma é elevada para 300 °C, neste momento a temperatura interna da autoclave está à temperatura ambiente. Ao se atingir uma temperatura interna de 80 °C, baixa-se a temperatura de aquecimento externo para 153 °C esperando-se até que a temperatura interna da mesma atinja 170 °C. Neste momento o vácuo interno encontra-se entre 320 e 350 mTorr. Após duas horas de aquecimento para a secagem do polímero, a temperatura atinge uma temperatura por volta de 180 °C e o vácuo interno por volta de 100 mTorr.

Após este período de tempo, eleva-se a temperatura externa para 250 °C até que a temperatura interna atinja 200 °C. Neste instante baixa-se a temperatura externa para 215°C e espera-se até que a temperatura interna atinja a mesma temperatura. Ao ser atingido o equilíbrio a 215 °C, baixa-se a temperatura externa para 205 °C e espera-se até que a temperatura interna na autoclave atinja 220°C. Neste momento o vácuo está entre 170 e 190

mTorr. Depois deste período de estabilização efetua-se a pós-condensação em estado sólido do PET pelo período desejado.

Neste trabalho, a princípio foram efetuados experimentos com 2, 4, 6 e 8 horas de SSP. Entretanto, os valores das viscosidades intrínsecas para a SSP com 2, 4 e 6 horas não apresentaram variações significativas, desta forma os experimentos com 2 e 6 horas foram suprimidos, portanto, deste ponto em diante só serão mencionados os experimentos com 4 e 8 horas.

3.5 Descrição dos métodos de análises

3.5.1 Viscosidade intrínseca (VI)

3.5.1.1 Introdução teórica

A utilização de viscosidade de soluções como uma medida de peso molecular tem sido muito importante no estudo de polímeros.

Esta medida se relaciona empiricamente com o peso molecular para polímeros lineares, sendo muito importante para a caracterização das moléculas poliméricas.

Soluções viscosas são produzidas por polímeros devido ao enrolamento randômico de suas cadeias (as cadeias moleculares poliméricas ficam aleatoriamente enroladas em uma solução). O enrolamento (intensidade do enrolamento molecular) é função das forças de interação polímero-solvente. Em um bom solvente termodinâmico, onde os contatos polímero-solvente são favorecidos, o enrolamento não é tão intenso, isto é, as cadeias ficam expandidas e ocupam mais volume do que uma cadeia bastante enrolada e contraída de um polímero em um mau solvente termodinâmico.

A viscosidade intrínseca (VI) de soluções diluídas (concentração < 1%) é medida usualmente de forma experimental, utilizando-se de capilares viscosimétricos (viscosímetros de Ubbelohde).

As medidas de viscosidades de uma solução se realizam pela comparação do tempo de fluxo (t), que é o tempo requerido para que um determinado volume de solução de polímero passe através do capilar de um tubo viscosimétrico e do tempo de fluxo (t_0) do solvente. A partir de t e t_0 , e da concentração do soluto, se obtém várias viscosidade que estão descritas a seguir:

- 1- **Viscosidade relativa (η_r):** adimensional. $\eta_r = t/t_0 = \eta_{solução}/\eta_{solvente}$, sendo t_0 o tempo de escoamento do solvente puro e t o tempo de escoamento da solução polimérica com concentração (C).
- 2- **Viscosidade específica (η_{esp}):** adimensional. $\eta_{esp} = \eta_r - 1 = (t-t_0)/t_0$
- 3- **Viscosidade específica reduzida ou número de viscosidade (η_{espred}):** $\eta_{espred} = \eta_{esp}/C$, onde C é a concentração em $g.dl^{-1}$.
- 4- **Viscosidade inerente ou viscosidade logarítmica:** $\eta_{iner} = (\ln \eta_r)/C$ em $dl.g^{-1}$.
- 5- **Viscosidade Intrínseca ou número de viscosidade (VI ou $[\eta]$):**

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{iner} = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{espred}$$

Todas estas fórmulas são provenientes das equações de Huggins e Kraemer. A viscosidade intrínseca (VI ou $[\eta]$) é calculada graficamente pelo seguinte modo:

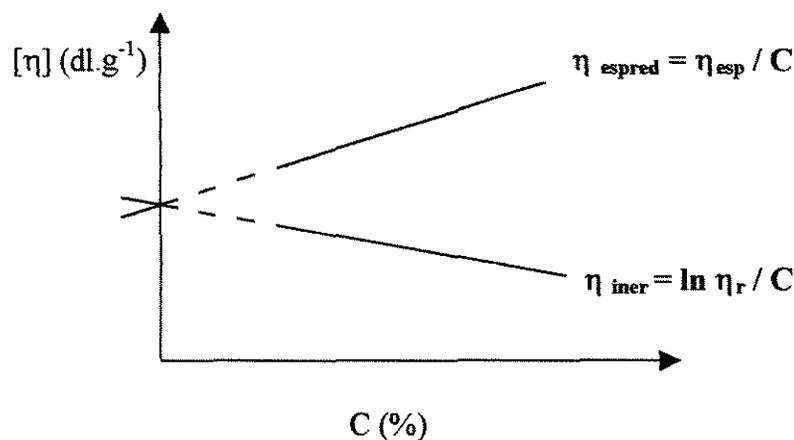


Figura 3.4: Determinação gráfica da viscosidade intrínseca

3.5.1.2 Cálculo da viscosidade intrínseca no polímero de PET

Lançando-se no gráfico da figura 3.4 a η_{espred} versus sua concentração e a η_{iner} também versus sua concentração e extrapolando para uma concentração igual a zero, obtém-se o valor da viscosidade intrínseca (VI ou $[\eta]$) do polímero.

Neste trabalho a VI foi determinada por extrapolação. Para tal, foi traçado uma curva de calibração partindo-se dos dados obtidos de um polímero com uma alta VI. Os dados utilizados são mostrados nas tabelas 3.1 e 3.2.

a) Dados dos tempos medidos para escoamento de cada amostra com uma concentração conhecida (indicada na própria tabela):

Tabela 3.1: Tempos de escoamento medidos para concentrações diferentes

<i>Amostra</i>	<i>Tempo1 (s)</i>	<i>Tempo2 (s)</i>	<i>Tempo3 (s)</i>	<i>Tempo Médio (s)</i>
Solvente	54,94	54,99	54,96	54,96
C=0,56%	84,75	84,78	84,82	84,78
C=0,59 %	86,8	86,77	86,8	86,79
C=0,63 %	88,95	89	89	88,98
C=0,67 %	91,78	91,79	91,8	91,79
C=0,71 %	94,7	94,74	94,75	94,73
C=0,77 %	98,38	98,39	98,36	98,38
C=0,83 %	102,61	102,56	102,58	102,58
C=0,91 %	107,58	107,62	107,65	107,62
C=1 %	114,12	114,1	114,1	114,11

b) Dados calculados partindo-se das equações de η_r , η_{esp} , η_{espred} e η_{iner} descritas anteriormente:

Tabela 3.2: Cálculos de η_{espred} e η_{iner}

<i>Amostra</i>	η_r	η_{esp}	$C_{(g/dl)}$	η_{espred}	η_{iner}	<i>VI</i>
C=0,56%	1,5425	0,5425	0,56	0,9765783249	0,7801788354	0,84855
C=0,59 %	1,5791	0,5791	0,59	0,9843895931	0,7766026894	
C=0,63 %	1,6190	0,6190	0,63	0,9903329492	0,7708524641	
C=0,67 %	1,6700	0,6700	0,67	1,0050336588	0,7692555945	
C=0,71 %	1,7235	0,7235	0,71	1,0129177027	0,7621102211	
C=0,77 %	1,7899	0,7899	0,77	1,0268178786	0,7567785580	
C=0,83 %	1,8664	0,8664	0,83	1,0396749348	0,7488110162	
C=0,91 %	1,9580	0,9580	0,91	1,0537691795	0,7391001576	
C=1 %	2,0761	1,0761	1	1,0760507005	0,7304673872	

Como descrito anteriormente, a amostra escolhida foi considerada como padrão por apresentar uma alta viscosidade intrínseca (aproximadamente $0,85 \text{ dl.g}^{-1}$).

Após determinados os valores das tabelas anteriores (tabelas 3.1 e 3.2), o gráfico da figura 3.5 foi construído. Observando-se o gráfico da figura 3.5, podemos ver que os coeficientes de correlação (R^2) das duas retas estão muito próximos de 1, o que indica uma boa correlação entre os pontos encontrados.

Após determinação da curva padrão, para cada nova VI que foi calculada, o tempo de escoamento da nova amostra analisada no viscosímetro foi medido e simplesmente extrapolado pelo deslocamento das retas de η_{espred} e η_{iner} versus concentração, obtidas da curva da amostra padrão citada anteriormente. Feita esta extrapolação, o valor de VI pode ser determinado quando $\lim_{c \rightarrow 0} \eta_{iner} = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{espred}$, ou seja, simplesmente pelo prolongamento das retas η_{espred} e η_{iner} até a concentração igual a zero.

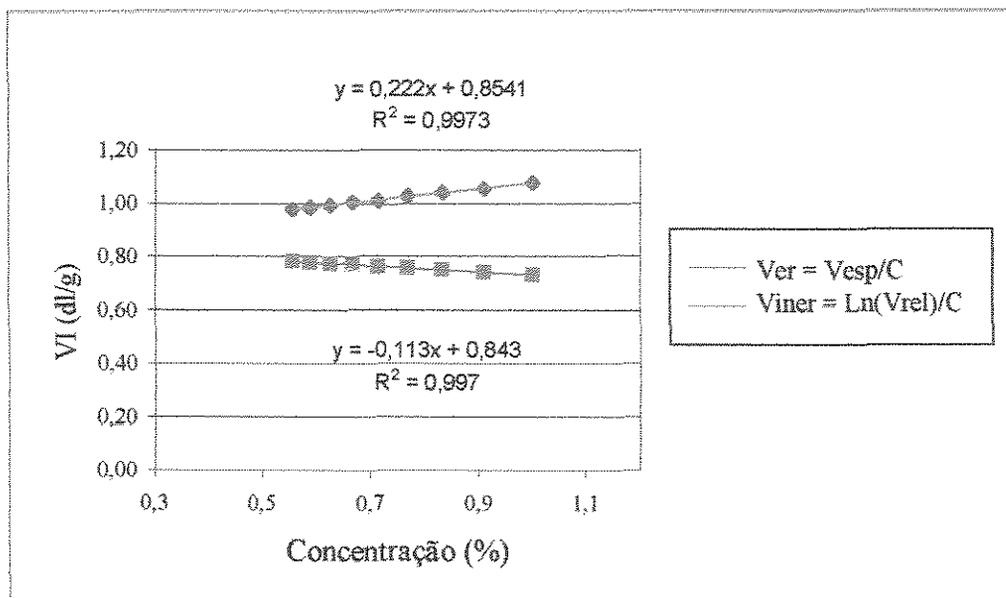


Figura 3.5: Curva padrão de viscosidade

3.5.1.3 Preparação das amostras a serem analisadas

A VI de um polímero de cadeia longa numa solução diluída é uma característica fundamental do polímero nesse solvente particular.

Este valor depende do tamanho e do tipo das moléculas na cadeia e é expresso em decilitro da solução por grama de solvente.

3.5.1.3.1 Aparelhagem utilizada

1. Balança analítica;
2. Frasco Erlenmeyer de 125 ml com tampa de teflon;
3. Pipetas volumétricas de 10 e 25 ml;
4. Agitador magnético com aquecimento;
5. Viscosímetro Ubbelohde tipo 1B;
6. Barra de agitação com revestimento em teflon;
7. Garras para viscosímetro;
8. Banho de termostático com controlador de temperatura ($25 \pm 0,1$ °C);

9. Cronômetro digital com leitura de 0,1 segundo, tipo Time It; e
10. Escova para limpeza de vidrarias.

3.5.1.3.2 Reagentes

1. Ortoclorofenol (OCP) destilado;
2. Álcool isopropílico;
3. Hidróxido de sódio a 25%.

3.5.1.3.3 Procedimento

1. Pesar 0,25 g de pellet de PET depois da SSP;
2. Transferir 25 ml de OCP estabilizado a $25 \pm 0,1$ °C, utilizando-se da pipeta de 25 ml, para um erlenmeyer de 125 ml com tampa de teflon;
3. Colocar uma barra de agitação revestida com teflon no erlenmeyer e agitar vagarosamente com agitador magnético e aquecimento;
4. Adicionar a amostra preparada no item 1;
5. Deixar sob agitação a 105 °C até total dissolução da amostra (entre 30 e 45 min.),
6. Retirar do aquecimento e colocar em banho para resfriamento por 15 minutos;
7. Colocar o viscosímetro no banho de temperatura constante a $25 \pm 0,1$ °C, mantendo o nível do banho acima da marca superior do mesmo;
8. Pipetar 10 ml da solução de OCP + PET, colocar no viscosímetro e deixar por 10 min. para equilíbrio de temperaturas;
9. Com auxílio de uma pêra, colocar a solução acima da marca superior do capilar do viscosímetro e deixar a solução retornar por gravidade para que a parede do viscosímetro fique umectada com a solução OCP/polímero dissolvido;
10. Novamente colocar a solução acima da marca superior do viscosímetro, deixar a solução descer no capilar por gravidade. Cronometrar o tempo gasto para o menisco

superior da solução (OCP/polímero dissolvido) passar entre as duas marcas do capilar do viscosímetro;

11. Repetir a operação 10 até que 3 leituras concordem em 0,1 segundo; e
12. Calcular a VI.

3.5.1.4 Cálculo da VI

Todos os cálculos das viscosidades intrínsecas foram efetuados de acordo com a tabela 3.3 (planilha desenvolvida no Excel). Nesta planilha apenas digitamos os três tempos lidos na medição da viscosidade da amostra e lançamos no local mostrado na tabela (figura 3.6). Partindo-se dos valores de tempo lidos, todos os cálculos de pontos das retas de viscosidade específica reduzida (η_{espred}) e viscosidade inerente (η_{iner}) coeficientes angulares e VI são automaticamente calculados.

- a) Tabela com seu descritivo representando a planilha utilizada no EXCEL para o cálculo da VI do polímero

Tabela 3.3: Cálculo da VI do polímero usando o EXCEL

T Solv. (s)	54,96	Tempo de escoamento do solvente no viscosímetro (fixo)
<i>Determinação dos pontos das reta η_{espred}</i>		
	<i>Concentração (%)</i>	<i>η_{espred}</i>
Ponto 1	0,56	0,9765783249
Ponto2	0,71	1,0129177027
<i>Determinação dos pontos das reta η_{iner}</i>		
	<i>Concentração (%)</i>	<i>η_{iner}</i>
Ponto 3	0,56	0,7801788354
Ponto 4	0,71	0,7621102211

Continuação da tabela 3.3: Cálculo da VI do polímero usando o EXCEL

<i>Determinação dos pontos a serem extrapolados</i>		
	<i>Concentração (%)</i>	<i>Viscosidade(η)</i>
Ponto 5	<i>1</i>	<i>Calculada em função do tempo médio de escoamento (η_{espred})</i>
Ponto 6	<i>1</i>	<i>Calculada em função do tempo médio de escoamento(η_{iner})</i>
<i>Coefficientes angulares da retas Ca1 (η_{espred}) e Ca2 (η_{iner})</i>		
Ca1	<i>0,222</i>	Coefficiente angular da reta que passa pelos pontos 1 e 2.
Ca2	<i>-0,113</i>	Coefficiente angular da reta que passa pelos pontos 3 e 4.
C	<i>1</i>	Concentração máxima da amostra (%)
T1 (s)	Tempo de escoamento da amostra no viscosímetro	
T2 (s)	Tempo de escoamento da amostra no viscosímetro	
T3 (s)	Tempo de escoamento da amostra no viscosímetro	
T médio (s)	Tempo médio de escoamento da amostra no viscosímetro	
Y Reta 1	<i>Calculado em função do tempo médio de escoamento</i>	
Y Reta 2	<i>Calculado em função do tempo médio de escoamento</i>	
VI	<i>É a média entre Y Reta 1 e Y Reta 2</i>	

Na figura 3.6 podemos ver a tela do EXCEL durante a execução da planilha citada anteriormente:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	T solvente	54,96			10	é o tempo do solvente			
2	P1	0,5555555600	0,97657832490		P1 é a concentração da análise 1 x sua Ver				
3	P2	0,71428571400	1,01291770270		P2 é a concentração da análise 5 x sua Ver				
4	Ca1	0,2220			m1 é o coeficiente angular da reta que passa por P1 e P2				
5	P3	0,5555555600	0,78017883540		P3 é a concentração da análise 1 x sua Viner				
6	P4	0,71428571400	0,76211022110		P4 é a concentração da análise 5 x sua Viner				
7	Ca2	-0,1130			m2 é o coeficiente angular da reta que passa por P3 e P4				
8	C	1			C é a concentração máxima da amostra				
9	T1 (s)	109,11			T1				
10	T2 (s)	109,13	SÓ ALTERAR ISTO		T2) Tempos de escoamento no viscosímetro				
11	T3 (s)	109,08			T3 /				
12									
13	T médio (s)	109,11			t é o tempo médio de escoamento no viscosímetro				
14									
15	P5	1	0,9852		P5 é a concentração máxima x sua Ver				
16	P6	1	0,6857		P6 é a concentração máxima x sua Viner				
17									
18	Reta1	YR1	0,7632		Valor de y na reta 1, quando x=0				
19	Reta2	YR2	0,7967		Valor de y na reta 2, quando x=0				
20									
21	VI	0,7810			Valor da viscosidade intrínseca calculada				
22									

Figura 3.6: Tela do EXCEL com execução da planilha para cálculo da VI

3.5.2 Análise Termogravimétrica – TGA (KÄMPF (1986))

Na análise termogravimétrica (TGA) a variação de massa do material pode ser medida em função da temperatura ou do tempo.

O equipamento TGA é composto por uma balança sensível de registro contínuo, colocada dentro de um forno com aquecimento programado e bem controlado. A atmosfera interna do TGA pode ser estática (sem fluxo de gás) ou dinâmica (com fluxo de gás) e inerte ou não (gás reagindo com amostra).

Basicamente as informações obtidas da figura 3.7 são a variação de massa (Δm) da amostra e a temperatura (T) onde ela ocorre. A temperatura onde ocorre a variação de massa é obtida pela intersecção das tangentes às curvas a e b e a variação de massa é obtida pela distância entre as horizontais b e c. Se a ordenada for em porcentagem, obtém-se

diretamente o teor do composto presente no material. Exemplificando, podemos observar a curva TGA genérica da figura 3.7:

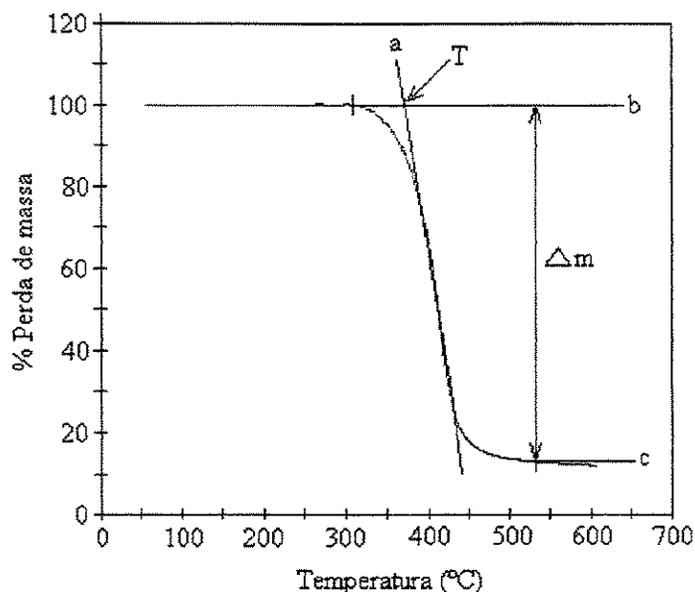


Figura 3.7: Curva TGA genérica (KÄMPF (1986))

Nas análises TGA efetuadas neste trabalho, as amostras foram estabilizadas à 40°C e depois aquecidas a uma velocidade de 10 °C por minuto até 600 °C.

Um grande degrau pode ser observado em todas as amostras. Este degrau é referente à decomposição do material. Medindo este degrau podemos saber quanto o material foi decomposto e quanto de resíduo se formou. Para cada análise foi tomada uma amostra com massa de aproximadamente 20 mg.

Neste trabalhos, esta análise foi efetuada com o intuito de se verificar a possível formação de compostos nitrogenados decorrentes do choque térmico com nitrogênio líquido no polímero de PET.

3.5.3 Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC (KÄMPF (1986))

Nesta técnica a amostra e uma referência inerte são colocados dentro de um forno de temperatura controlada e programável, de forma que a temperatura da amostra e da referência sejam iguais o tempo todo. Quando ocorre uma transição térmica, energia é fornecida para manter sua temperatura igual à da referência. Desta forma o calor (entalpia) associado com a transição pode ser medido. Observe a curva DSC genérica da figura 3.8.

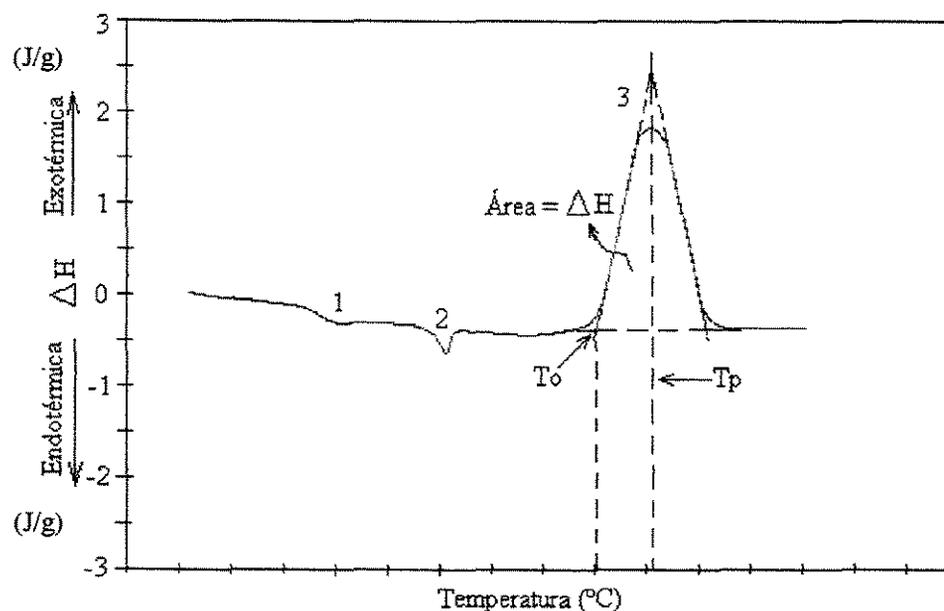


Figura 3.8: Curva DSC genérica (KÄMPF (1986))

Da figura 3.8 podemos determinar informações básicas, tais como:

- A temperatura de transição vítrea (T_g), que indica a transição de uma estrutura rígida para uma flexível, o que resulta na mudança de propriedades, como por exemplo o calor específico (C_p). Quando a T_g é alcançada, uma variação endotérmica (1) aparece no gráfico DSC. A T_g é ponto de meia altura na vertical entre as tangentes à curva.
- A partir de um pico, podemos obter o início da transição (T_o), a temperatura do máximo do pico (T_p) (3) e a entalpia associada à transição (ΔH), que é obtida a partir da área do pico. Para relacionar a área do pico com a entalpia, um padrão com entalpia de fusão conhecida deve ser analisado para determinar a constante calorimétrica do equipamento (K) nas mesmas condições de operação.

Neste trabalho esta análise foi efetuada com o intuito de mostrar que mesmo após a choque térmico e a SSP o polímero obtido não apresentou diferenças substanciais na sua temperatura de transição vítrea (T_g), no início da sua transição (T_o), na sua temperatura de pico (T_p) e nem na sua variação de entalpia (ΔH).

3.5.4 Microscopia Eletrônica Exploratória – SEM (KÄMPF (1986))

O uso do SEM permite descrever inúmeras investigações a respeito de diferentes estruturas de materiais poliméricos, biológicos, metálicos, etc. Este equipamento possibilita

um ganho muito grande nas informações quando observamos algumas estruturas, pois permite ampliação de uma imagem em até 40.000 vezes ou mais.

Podemos utilizar este equipamento para:

1. Examinar superfícies - com isto podemos observar a topografia da superfície de amostras submetidas a pinturas, tratamentos químicos e físicos, fraturas, adesões e outros;
2. Examinar a porosidade de materiais;
3. Examinar polímeros pigmentados e enxertados;
4. Examinar a resistência de polímeros pigmentados para a avaliação da resistência ao tempo, esclarecendo a influência de diversos fatores, como por exemplo, raios ultravioleta;
5. Determinação da orientação de pigmentos magnéticos em fitas de áudio e vídeo;
6. Exame de comportamento de materiais sob técnicas de fraturas, corrosões e tensões; e
7. Examinar polímeros multicomponentes, mostrando detalhes de tamanho, forma, estado de distribuição e dispersão dos componentes na amostra.

Neste trabalho, esta técnica foi utilizada para a observação do aparecimento de microfissuras ou microporos nas amostras após o choque térmico com nitrogênio líquido, ou seja, dos itens relacionados acima mostrando sete exemplos do uso do SEM, apenas os itens um e dois foram analisados e tomados como preocupação básica desta análise.

A observação do aparecimento de microfissuras foi referenciada comparando-se as amostras preparadas com nitrogênio líquido e as amostras originais, que não sofreram nenhum tipo de tratamento.

3.5.5 Análise de densidade e Taxa de cristalização

A análise de densidade foi realizada através de uma coluna de gradiente de densidade. Esta coluna de gradiente de densidade é um tubo de vidro graduado preenchido com duas soluções miscíveis.

A mistura resultante varia a uma razão linear, com densidade baixa no topo do tubo e alta no fundo do mesmo. Bóias de vidros calibradas, de densidade precisamente conhecidas, são introduzidas na coluna e descem até o ponto onde sua densidade se iguala à da solução. É estabelecida então a correlação das bóias em relação à solução por métodos gráficos e matemáticos.

Uma amostra de densidade desconhecida (pellet, filmes, etc.) é introduzida na coluna, permitindo-se que alcance o equilíbrio. A medida de sua altura na coluna, em relação às bóias marcadoras, fornece a medida de sua densidade (MANUAL TÉCNICO RHOPET (1998)).

Cálculos:

$$\text{Densidade do pellet (g/cm}^3\text{)} = ((\text{interseção}) - (\text{altura do polímero} \times \text{inclinação}))$$

Onde a *interseção* e a *inclinação* são obtidas a partir da reta de calibração.

A taxa de cristalização já foi extensivamente estudada, não somente por causa da importância e utilidade comercial, mas também porque grandes variações de cristalinidade são facilmente realizadas e mantidas.

Neste trabalho a taxa de cristalização foi calculada por dois métodos diferentes, são eles:

a) Pela densidade

$$\text{Taxa de cristalização (\%)} = \frac{d_{\text{amostra}} - d_{\text{do PET amorfo}} \times 100}{d_{\text{do PET cristalino}} - d_{\text{do PET amorfo}}}$$

Onde:

d_{amostra} = densidade da amostra;

$d_{\text{do PET amorfo}}$ = densidade do PET amorfo = 1,3350 g/cm³; e

$d_{\text{do PET cristalino}}$ = densidade do PET cristalino = 1,4550 g/cm³.

b) Pelo método de BOSLEY (1964)

De acordo com BOSLEY (1964), o índice de cristalinidade também pode ser calculado normalizando-se as intensidades dos difratogramas para se evitar variações de espalhamento e calculando-se as relações $I_{26}/I_{28,6}$ para cada amostra, onde:

I_{26} = Intensidade da amostra a 26° e

$I_{28,6}$ = Intensidade da amostra a $28,6^\circ$

A razão $I_{26}/I_{28,6}$ de cada amostra medida é correlacionada com os valores encontrados por Bosley em seu experimento, onde a amostra com menor índice $I_{26}/I_{28,6}$ ($I_{26}/I_{28,6} = 140,2$) é considerada como tendo índice de cristalinidade 0 e a amostra com maior $I_{26}/I_{28,6}$ ($I_{26}/I_{28,6} = 269,5$) é considerada como tendo índice de cristalinidade 100.

3.5.6 *Difração de raios-X de grandes ângulos (WAXS) ou Difração de raios-X*

De acordo com KÄMPF (1986), a determinação da estrutura de um polímero por raios-X é baseada na regularidade dos arranjos tridimensionais dos átomos que formam o polímero.

Sabe-se que os sólidos cristalinos diferem dos sólidos amorfos pela regular e ordenada formação das unidades elementares, ou seja, pela presença de cristais em sua estrutura.

O uso da técnica de raios-X nos permite determinar a estrutura dos cristais que formam o polímero, o tamanho dos cristalitos, o grau de cristalinidade do polímero, a determinação da orientação dos cristais, a medida da estrutura lamelar do polímero, a medida de microporosidade de polímeros e etc.

Permite, também, a obtenção de informações a respeito de conformações espaciais de moléculas individuais em polímeros amorfos.

A medida da fração cristalina é essencial antes de podermos correlacionar interesses entre a quantidade física dos cristais no polímero e suas propriedades ou características tecnológicas.

O fenômeno da difração de raios-X por um cristal, resulta de um processo de espalhamento no qual os raios-X são espalhados pelos elétrons dos átomos sem mudança no seu comprimento de onda.

Desta forma, o que se sabe é que para polímeros amorfos temos uma curva de difração sem picos bem definidos e para o polímero semicristalino a curva de difração possui picos bem definidos. Cabe lembrar que a largura dos picos está associada à regularidade da estrutura e a altura dos mesmos (intensidade dos picos) com a quantidade das estruturas.

Neste trabalho este método de análise foi utilizado para que se pudesse calcular o índice de cristalização das amostras após a sua SSP com oito horas de duração e também a evolução no tamanho dos cristais das amostras com SSP com quatro e oito horas ambas com e sem choque térmico com nitrogênio líquido.

3.5.7 Tamanho dos cristais

De acordo com KIANG e CUCULO (1992), o tamanho dos cristais das amostras de PET puderam ser determinadas pela equação de Scherrer sem a correção para distorções intermoleculares.

A equação de Scherrer é dada por:

$$L = \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$$

Onde:

L é a dimensão dos cristalitos;

λ é o comprimento de onda do raio-X;

β é a largura em radianos da meia altura do perfil de reflexão puro;

θ é o ângulo de Bragg;

O perfil de reflexão puro para os planos são o obtidos após a deconvolução da curva de difração em cada um dos maiores picos na direção equatorial.

Para o PET, os maiores picos na direção equatorial são:

(010) com $2\theta = 18^\circ$; e

(100) com $2\theta = 26^\circ$.

$\bar{1}05$) com $2\theta = 43^\circ$.

De acordo com ALEXANDER (1969), através da equação de Scherrer, como mostrada anteriormente, podemos obter o tamanho estimado para as regiões cristalinas dos polímeros, mas alguns resultados não são muito confiáveis devido à prevalência de distorções interplanares, que podem causar um substancial alargamento da reflexão no plano obtido.

Este estudo foi efetuado neste trabalho, visando-se acompanhar a evolução do tamanho dos cristais das amostras de PET ao longo da sua SSP com quatro e oito horas.

3.5.8 – Volume médio dos cristais das amostras ao longo da SSP

O volume médio dos cristais pode ser calculado de acordo com MURAYAMA (1978) citado por KIANG (1992), pela seguinte fórmula:

$$V_{cr} = \frac{L_{100}}{a} \times \frac{L_{010}}{b} \times \frac{\bar{L}_{105}}{c} \times V_u$$

Onde:

V_{cr} = Volume médio dos cristais;

L_{100} , L_{010} e \bar{L}_{105} = Comprimento dos cristais nos referidos planos (hkl);

V_u = Volume estimado da célula unitária de PET (219 \AA^3); e

a, b e c = são as dimensões da célula unitária do cristal de PET (4,56; 5,94 e $10,75 \text{ \AA}$, respectivamente).

3.5.9 – Número médio de cristais nas amostras ao longo da SSP

O número médio de cristais das amostras com SSP com 4 e 8 horas foram calculados dividindo-se número de cristalização (porcentagem de cristalização) de cada amostra pelo volume médio dos cristais encontrados em cada amostra analisada.

Capítulo 4

Resultados e discussões

4.1 Introdução

Conforme a metodologia experimental descrita no capítulo anterior, juntamente com as planilhas para cálculos de VI, densidade e porcentagem de cristalização que foram utilizadas e métodos analíticos como microscopia eletrônica exploratória (SEM), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e raios-X de grandes ângulos (WAXS) ou simplesmente difração de raios-X, as amostras de PET pós-condensadas em estado sólido foram processadas e analisadas.

Como descrito anteriormente, os experimentos de pós-condensação em estado sólido (SSP) do PET foram feitos em amostras de polímero amorfo e polímero semicristalizado, ambas submetidas ou não ao choque térmico com nitrogênio líquido e um período de SSP de quatro ou oito horas.

Antes da opção por efetuar este trabalho com o choque térmico com nitrogênio líquido, alguns experimentos com aplicação de ondas de choque por ultra-som também foram efetuados, entretanto, devido à baixa potência do aparelho de ultra-som utilizado, não se observou melhora significativa na SSP do polímero.

Após a opção de se efetuar o choque térmico nas amostras, ao invés da aplicação de ondas de choque por ultra-som, para que pudéssemos ter uma idéia da influência deste tratamento nas amostras, foram feitas algumas análises nas amostras amorfas e semicristalinas.

A seguir são apresentadas as figuras 4.1 até 4.3, que são as micrografias obtidas dos polímeros amorfo antes do choque térmico, as figuras 4.4 até 4.6, são do polímero amorfo após o choque térmico, as figuras 4.7 até 4.9 são do polímero semicristalino antes do choque térmico e as figuras 4.10 até 4.12 são as micrografias obtidas dos polímeros semicristalino depois do choque térmico. Todas estas micrografias foram efetuadas antes da SSP.

4.1.1 SEM da amostra de PASCTSSSP

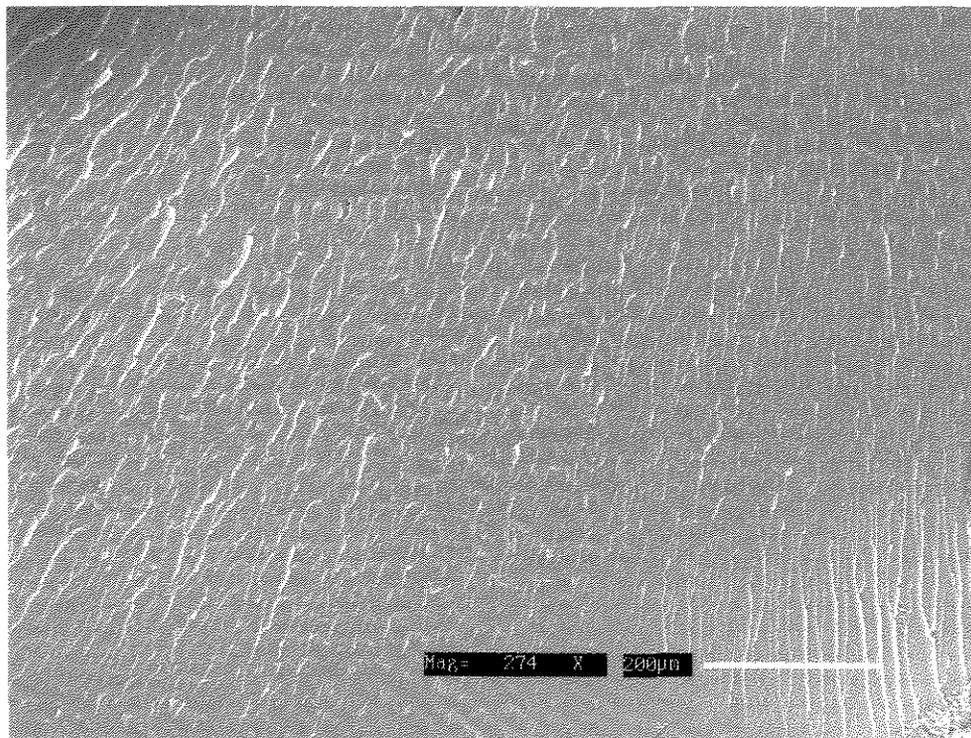


Figura 4.1: Superfície do PASCTSSSP ampliada 274 vezes

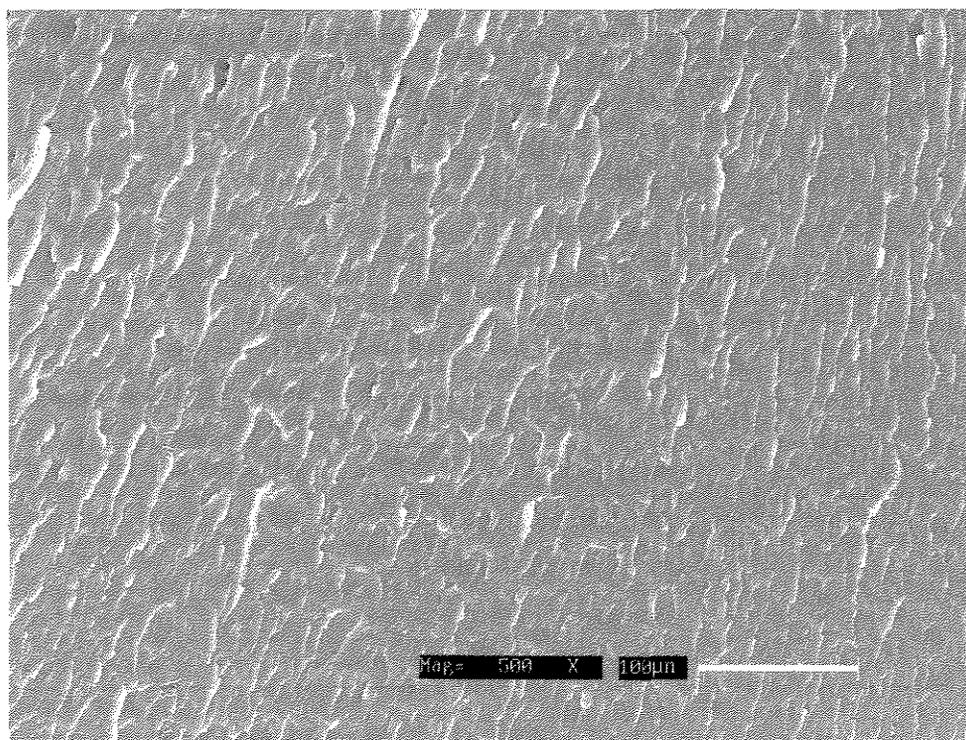


Figura 4.2: Superfície do PASCTSSSP ampliada 500 vezes

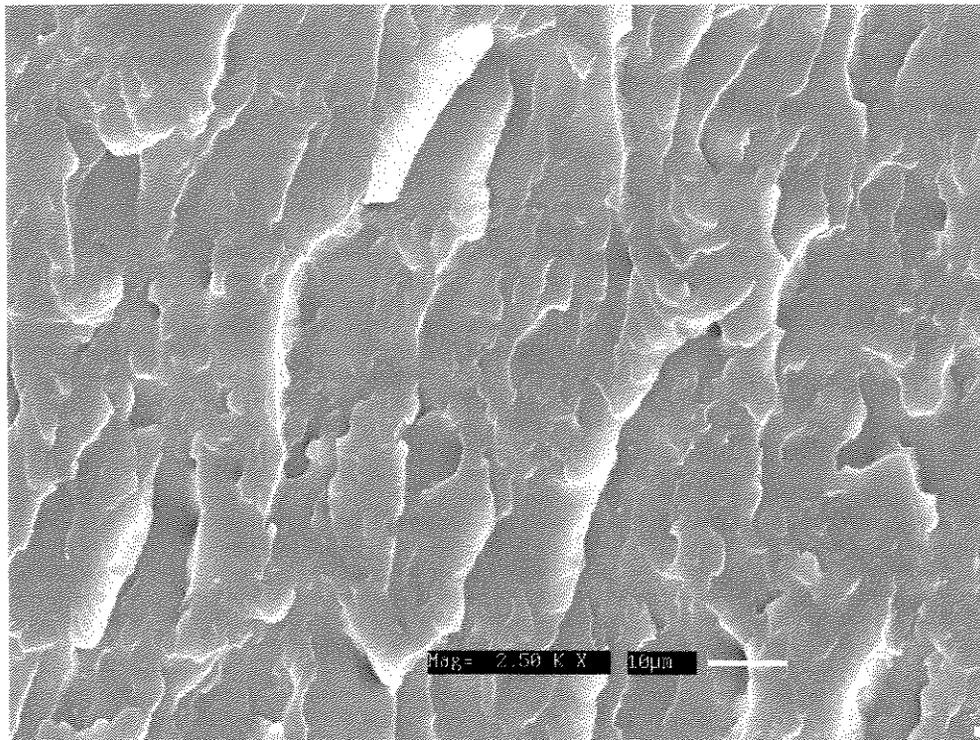


Figura 4.3: Superfície do PASCTSSSP ampliada 2500 vezes

4.1.2 SEM da amostra de PACCTSSSP

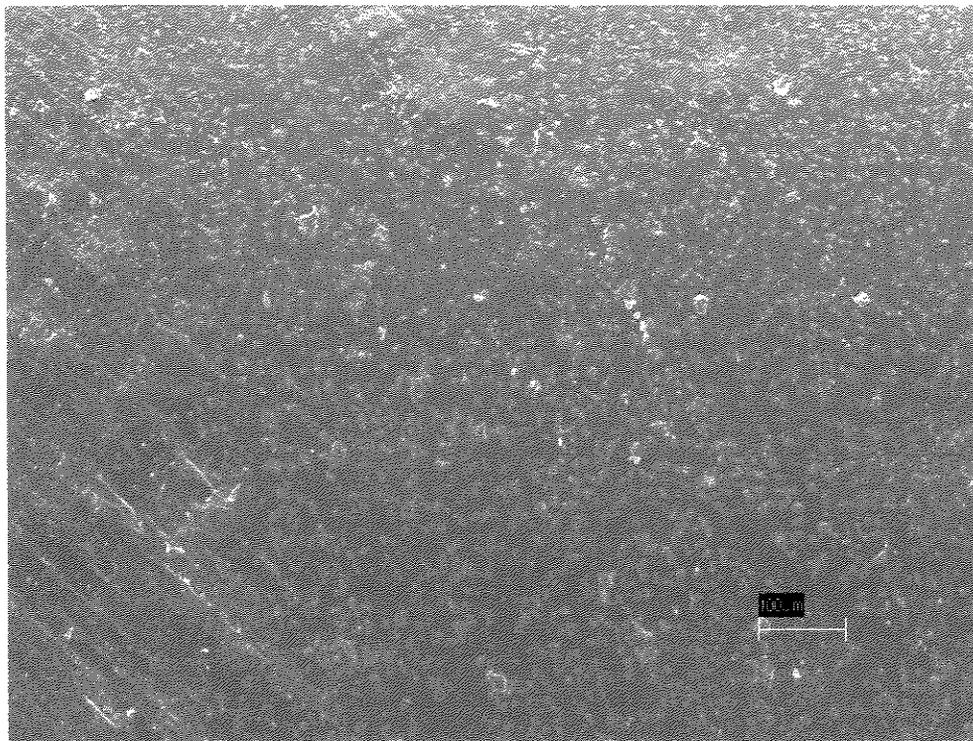


Figura 4.4: Superfície do PACCTSSSP ampliada 274 vezes

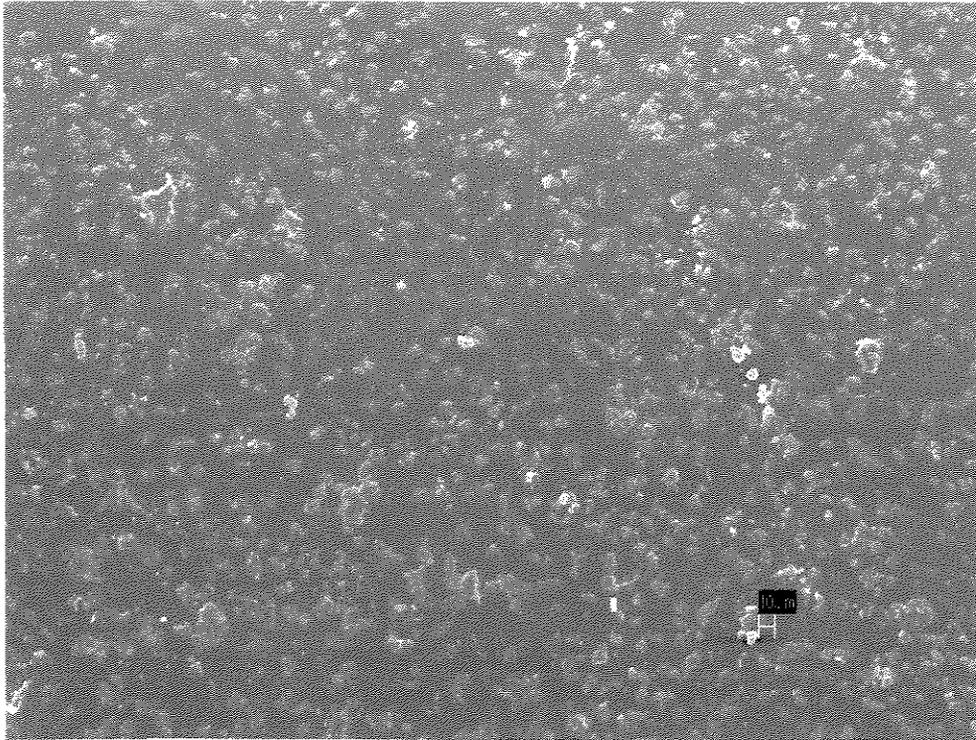


Figura 4.5: Superfície do PACCTSSSP ampliada 500 vezes

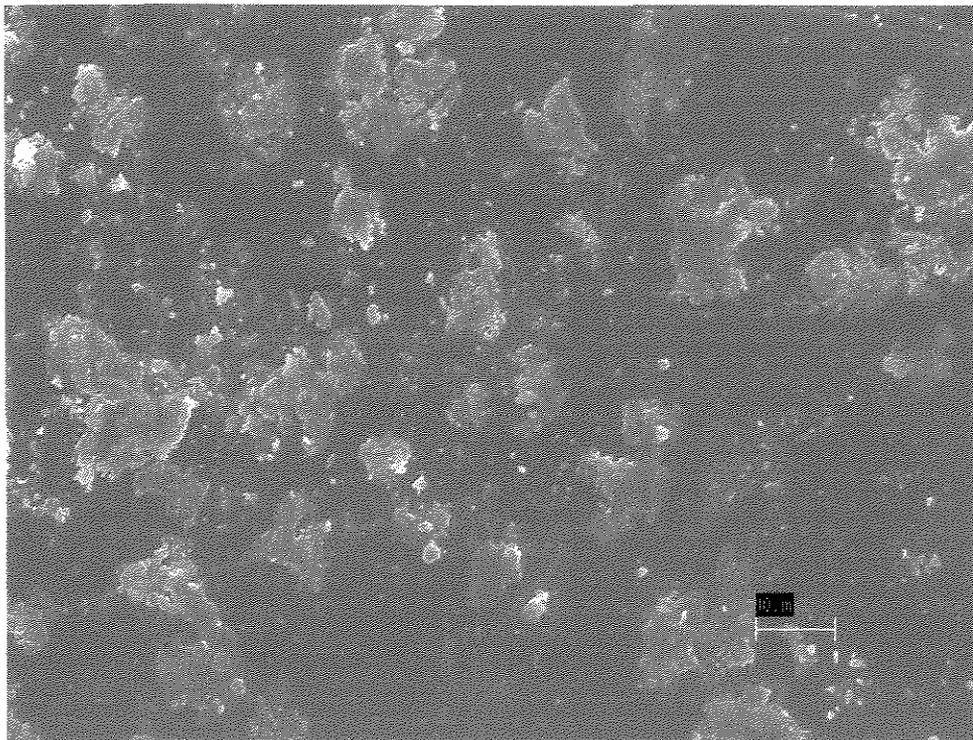


Figura 4.6: Superfície do PACCTSSSP ampliada 2500 vezes

4.1.3 SEM da amostra de PSSCTSSSP

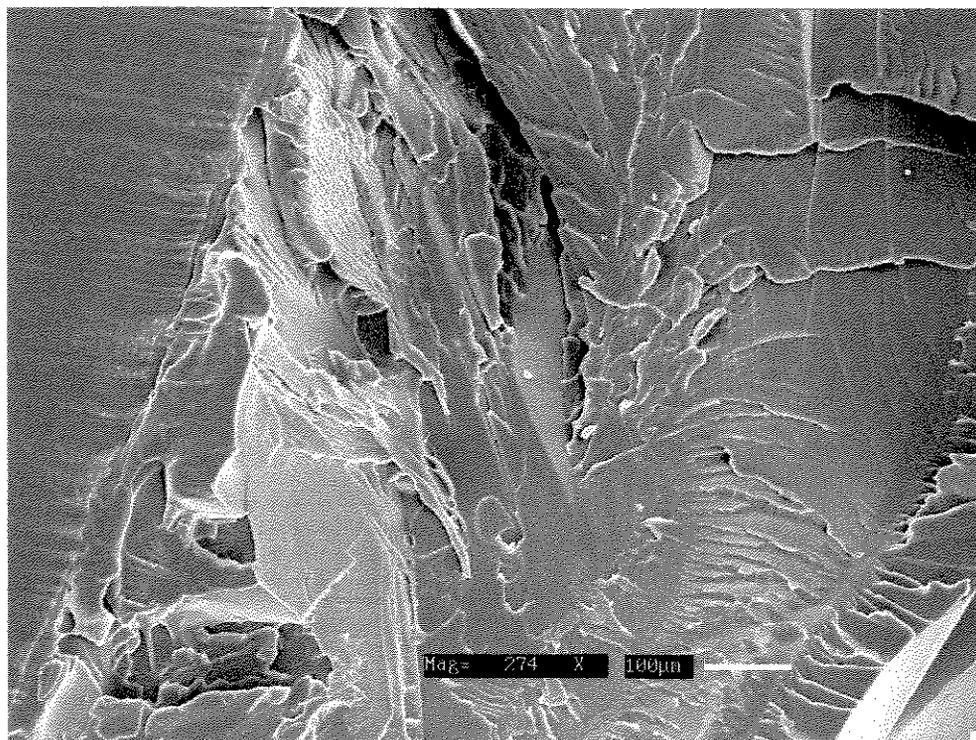


Figura 4.7: Superfície do PSSCTSSSP ampliado 274 vezes

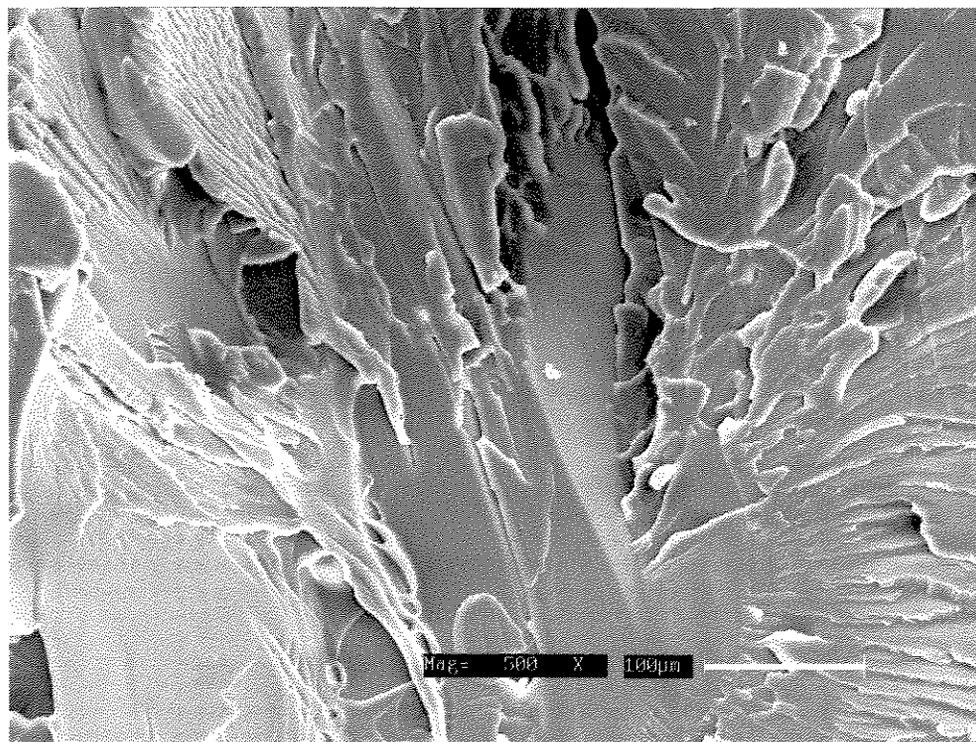


Figura 4.8: Superfície do PSSCTSSSP ampliada 500 vezes

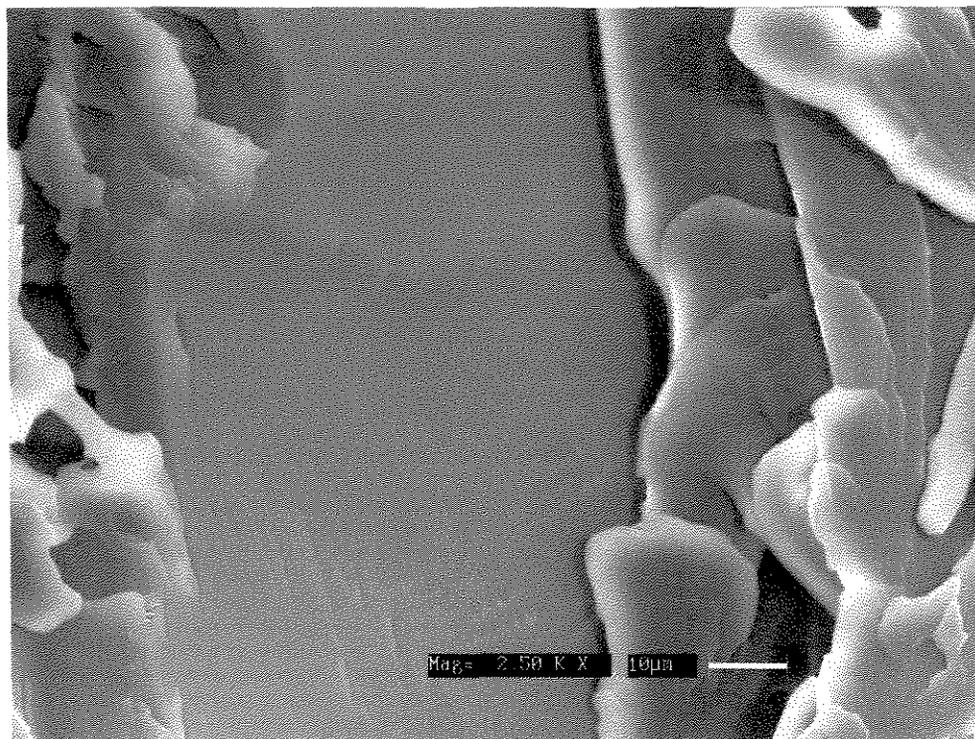


Figura 4.9: Superfície do PSSCTSSSP ampliada 2500 vezes

4.1.4 SEM da amostra de PSCCTSSSP

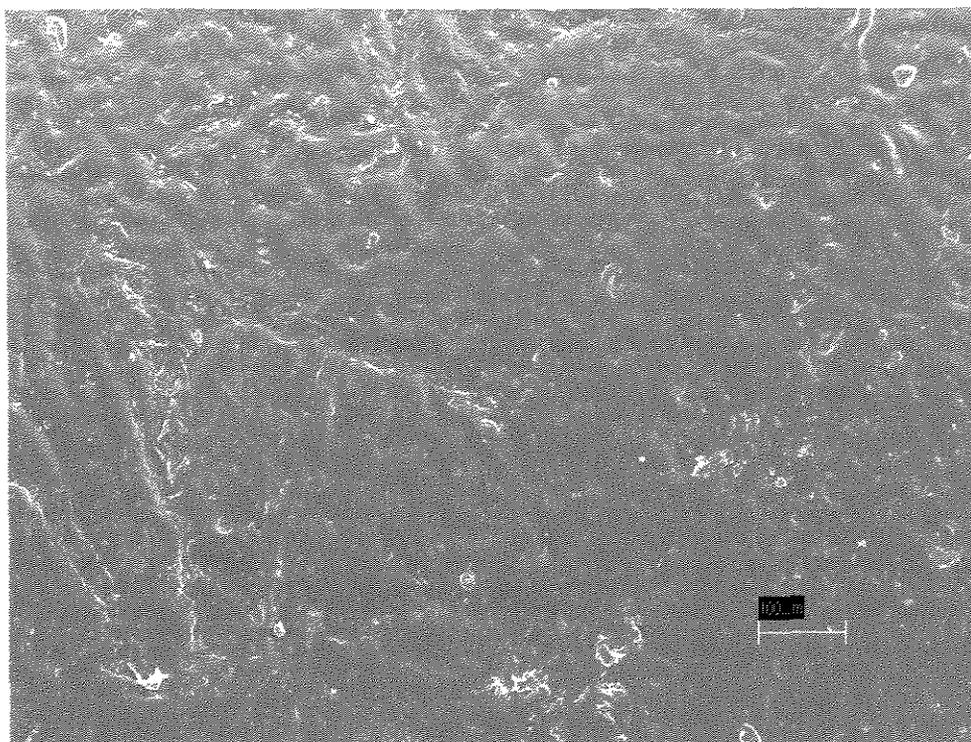


Figura 4.10: Superfície do PSCCTSSSP ampliada 274 vezes

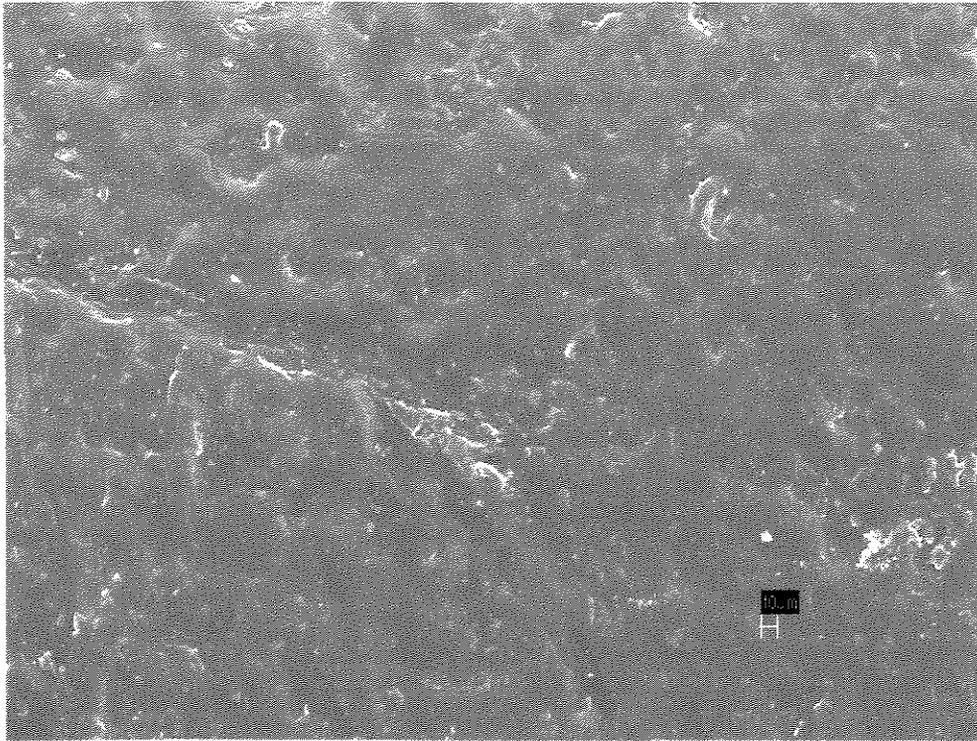


Figura 4.11: Superfície do PSCCTSSSP ampliada 500 vezes

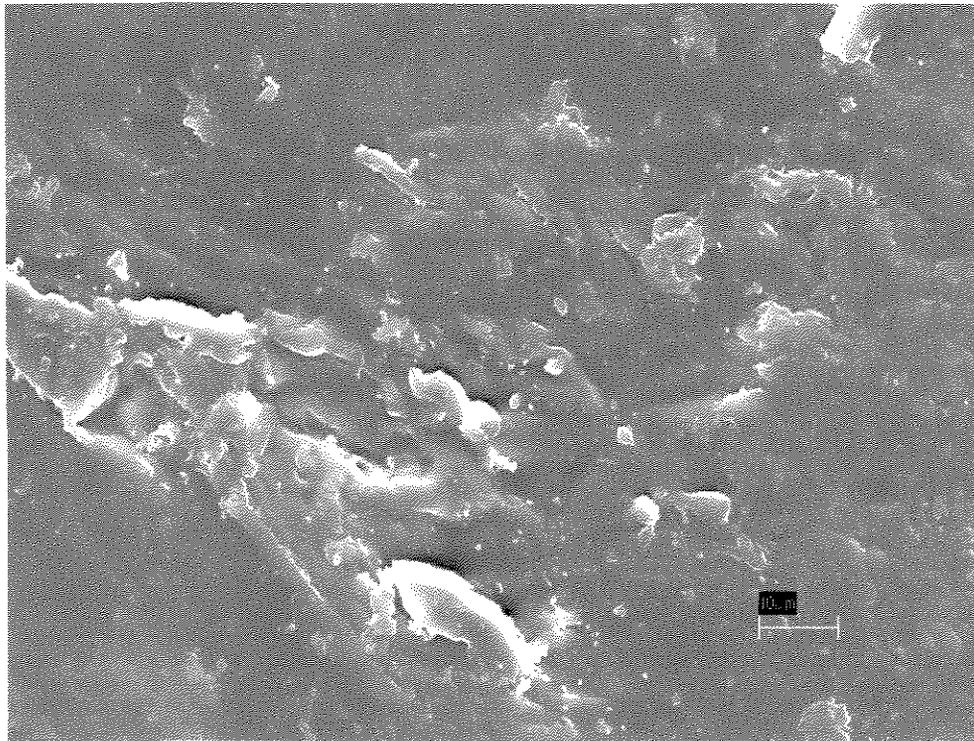


Figura 4.12: Superfície do PSCCTSSSP ampliada 2500 vezes

Analisando-se as micrografias do polímero amorfo sem o choque térmico (figuras 4.1, 4.2 e 4.3) e do polímero amorfo após o choque térmico, (figuras 4.4, 4.5 e 4.6), podemos observar que no polímero amorfo após o choque térmico surge um grande número de pontos escuros, que sugerem ser microfissuras ou microporos. Já no polímero semicristalino, tanto antes (figuras 4.7, 4.8 e 4.9) como após o choque térmico (figuras 4.10, 4.11 e 4.12), podemos observar uma estrutura mais compacta e aparentemente mais rígida e com um número de microporos ou microfissuras extremamente reduzidos.

Teoricamente, as microfissuras ou microporos apresentadas no polímero amorfo após o choque térmico, têm por função facilitar a difusão da água, acetaldeído e etileno glicol do interior dos pellets para a sua superfície. Esta facilitação na difusão dos subprodutos internos dos pellets deve promover uma SSP em um tempo relativamente menor do que o tempo atualmente praticado pela indústria (18 horas).

Com a difusão dos subprodutos facilitada, as reações de degradação no interior dos pellets são diminuídas e o tamanho médio das cadeias constituintes do material são aumentados, pois os grupos terminais de cadeias passam a ter uma maior mobilidade e conseqüentemente maior facilidade para reagirem entre si. Esta reação entre os grupos terminais de cadeia no interior dos pellets promovem o aumento da viscosidade intrínseca do polímero, pois a viscosidade de um material está ligado a tamanho das moléculas que o constituem, conforme descrito anteriormente.

As figuras 4.13 e 4.14 mostram os termogramas das análises de DSC das amostras iniciais dos polímeros amorfo e semicristalino.

4.1.5 DSC da amostra de PASCTSSSP

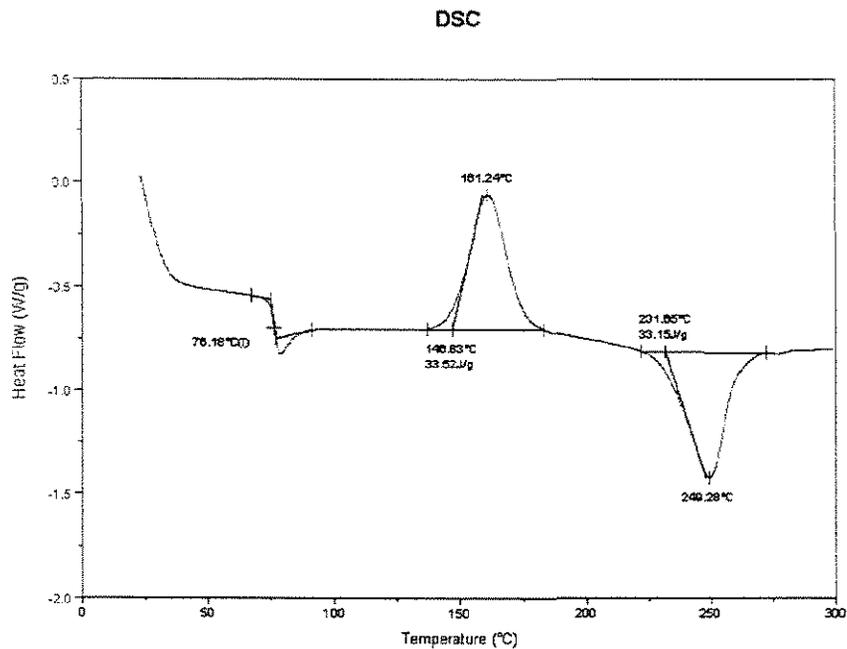


Figura 4.13: Termograma da análise de DSC do PASCTSSSP

4.1.6 DSC da amostra de PSSCTSSSP

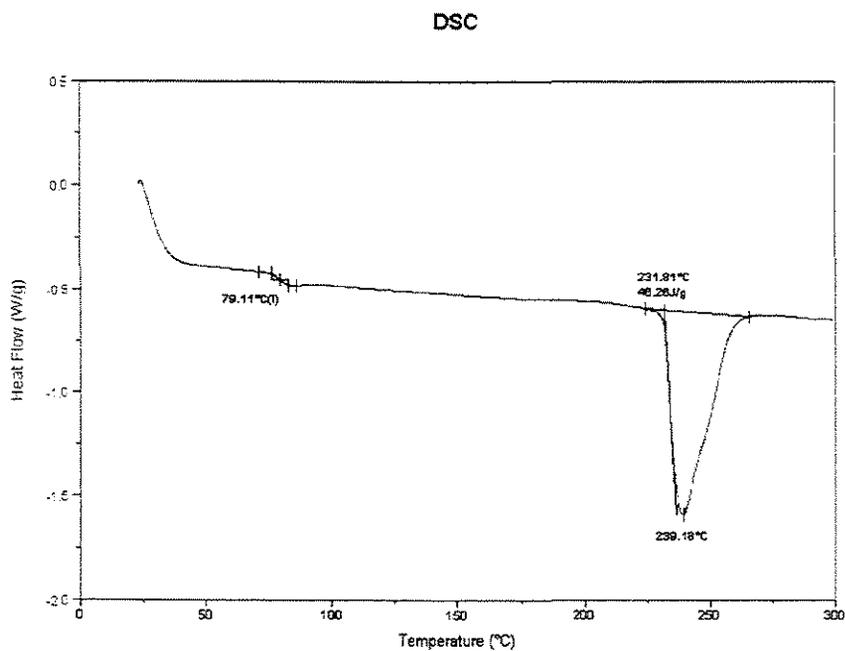


Figura 4.14: Termograma da análise de DSC do PSSCTSSSP

No termograma de DSC do polímero amorfo (figura 4.13) podemos observar que a sua Tg se dá à 76,18 °C. Vemos também um pico exotérmico à temperatura de 161,24 °C. Este pico exotérmico deve-se à cristalização da amostra durante o aquecimento no DSC.

Por outro lado, no polímero semicristalino (figura 4.14), temos sua Tg à 79,11°C e apenas um pico endotérmico à 239,18 °C, ou seja, para a amostra cristalizada não há cristalização adicional durante o aquecimento no DSC.

A seguir, nas figuras 4.15 e 4.16 podemos visualizar os termogramas das análises de TGA também das amostras iniciais dos polímeros amorfo e semicristalino.

4.1.7 TGA da amostra de PASCTSSSP

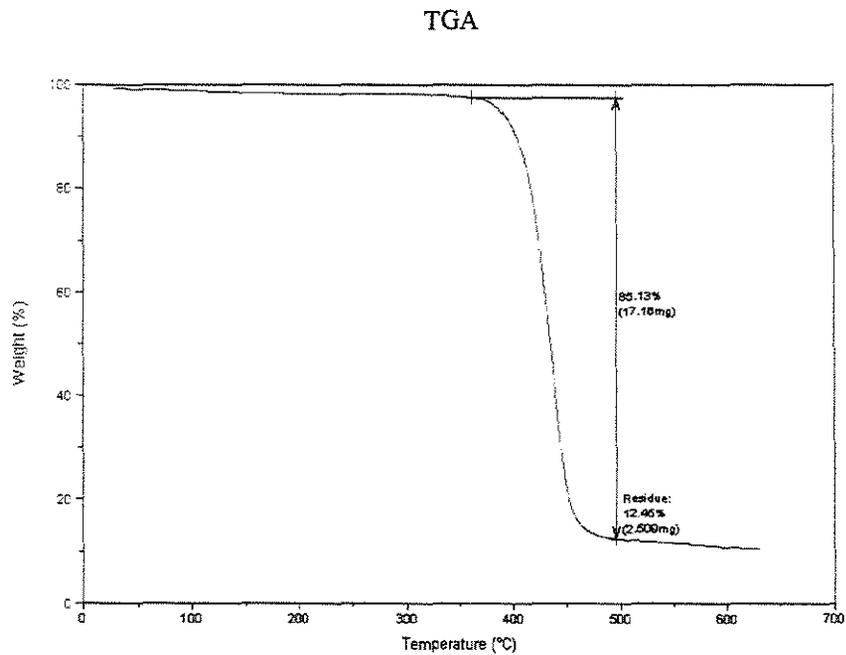


Figura 4.15: Termograma da análise de TGA do PASCTSSSP

4.1.8 TGA da amostra de PSSCTSSSP

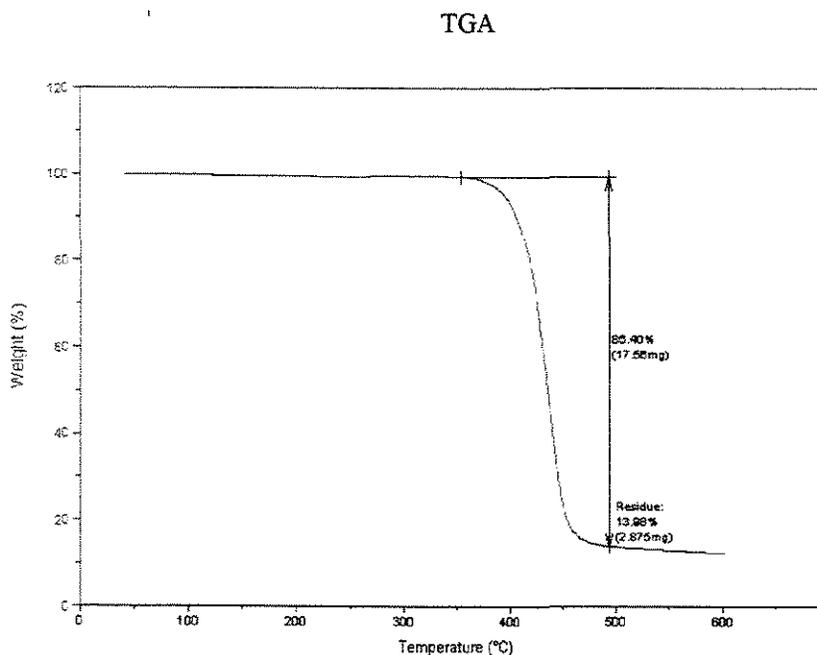


Figura 4.16: Termograma da análise de TGA do PSSCTSSSP

As análises dos termogramas de TGA, tanto no polímero amorfo como no polímero semicristalino, como já se esperava, não apresentam praticamente nenhuma diferença, pois a composição química destes polímeros permanecem inalteradas. O que temos de diferente nestas amostras é simplesmente a organização dos cristais, ou seja, no polímero semicristalino temos um melhor arranjo molecular, deixando o mesmo com uma estrutura cristalina mais bem organizada.

Os difratogramas encontrados a seguir (figuras 4.17 e 4.18), são gerados pela análise com difração de raios-X (raios-X de grandes ângulos) para as amostras iniciais dos polímeros amorfo e semicristalino.

4.1.9 Difratomogramas das amostras de PASCTSSSP e PSSCTSSSP

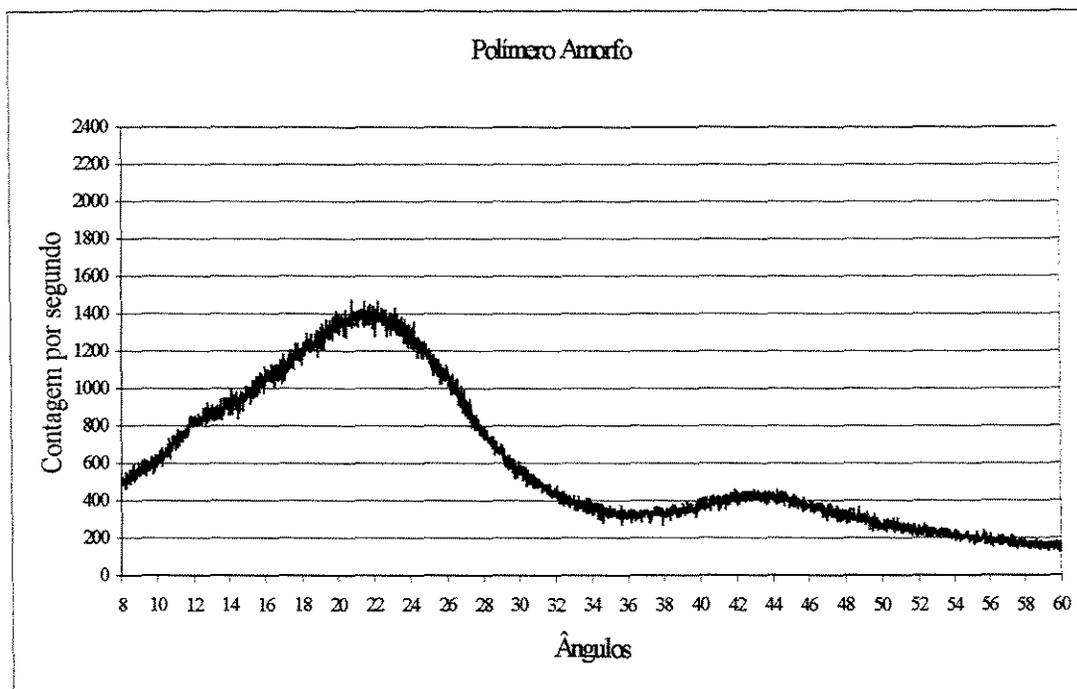


Figura 4.17: Difrátograma do PASCTSSSP

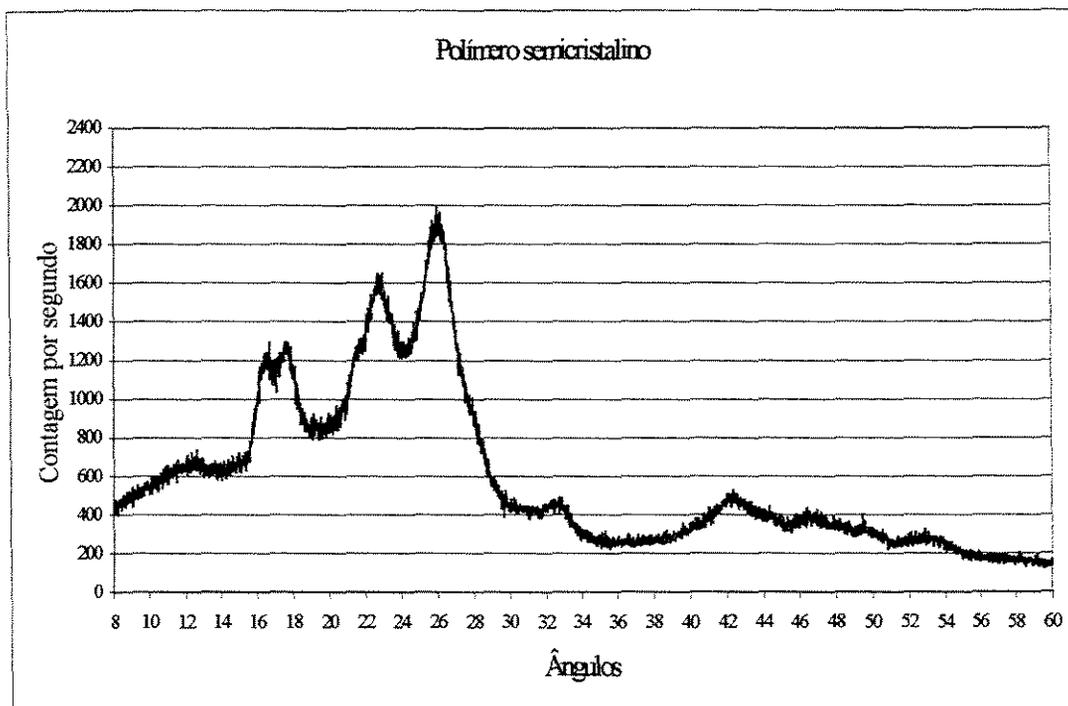


Figura 4.18: Difrátograma do PSSCTSSSP

Com a análise de difração de raios-X, podemos observar que no polímero amorfo não há o aparecimento de picos bem definidos. Isto se dá devido à morfologia da amostra. Entretanto, para o polímero semicristalino temos o aparecimento de picos bem definidos, o que demonstra uma morfologia muito mais organizada do que no polímero amorfo.

Na seqüência deste capítulo, serão apresentados todos os resultados das análises efetuadas nas amostras, tanto amorfas como as amostras semicristalinas, após passarem pela SSP. Após estas apresentações são feitas análises e discussões sobre os resultados obtidos.

4.2 Resultados experimentais

Em todos os ensaios experimentais executados neste trabalho, procurou-se manter sempre as mesmas temperaturas, tempos de aquecimento das amostras, tempo das amostras dentro do nitrogênio líquido, volume de nitrogênio líquido utilizado, tempo de secagem das amostras e da própria SSP, além das metodologias tanto de montagem dos experimentos, como de coleta e preparação das amostras para as análises efetuadas.

Após efetuado o primeiro ensaio experimental e verificação do incremento de viscosidade intrínseca do polímero de forma satisfatória, novos experimentos foram preparados e executados e sempre apresentaram resultados de viscosidade intrínseca muito próximas dos valores obtidos no primeiro experimento.

Depois de finalizados os experimentos (cada experimento é composto por oito ensaios), foram analisadas duas amostras de polímero amorfo sem choque térmico, duas amostras de polímero amorfo com choque térmico, duas amostras de polímero semicristalino sem choque térmico e finalmente duas amostras de polímero semicristalino com choque térmico. Em todos os casos citados, as amostras passaram por uma SSP com quatro e oito horas respectivamente, uma vez que com tempos de duas e seis horas de SSP não tivemos evolução significativa da mesma. Estas oito análises foram efetuadas com o intuito da verificação do comportamento do material após os processos de SSP.

Para a verificação do comportamento da estrutura dos polímeros analisados após a SSP, foram utilizados como padrões os resultados obtidos nas análises dos polímeros amorfos e semicristalizados antes da SSP e sem choque térmico (figuras 4.1 até 4.18), incluindo-se as micrografias (figuras 4.4 até 4.6 e 4.10 até 4.12) que se referem

respectivamente às micrografias do polímero amorfo e semicristalino após o choque térmico com nitrogênio líquido e antes da SSP.

Nas páginas seguintes encontraremos as figuras 4.19 até 4.34, que correspondem às análises de microscopia eletrônica exploratória (SEM) da superfície dos polímeros envolvidos nos experimentos (ampliação de 500 e 2500 vezes).

4.2.1 – Microscopia Eletrônica Exploratória - SEM

4.2.1.1 PASCTSSP4H

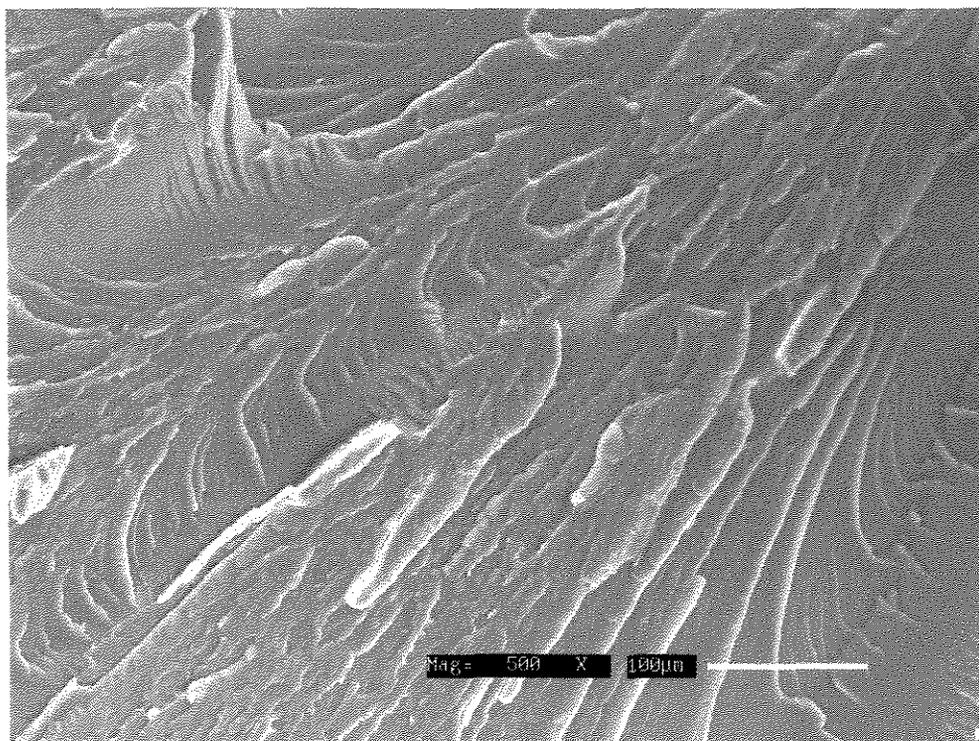


Figura 4.19: Micrografia da superfície do PASCTSSP4H ampliada 500 vezes

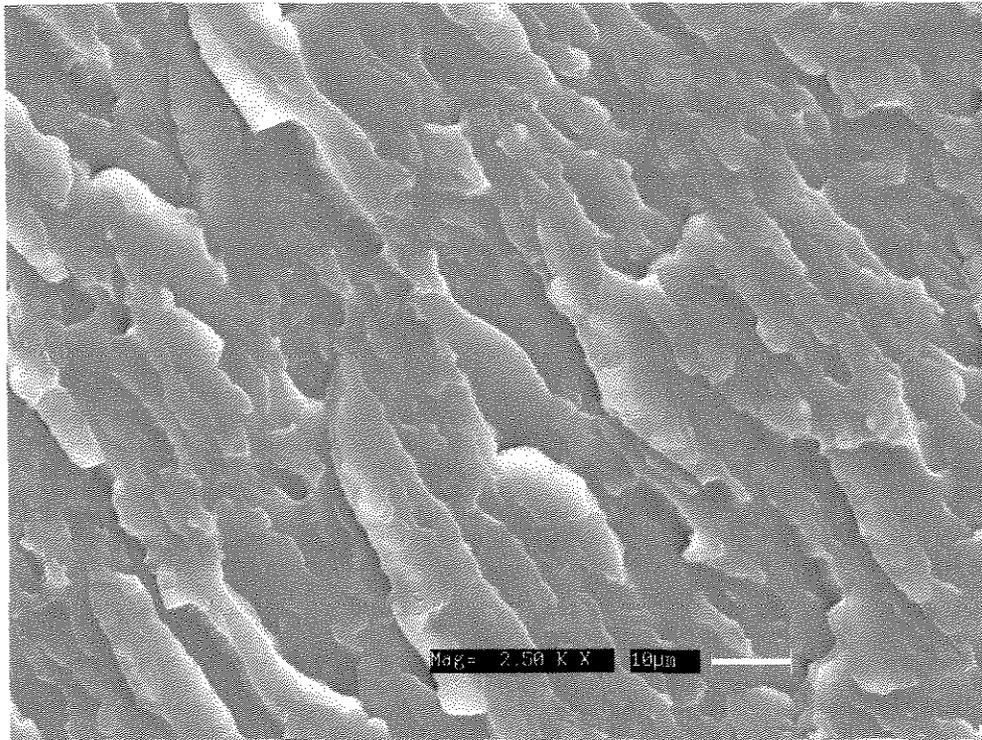


Figura 4.20: Micrografia da superfície do PASCTSSP4H ampliada 2500 vezes

4.2.1.2 PACCTSSP4H

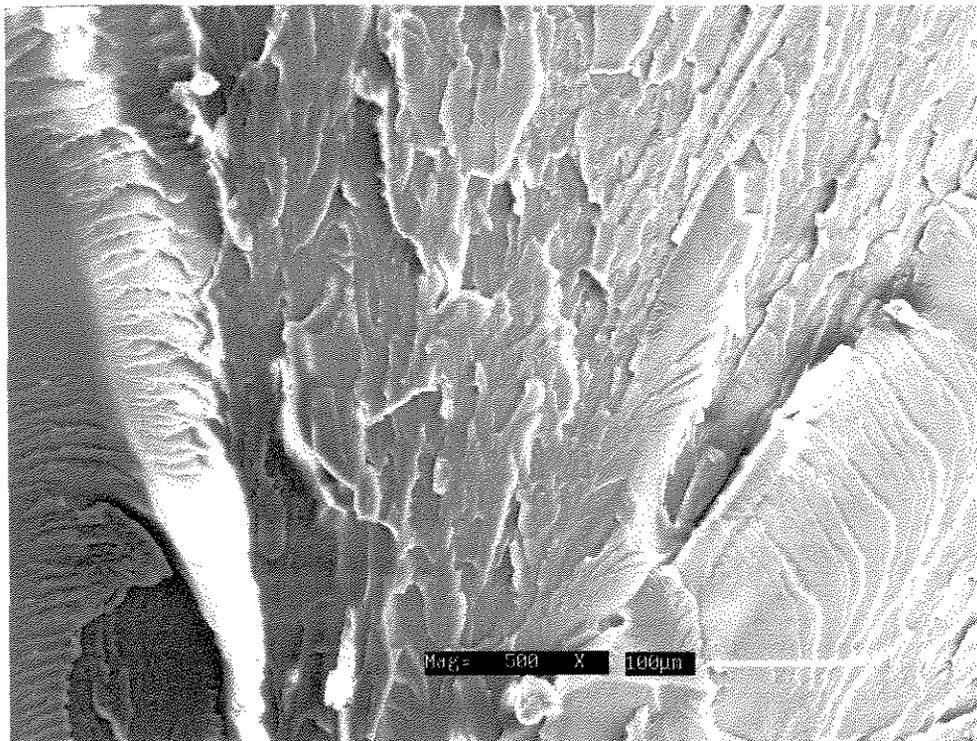


Figura 4.21: Micrografia da superfície do PACCTSSP4H ampliada 500 vezes

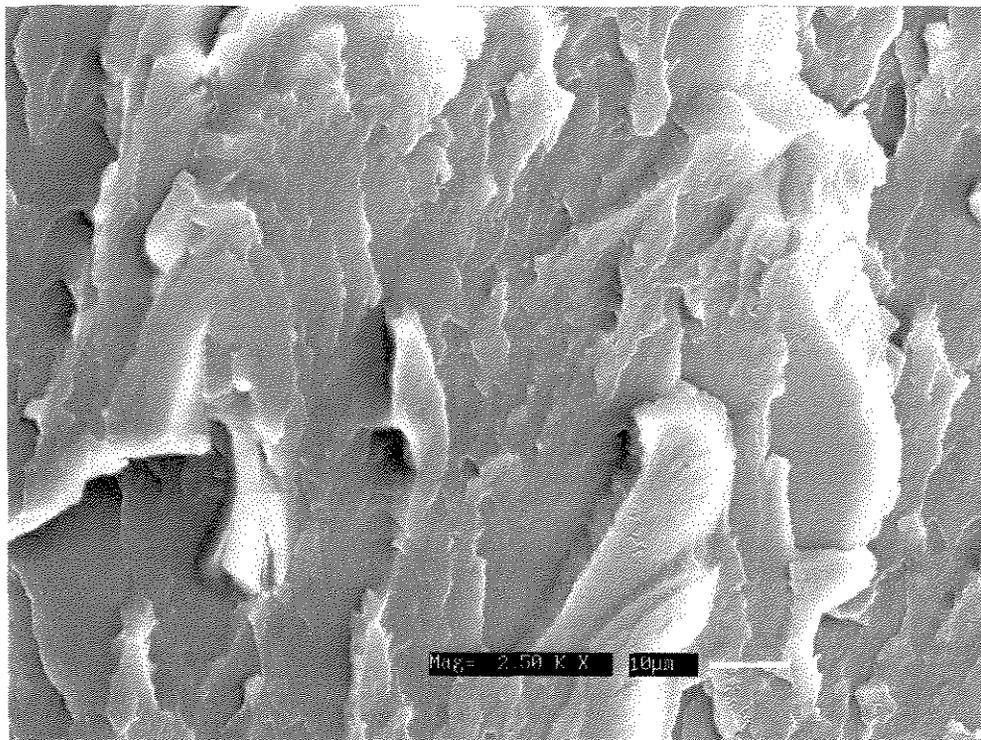


Figura 4.22: Micrografia da superfície do PACCTSSP4H ampliada 2500 vezes

4.2.1.3 PASCTSSP8H

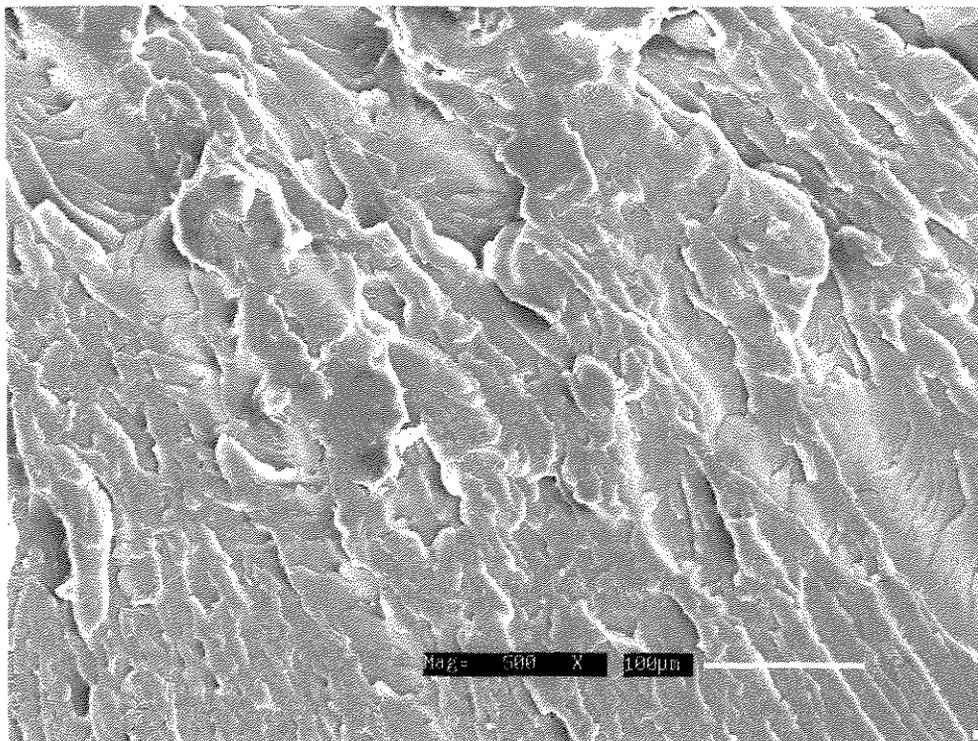


Figura 4.23: Micrografia da superfície do PASCTSSP8H ampliada 500 vezes

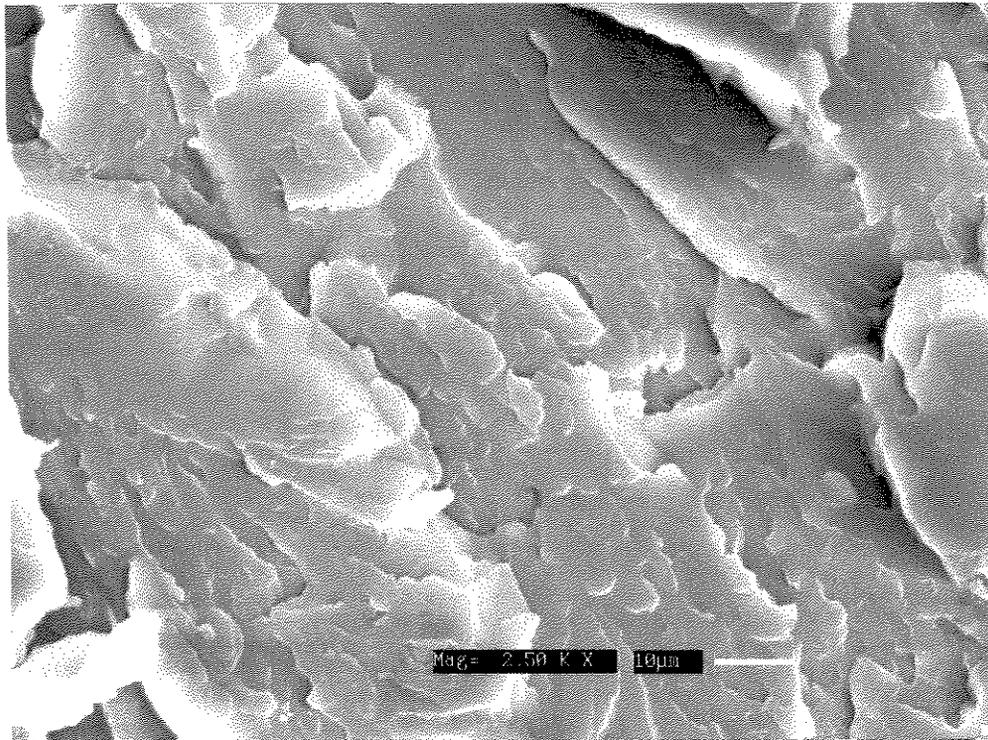


Figura 4.24: Micrografia da superfície do PASCTSSP8H ampliada 2500 vezes

4.2.1.4 PACCTSSP8H

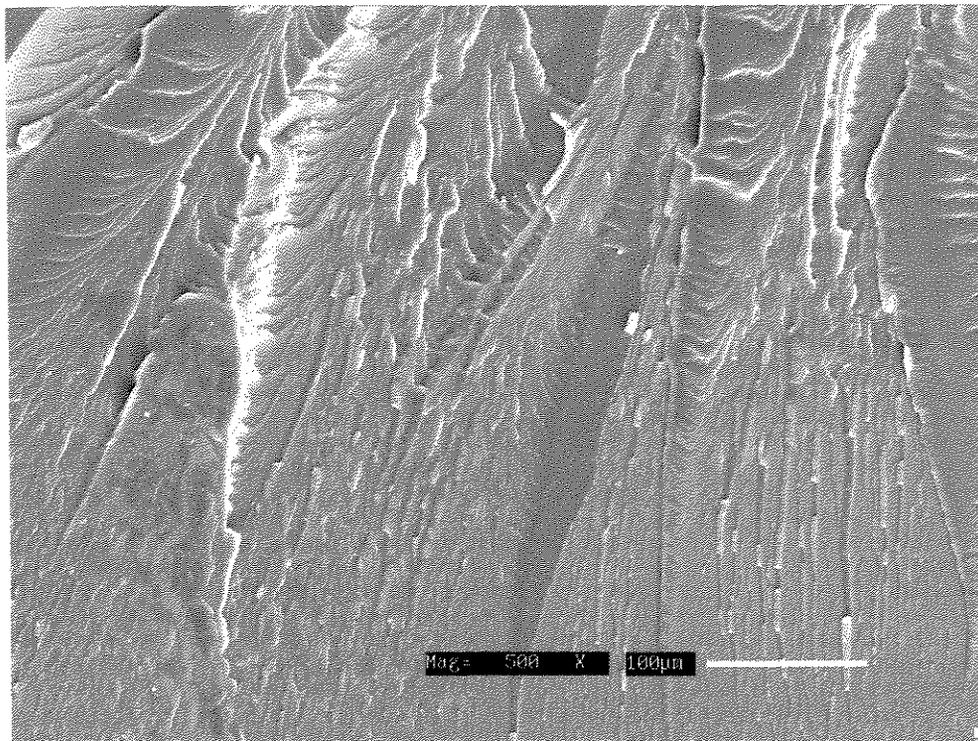


Figura 4.25: Micrografia da superfície do PACCTSSP8H ampliada 500 vezes

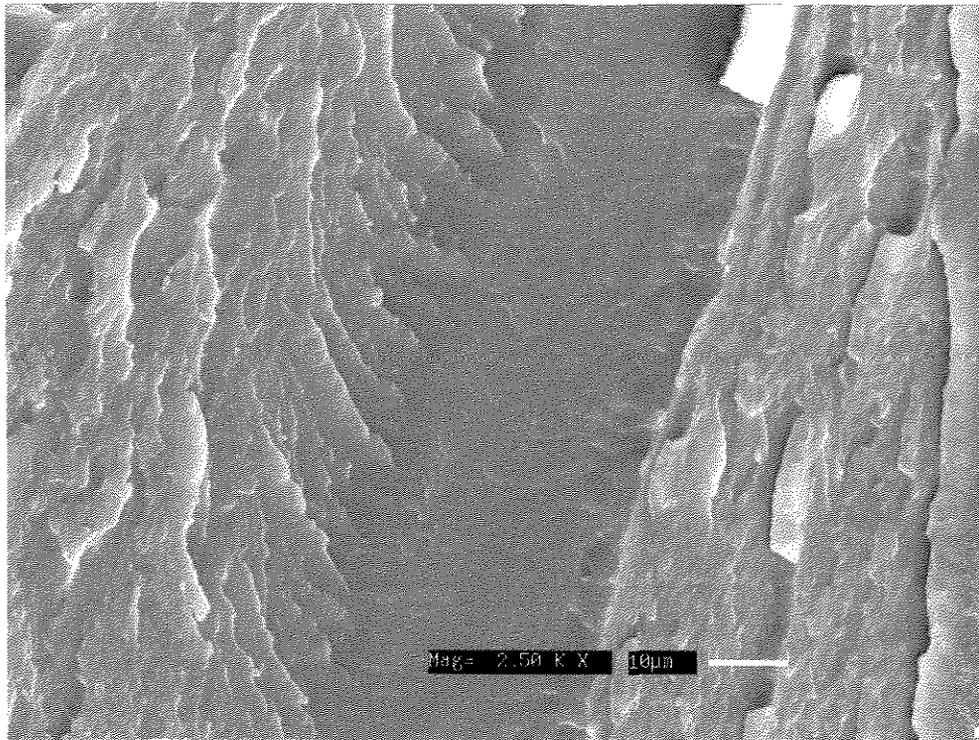


Figura 4.26: Micrografia da superfície do PACCTSSP8H ampliada 2500 vezes

4.2.1.5 PSSCTSSP4H

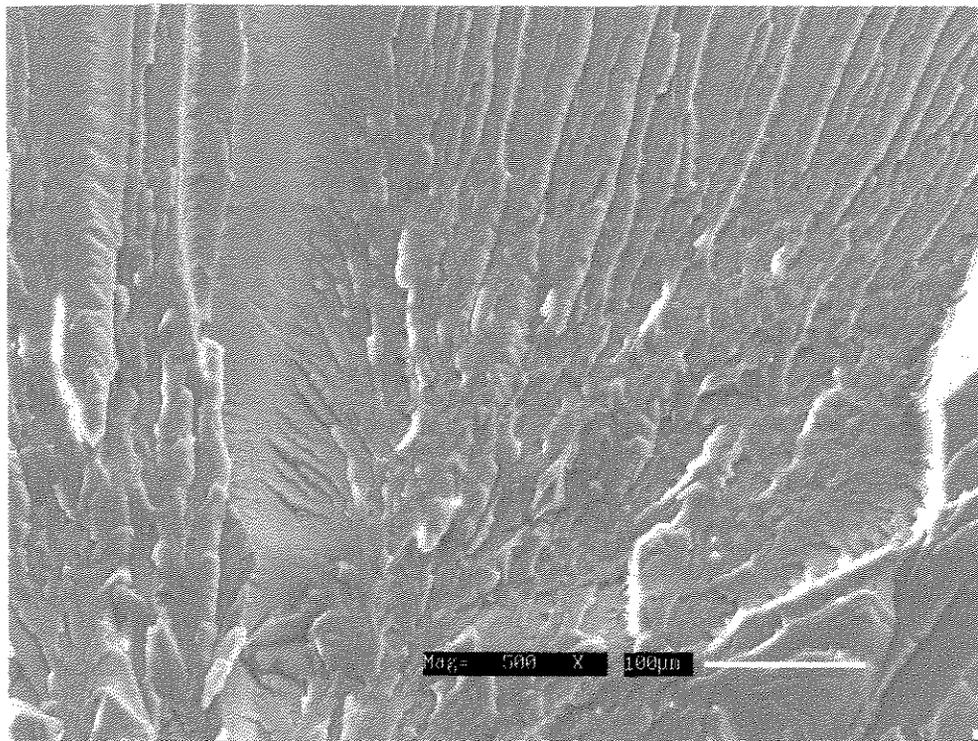


Figura 4.27: Micrografia da superfície do PSSCTSSP4H ampliada 500 vezes

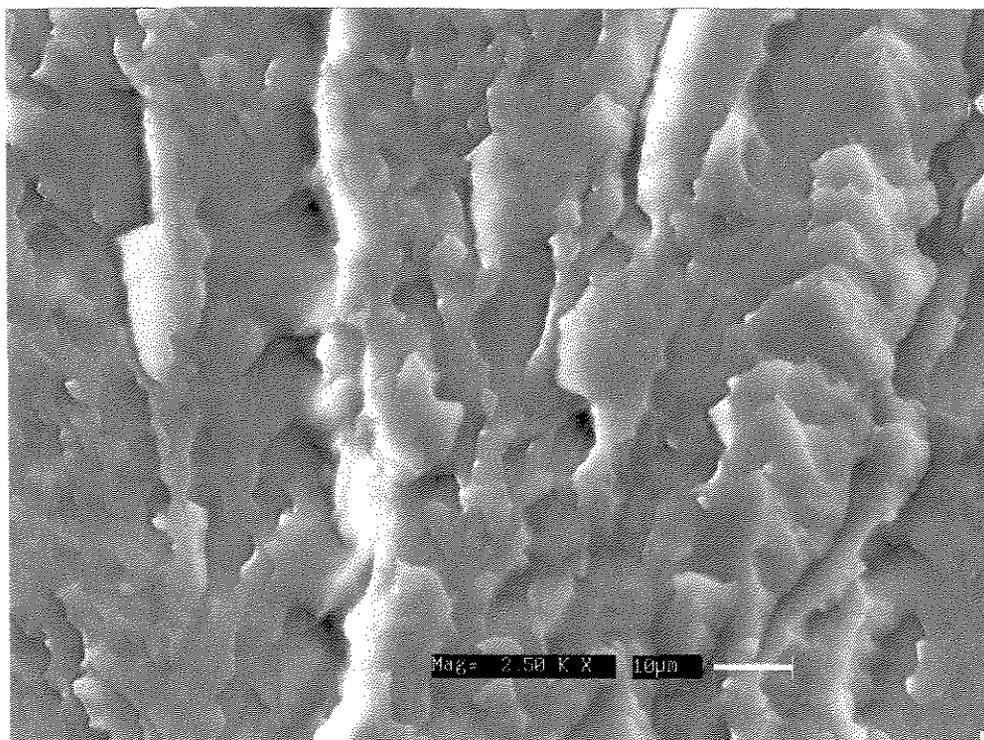


Figura 4.28: Micrografia da superfície do PSSCTSSP4H ampliada 2500 vezes

4.2.1.6 – PSCCTSSP4H

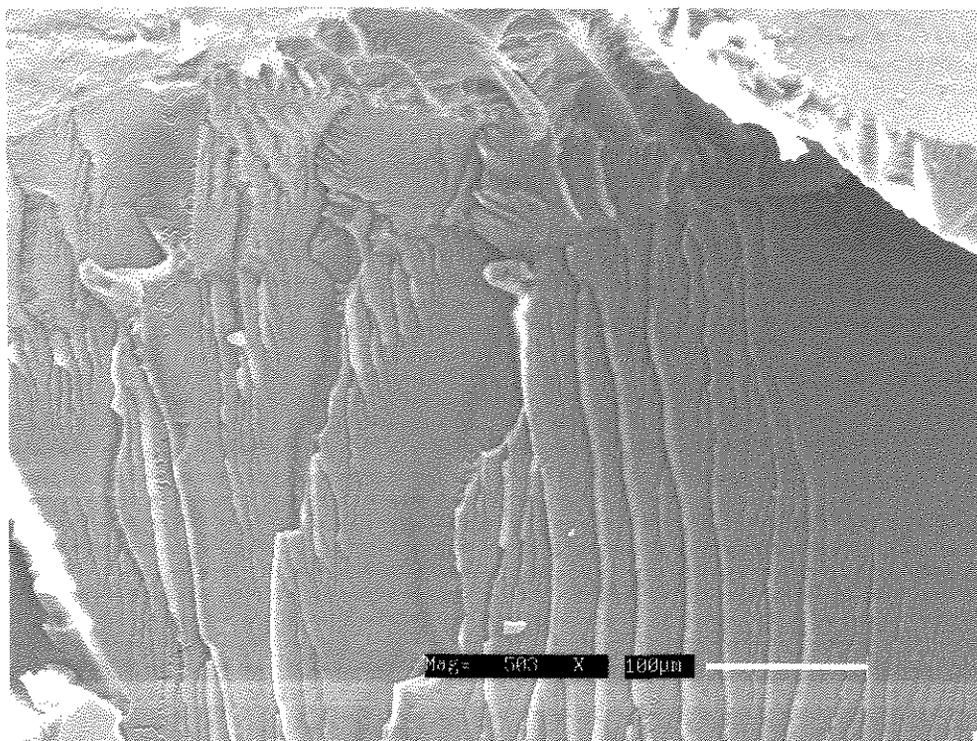


Figura 4.29: Micrografia da superfície do PSCCTSSP4H ampliada 500 vezes

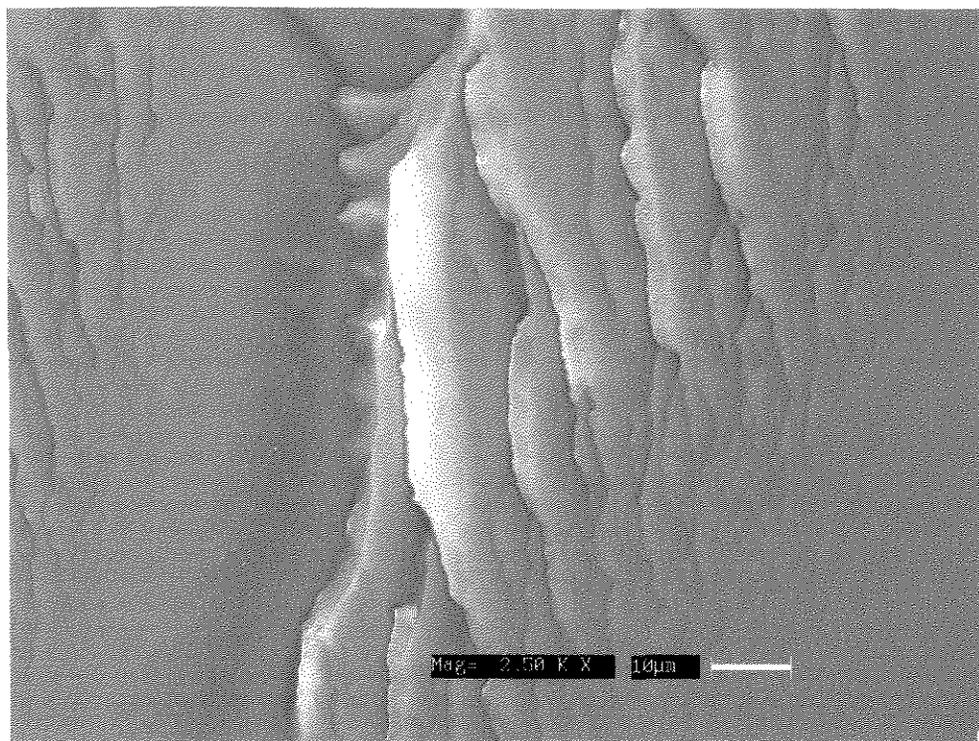


Figura 4.30: Micrografia da superfície do PSSCTSSP4H ampliada 2500 vezes

4.2.1.7 PSSCTSSP8H

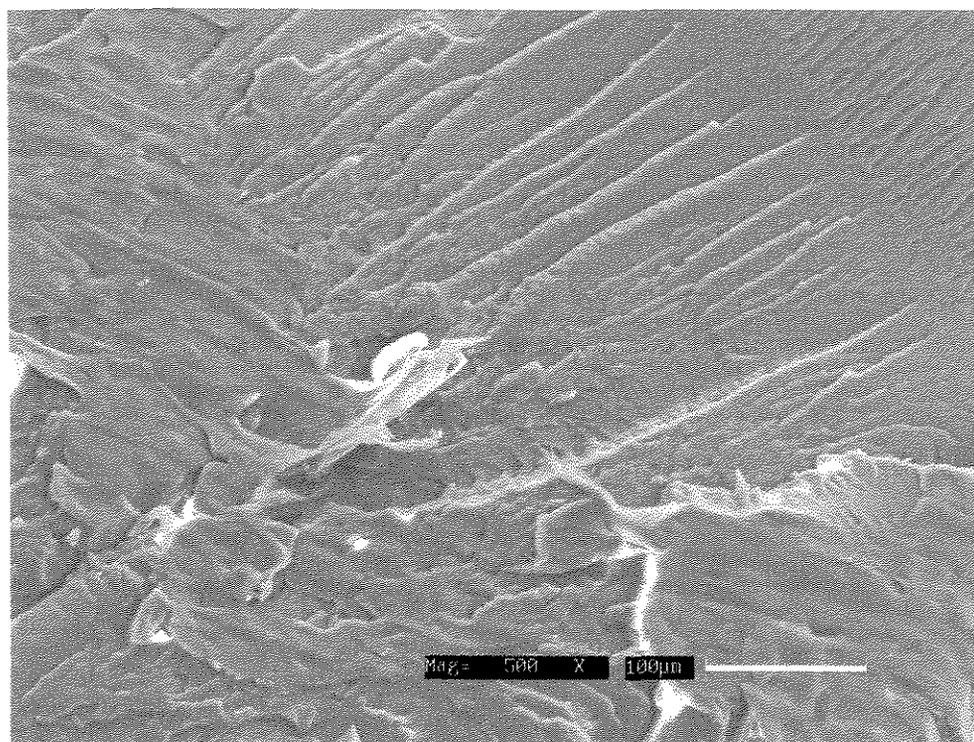


Figura 4.31: Micrografia da superfície do PSSCTSSP8H ampliada 500 vezes

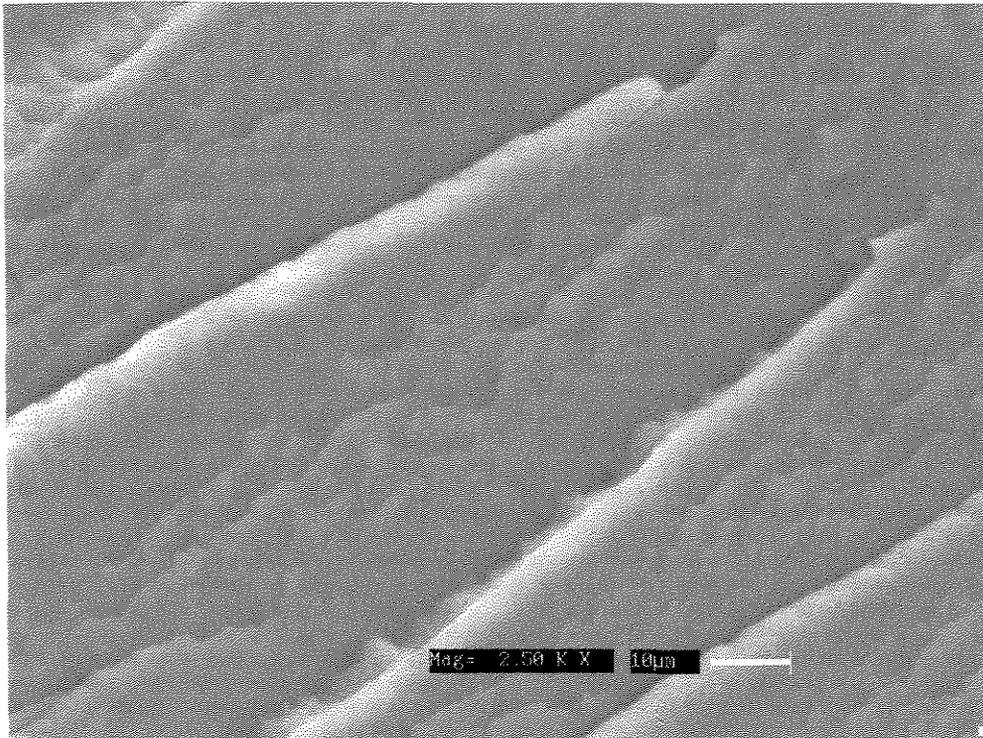


Figura 4.32: Micrografia da superfície do PSSCTSSP8H ampliada 2500 vezes

4.2.1.8 – PSCCTSSP8H

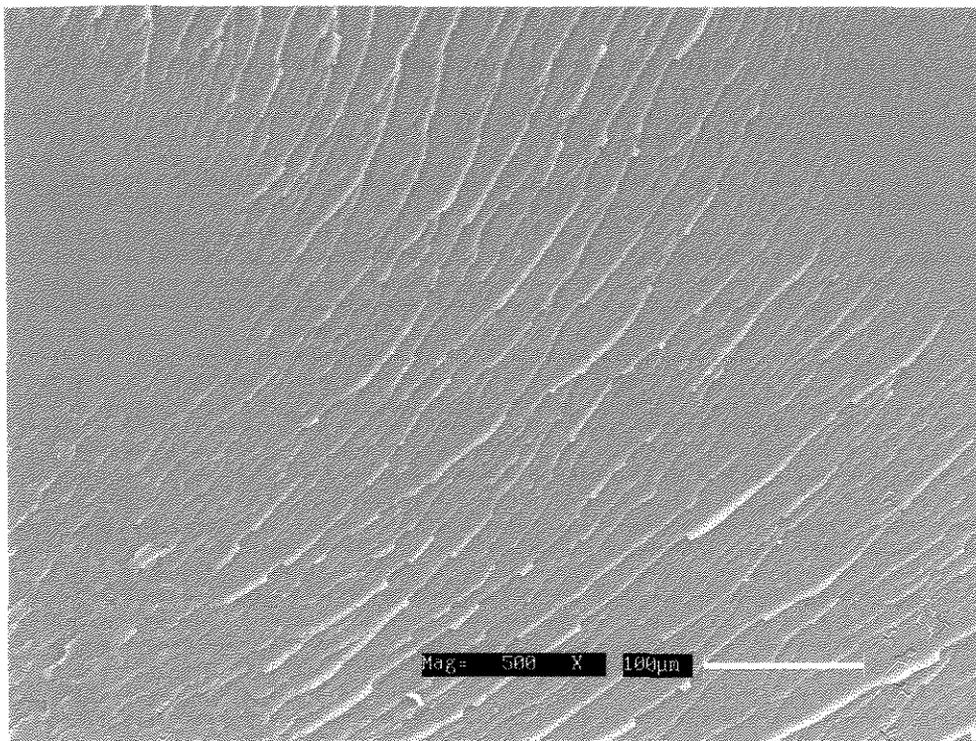


Figura 4.33: Micrografia da superfície do PSCCTSSP8H ampliada 500 vezes

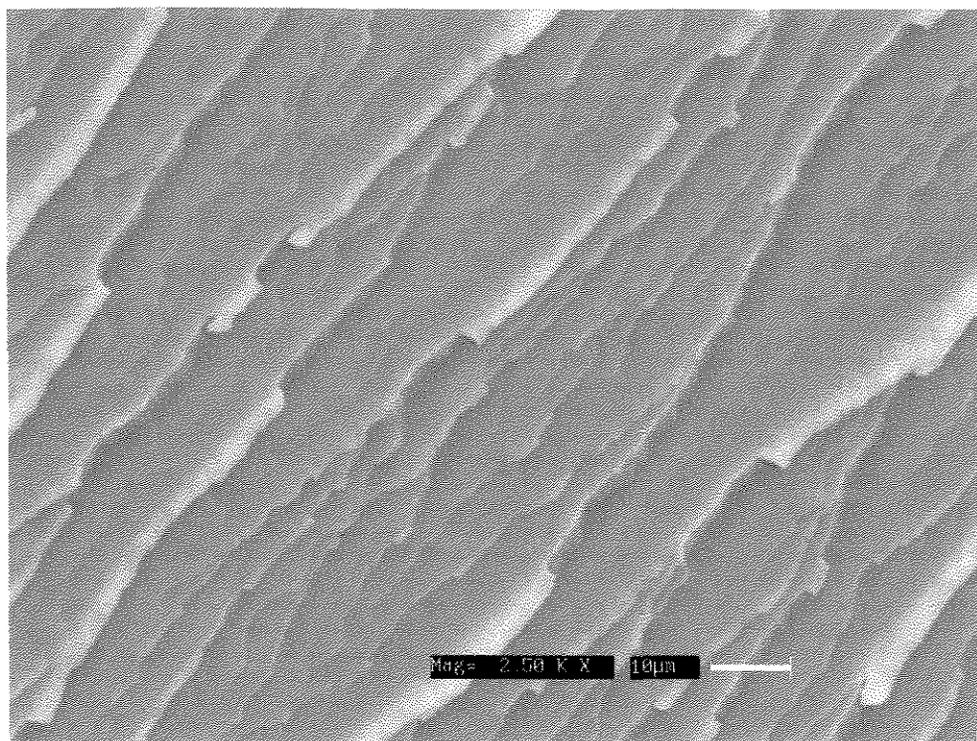


Figura 4.34: Micrografia da superfície do PSCCTSSP8H ampliada 2500 vezes

Como mostrado anteriormente, as figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são as micrografias do polímero amorfo antes da SSP e após o choque térmico com nitrogênio líquido e as figuras 4.10, 4.11 e 4.12 referem-se ao polímero semicristalino também antes da SSP e após o choque térmico.

A superfície do polímero amorfo apresenta uma distribuição menos uniforme e uma grande quantidade de pontos escuros, que sugerem ser microcavidades ou microporos gerados após o choque térmico. No polímero semicristalino observam-se algumas trincas na superfície do mesmo, entretanto não há nenhuma evidência do surgimento de microcavidades, pois a superfície dos pellets e mesmo o fundo das trincas da superfície destes são bastante uniformes e com uma aparência bastante compacta.

Uma vez que o intuito do choque térmico é fazer surgir as microcavidades no material, o que foi melhor observado no polímero amorfo, espera-se que neste polímero após a SSP, obtenha-se a viscosidade desejada ($0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$) em um período mais curto de tempo do que o mesmo período para o polímero semicristalino também após sua SSP.

Ao longo dos experimentos, a idéia das microcavidades criadas pelo choque térmico demonstrou ser muito boa, pois os valores obtidos nos resultados das análises foram de encontro à facilitação da difusão dos subprodutos do interior dos pellets e conseqüentemente uma boa SSP do polímero em um período muito mais curto de tempo.

As demais micrografias apresentadas não mostram mais as microcavidades que surgiram no polímero amorfo, mas sim uma diferença na morfologia da superfície dos pellets.

Comparando-se as figuras 4.19 e 4.20 (polímero amorfo sem choque térmico e quatro horas de SSP) com as figuras 4.27 e 4.28 (referentes ao polímero semicristalino sem choque térmico e quatro horas de SSP), observa-se que a superfície do polímero amorfo é menos organizada e mais lisa do que a superfície do polímero semicristalino.

Para os mesmos polímeros, porém com uma SSP com oito horas de duração, podemos observar que a superfície do polímero amorfo continua apresentando um alto grau de desorganização e uma aparência escamosa. O polímero semicristalino continua apresentando uma superfície mais compacta e organizada em estruturas lamelares.

Nos polímeros amorfos e semicristalinos submetidos ao choque térmico e ainda com um tempo de SSP de 4 horas, as mesmas características citadas para polímeros sem choque térmico e mesmo tempo de SSP puderam ser notadas. Porém, a estrutura superficial do polímero amorfo tem uma aparência um pouco mais compacta do que após a SSP com quatro horas e sem o choque térmico.

No polímero semicristalino deste ensaio, pudemos observar sua superfície mais organizada, fatos relacionados à fragilidade/ductilidade das amostras, o que de alguma forma pode ter contribuído para dificultar a difusão dos subprodutos internos dos pellets para a sua superfície.

Para os ensaios com SSP com oito horas de duração, a superfície do polímero amorfo apresentou um maior grau de organização e o aparecimento de microfissuras superficiais. Porém, a sua superfície continua apresentando um aspecto escamoso e alguns pontos escuros, que aparentemente continuam sendo microcavidades. Nos polímeros semicristalinos continuam sendo observadas estruturas lamelares bem organizadas na sua superfície.

A seguir são apresentados as figuras 4.35 até 4.42, que são os termogramas obtidos das análises de DSC das amostras amorfa e semicristalina após quatro e oito horas de SSP.

4.2.2 – Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

4.2.2.1 – PASCTSSP4H

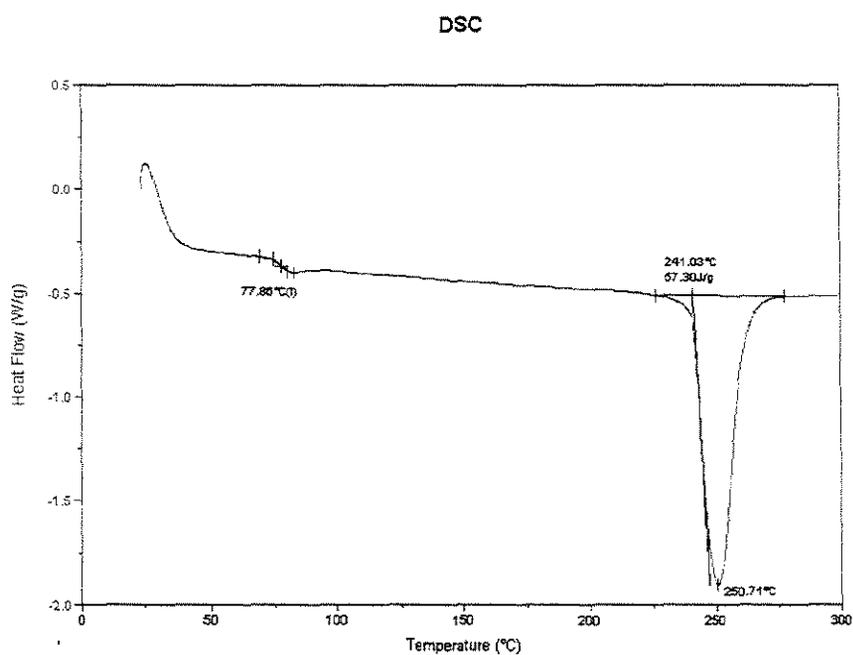


Figura 4.35: Termograma da análise de DSC do PASCTSSP4H

4.2.2.2 – PACCTSSP4H

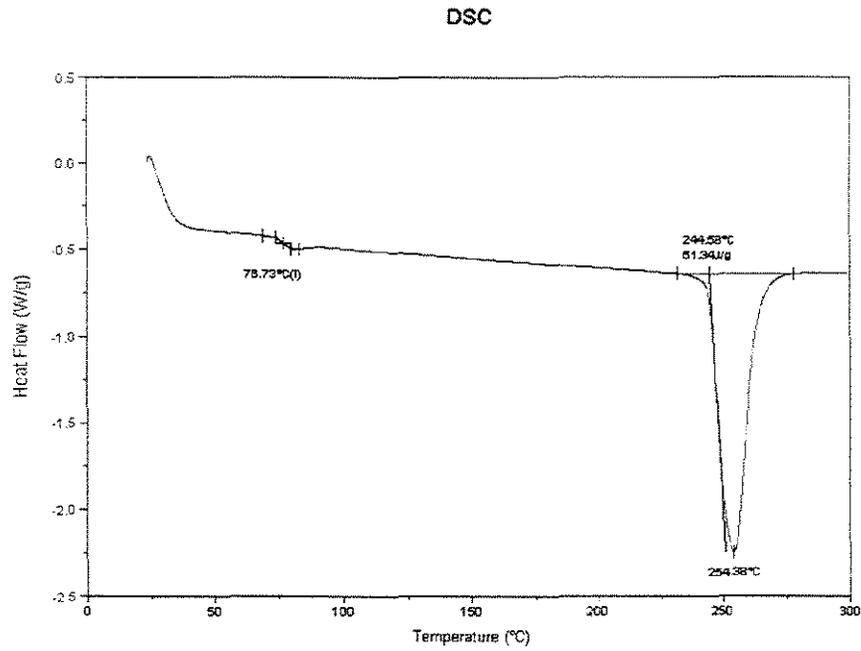


Figura 4.36: Termograma da análise de DSC do PACCTSSP4H

4.2.2.3 – PASCTSSP8H

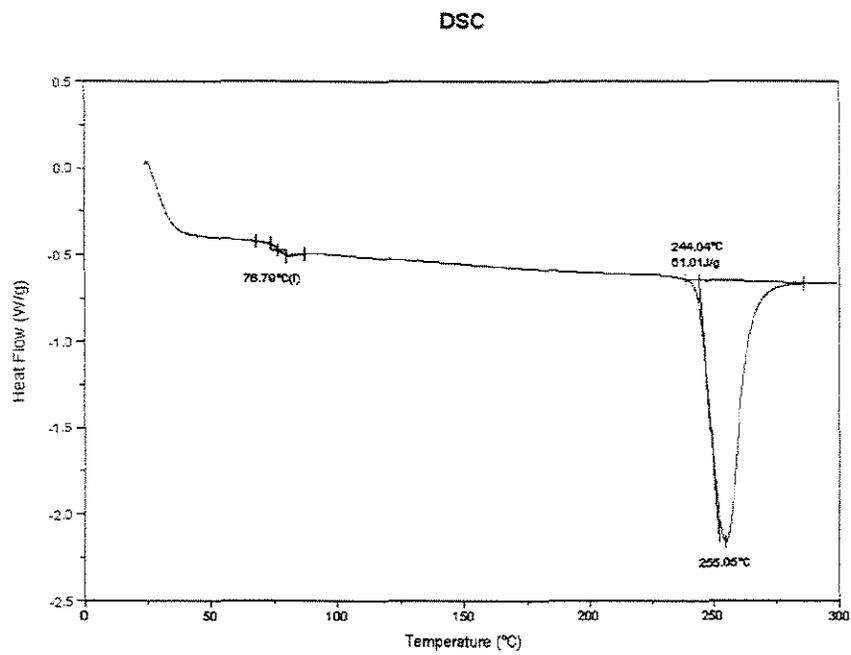


Figura 4.37: Termograma da análise de DSC do PASCTSSP8H

4.2.2.4 – PACCTSSP8H

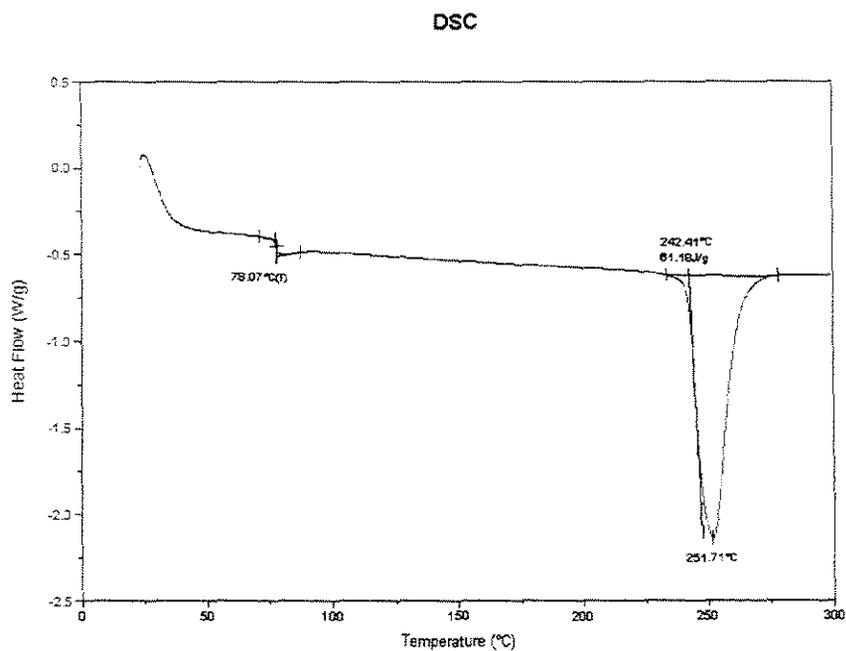


Figura 4.38: Termograma da análise de DSC do PACCTSSP8H

4.2.2.5 – PSSCTSSP4H

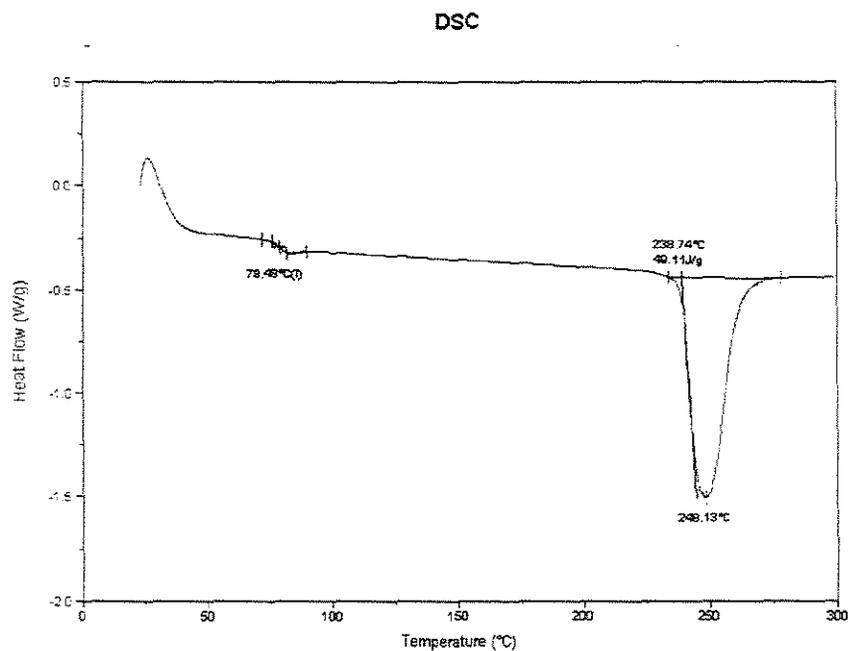


Figura 4.39: Termograma da análise de DSC do PSSCTSSP4H

4.2.2.6 – PSCTSSP4H

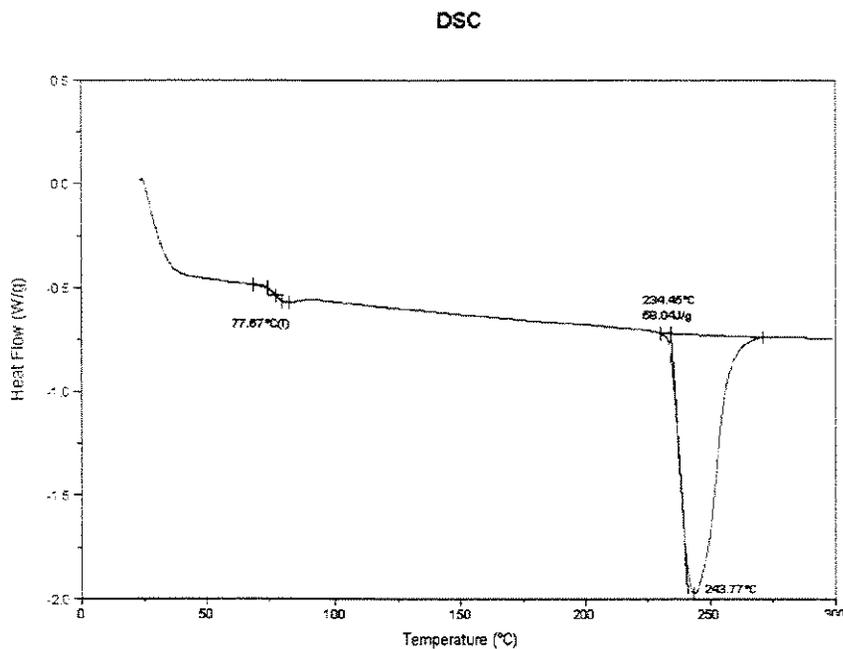


Figura 4.40: Termograma da análise de DSC do PSCTSSP4H

4.2.2.7 – PSSCTSSP8H

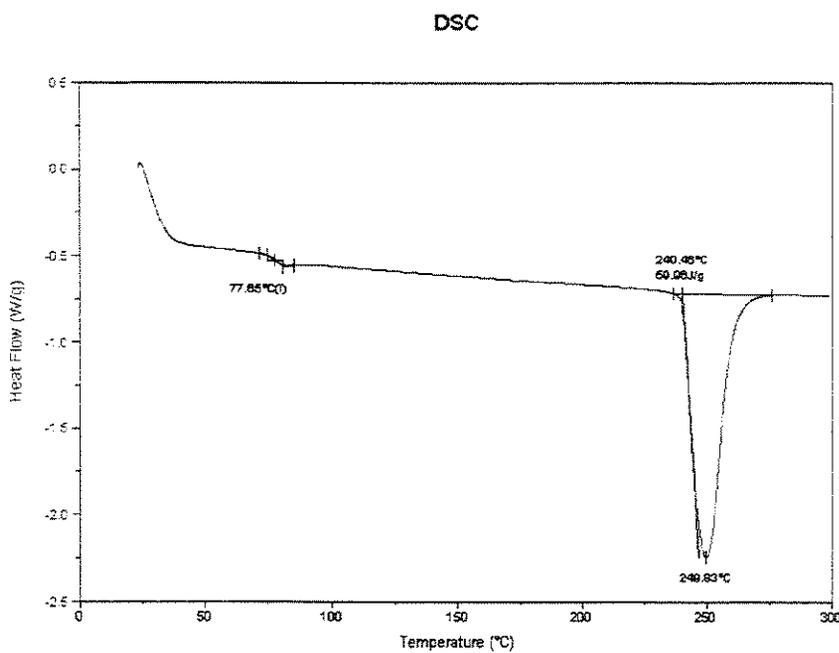


Figura 4.41: Termograma da análise de DSC do PSSCTSSP8H

4.2.2.8 – PSCCTSSP8H

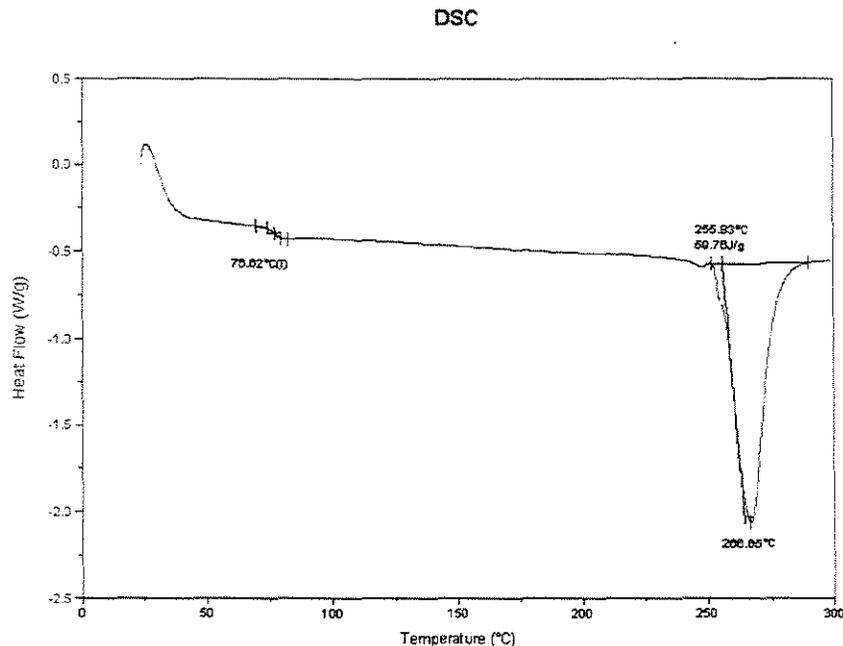


Figura 4.42: Termograma da análise de DSC do PSCCTSSP8H

Dos termogramas de DSC obtidos e mostrados nas figuras 4.13, 4.14 e 4.35 até 4.42 podemos gerar a seguinte tabela:

Tabela 4.1: Valores das transições vítreas (T_g), início da transições (T_o), temperaturas de pico (T_p) e variações de entalpia (ΔH) encontradas nas amostras dos ensaios de SSP

Figura	Amostra	T_g (°C)	T_o (°C)	T_p (°C)	ΔH (J/g)
4.13	Amorfo sem SSP	76,18	146,83	161,24	- 33,52
			231,65	249,28	33,15
4.14	Semicristalino sem SSP	79,11	231,81	239,18	46,26
4.35	Amorfo sem choque térmico e SSP com 4 horas	77,86	241,03	250,71	57,30
4.36	Amorfo com choque térmico e SSP com 4 horas	76,73	244,58	254,38	61,34

Continuação da tabela 4.1 com os valores obtidos após a análise de DSC das amostras.

4.37	Amorfo sem choque térmico e SSP com 8 horas	76,79	244,04	255,05	61,01
4.38	Amorfo com choque térmico e SSP com 8 horas	78,07	242,41	251,71	61,18
4.39	Semicristalino sem choque térmico e SSP com 4 horas	78,48	238,74	248,13	49,11
4.40	Semicristalino com choque térmico e SSP com 4 horas	77,67	234,45	234,77	58,04
4.41	Semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas	77,65	240,46	249,83	59,96
4.42	Semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas	76,62	255,83	266,65	59,76

Sobrepondo-se termogramas das análises de DSC geradas pelas análises das amostras, podemos ter uma idéia da variação dos valores de picos que são apresentados para as respectivas amostras de polímero amorfo e semicristalino em função do tempo de SSP.

A seguir podemos observar as figuras 4.43, 4.44, 4.45 e 4.46 referente à sobreposição dos termogramas das análises de DSC das amostras amorfas com e sem choque térmico e SSP com quatro horas.

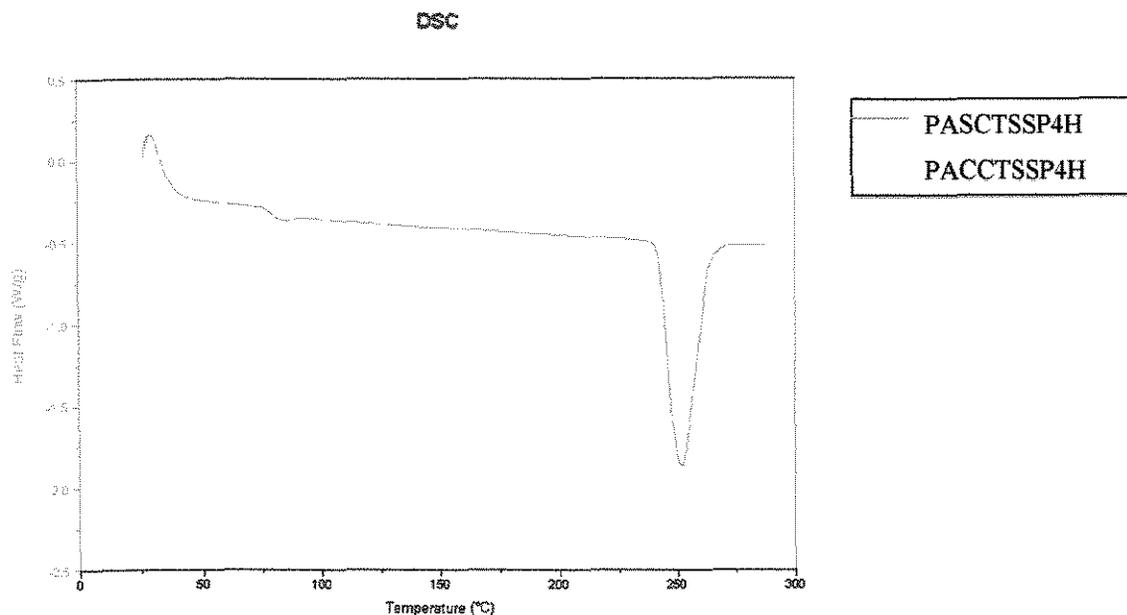


Figura 4.43: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC dos polímeros amorfos com e sem choque térmico e SSP com 4 horas

Logo a seguir está a figura 4.44, que se refere também à sobreposição dos termogramas das análises de DSC das amostras de polímero semicristalino com e sem choque térmico e SSP com quatro horas.

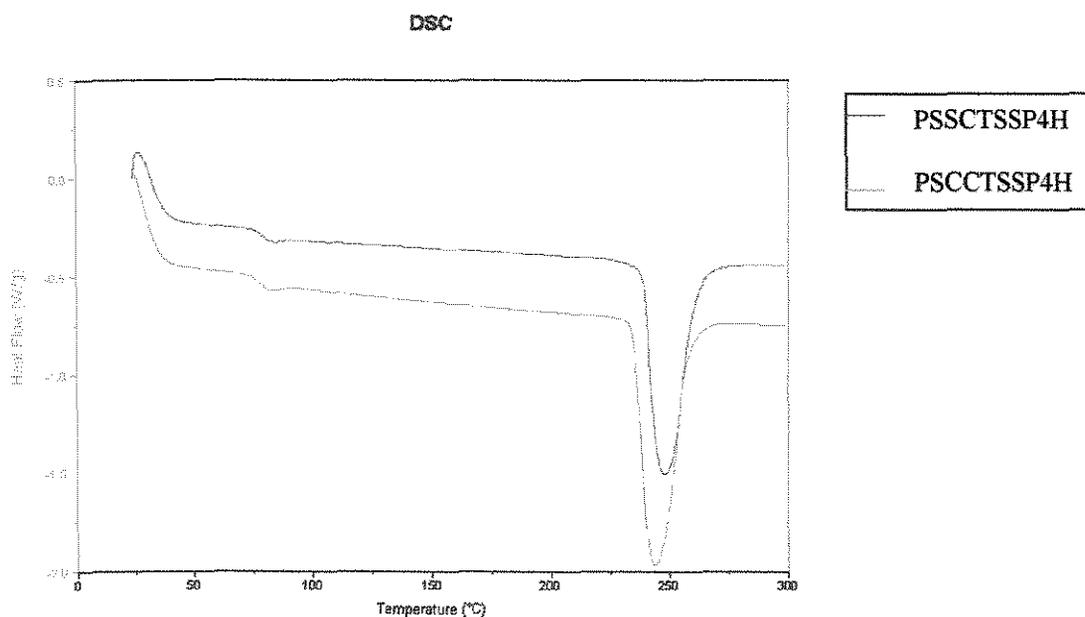


Figura 4.44: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC dos polímeros semicristalinos com e sem choque térmico e SSP com 4 horas

A próxima figura (figura 4.45) mostra a evolução dos termogramas das análises de DSC das amostras de polímero amorfo com e sem o choque térmico e uma SSP com oito horas de duração.

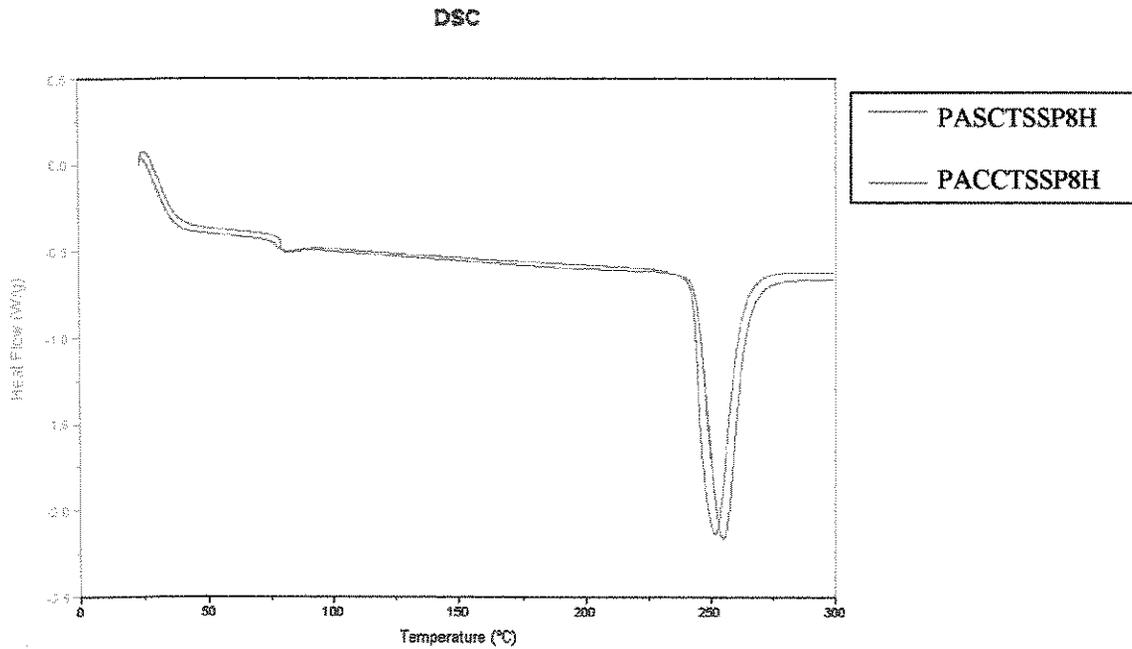


Figura 4.45: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC dos polímeros amorfos com e sem choque térmico e SSP com 8 horas

A seguir, a figura 4.46 mostra a evolução dos termogramas das análises de DSC das amostras de polímero semicristalino com e sem o choque térmico e uma SSP com oito horas de duração.

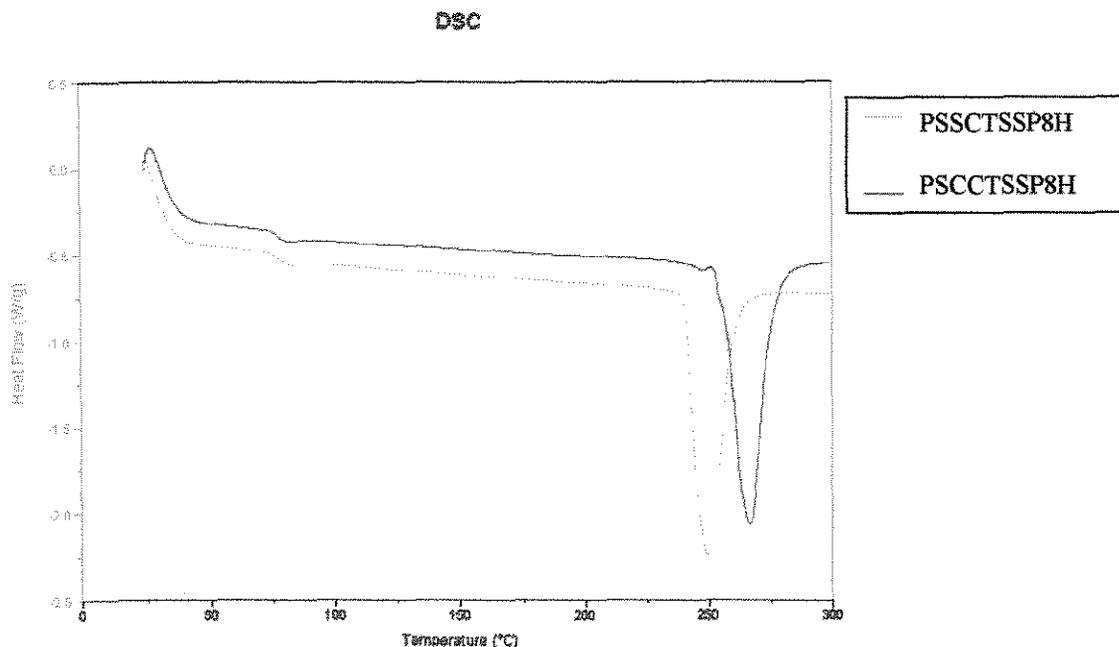


Figura 4.46: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC dos polímeros semicristalino com e sem choque térmico e SSP com 8 horas

- Através dos valores das transição vítrea (T_g), podemos observar que a transição dos materiais de uma estrutura rígida para uma estrutura mais flexível ocorrem muito próximas (entre 76,5 e 78,5 °C), o que sugere que não há uma mudança significativa na estrutura dos materiais analisados, ou seja, seus valores de calor específico estão próximos e a resistência das amostras não estão tão distantes uma das outras, etc.

- Por outro lado, podemos observar uma faixa bem maior para as temperaturas do início da transição (T_o) (entre 234 e 256 °C) e para as temperaturas do pico (T_p) das transições (243 a 266 °C), o que demonstra que os pontos de fusão das amostras são bem diferentes entre si. Cabe ressaltar que a temperatura de fusão do PET é em torno de 250 °C e, sendo assim, praticamente todas as amostras não tiveram seu ponto de fusão alterados significativamente após o choque térmico e a SSP (quando comparados com a temperatura de fusão do PET). O que houve foi uma diferenciação nos pontos de fusão, podendo ser observada uma menor dispersão no valor da temperatura para os polímeros amorfos, tanto com o choque térmico como sem o choque térmico. Para os polímeros semicristalinos a

dispersão nos valores das temperaturas foi muito maior, inclusive com valores muito diferentes da temperatura padrão de fusão do PET (250 °C).

A seguir serão apresentados os termogramas das análise de TGA das amostras de polímeros amorfo e semicristalino logo após a SSP com quatro horas de duração.

4.2.3 – Análise Termogravimétrica - TGA

4.2.3.1 – PASCTSSP4H

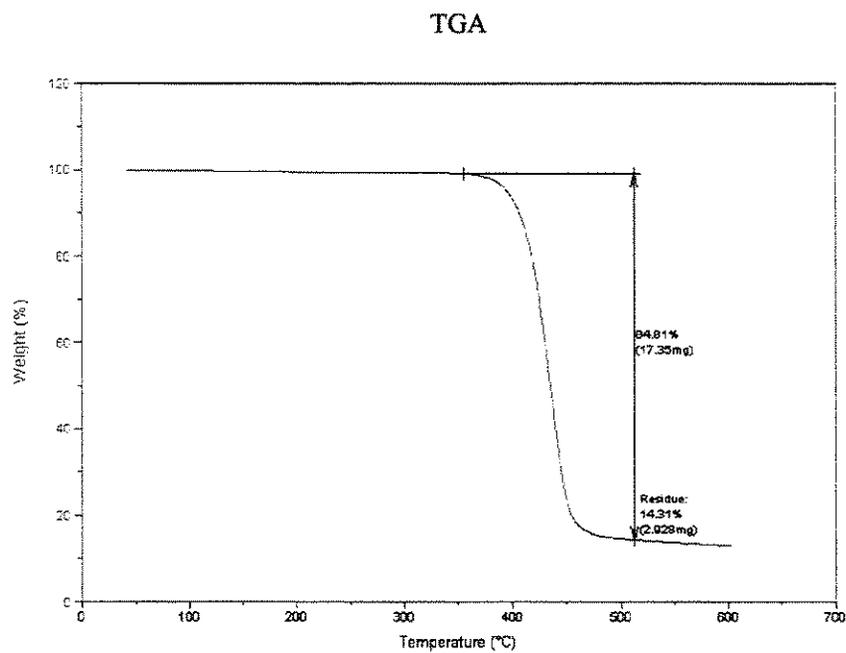


Figura 4.47: Termograma da análise de TGA do PASCTSSP4H

4.2.3.2 – PACCTSSP4H

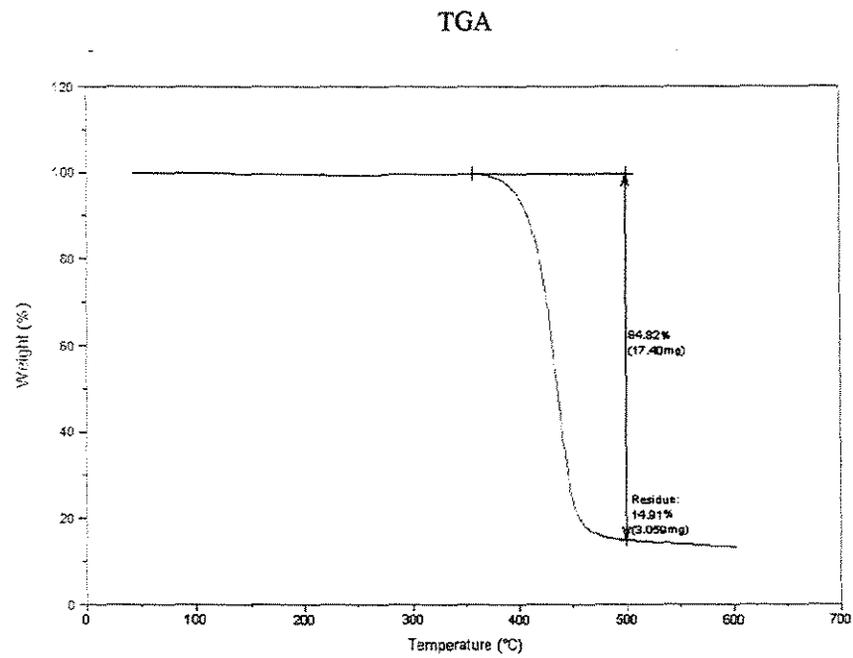


Figura 4.48: Termograma da análise de TGA do PACCTSSP4H

4.2.3.3 – PASCTSSP8H

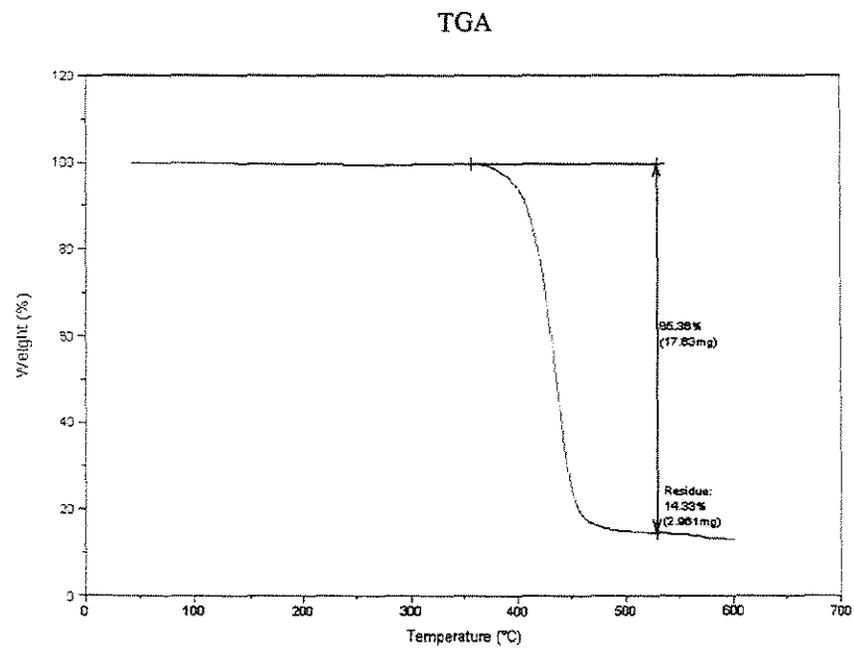


Figura 4.49: Termograma da análise de TGA do PASCTSSP8H

4.2.3.4 – PACCTSSP8H

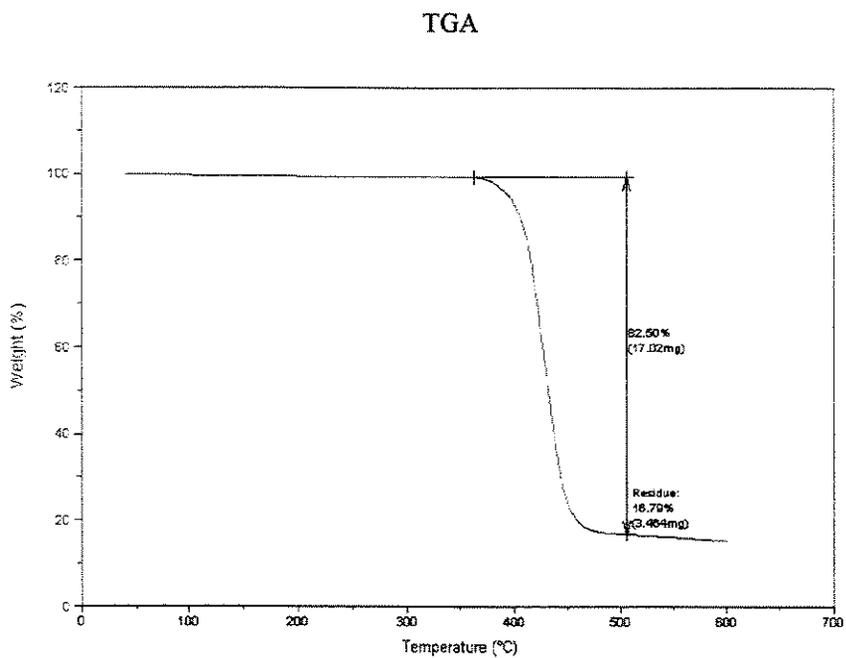


Figura 4.50: Termograma da análise de TGA do PACCTSSP8H

4.2.3.5 – PSSCTSSP4H

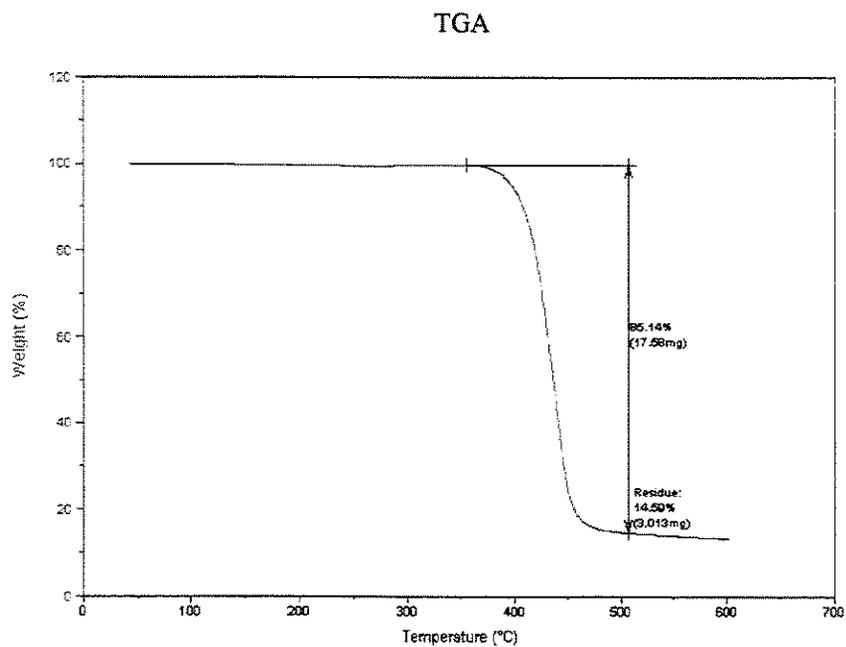


Figura 4.51: Termograma da análise de TGA do PSSCTSSP4H

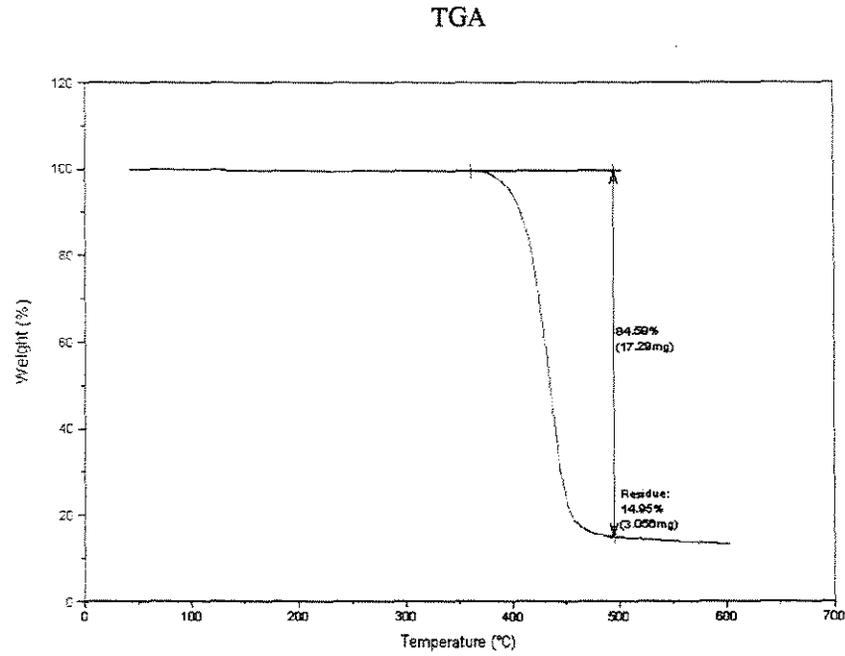
4.2.3.6 – PSCCTSSP4H

Figura 4.52: Termograma da análise de TGA do PSCCTSSP4H

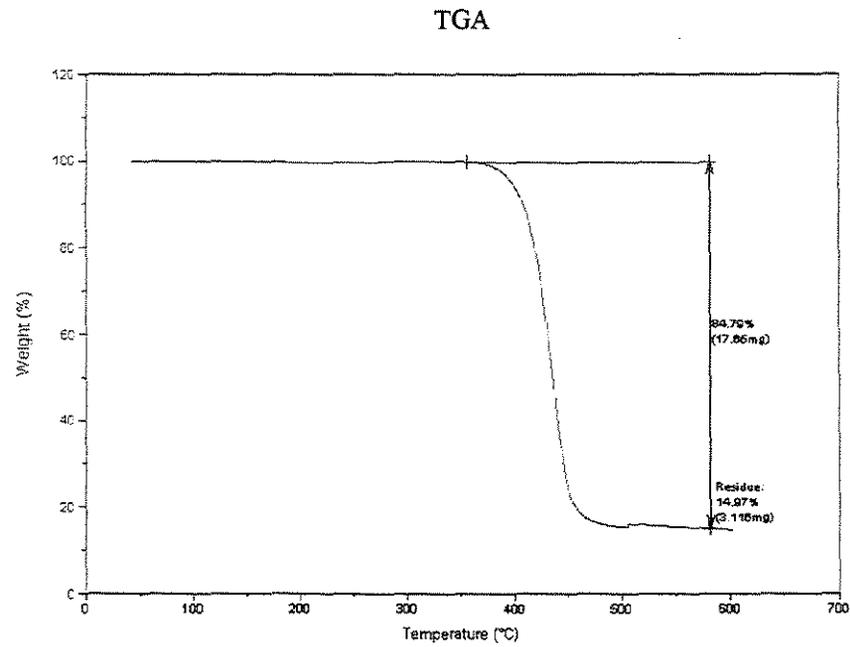
4.2.3.7 – PSSCTSSP8H

Figura 4.53: Termograma da análise de TGA do PSSCTSSP8H

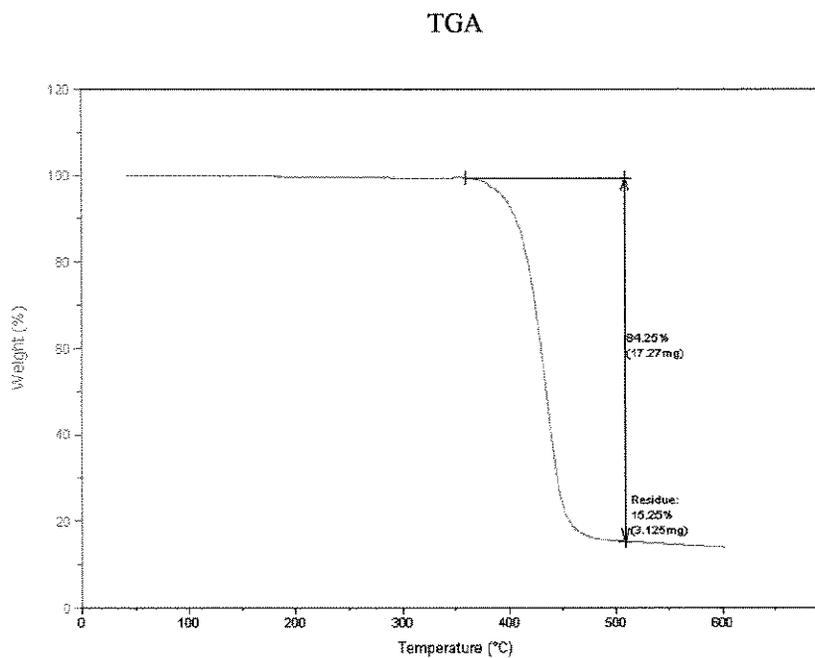
4.2.3.8 – PSCCTSSP8H

Figura 4.54: Termograma da análise de TGA do PSCCTSSP8H

Novamente fazendo as sobreposições dos termogramas das análise de TGA das amostras amorfas com e sem o choque térmico e uma SSP com quatro horas, teremos a figura 4.55.

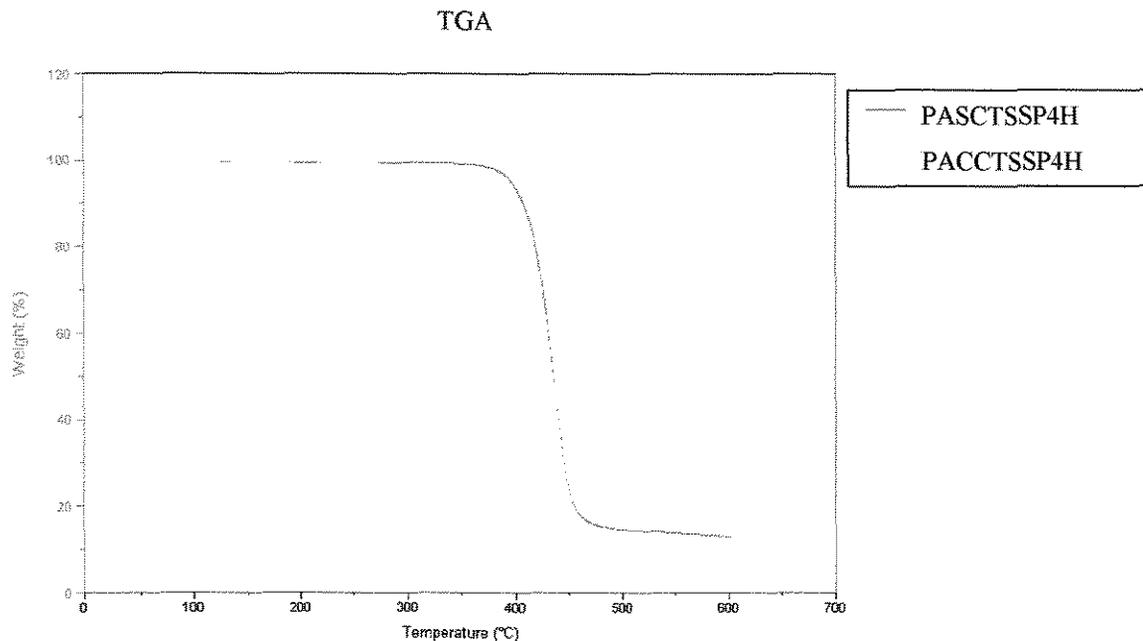


Figura 4.55: Sobreposição dos termogramas das análises de TGA das amostras amorfas com e sem o choque térmico e SSP com 4 horas

Figura 4.56 nos mostra a sobreposição dos termogramas das análises de TGA das amostras semicristalinas com e sem o choque térmico e uma SSP com quatro horas.

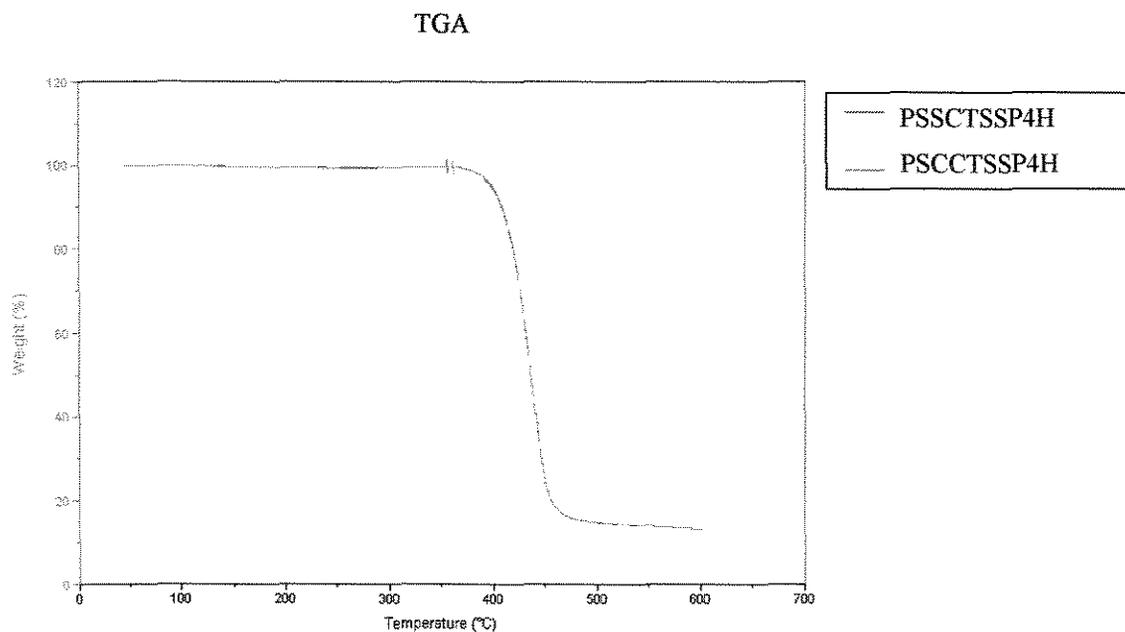


Figura 4.56: Sobreposição dos termogramas das análises de TGA das amostras semicristalinas com e sem tratamento térmico e SSP com 4 horas

A próxima figura (figura 4.57) nos mostra a sobreposição dos termogramas das análises de TGA das amostras amorfas com e sem tratamento térmico e oito horas de SSP.

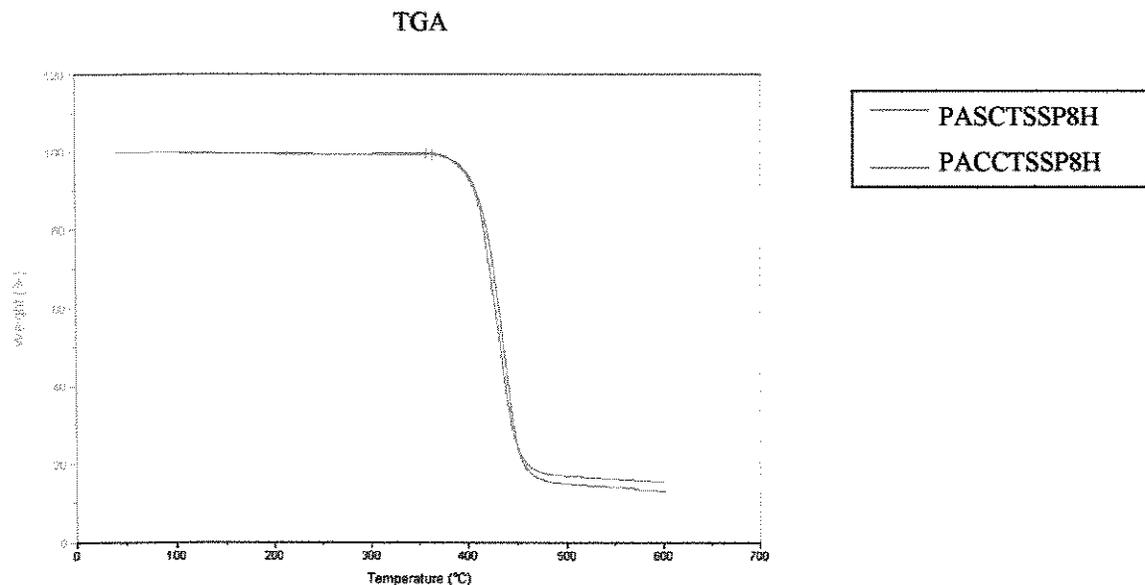


Figura 4.57: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC das amostras amorfas com e sem tratamento térmico e SSP com 8 horas

Na figura 4.58, podemos observar a sobreposição dos termogramas das análises de TGA das amostras semicristalinas com e sem tratamento térmico e oito horas de SSP.

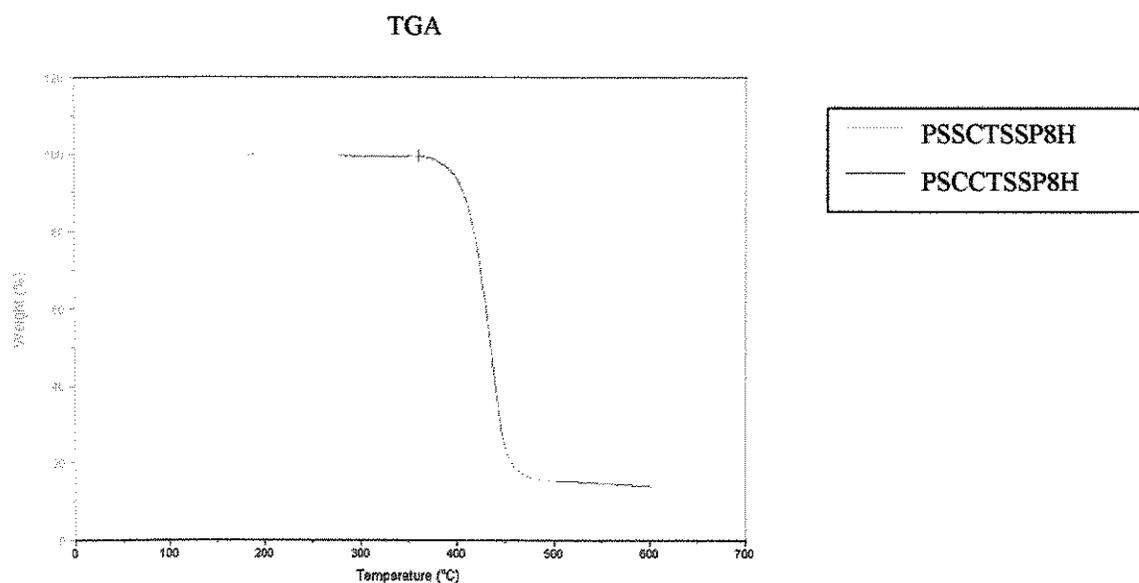


Figura 4.58: Sobreposição dos termogramas das análises de DSC das amostras amorfas com e sem tratamento térmico e SSP com 8 horas

Compilando-se os resultados apresentados nos gráficos de TGA mostrados nas figuras 4.15, 4.16, 4.47, 4.48, 4.49, 4.50, 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54, podemos montar a tabela 4.2. Nesta tabela encontramos as temperaturas onde ocorrem as variações de massa e a porcentagem da variação de massa das amostras dos experimentos.

Tabela 4.2: Temperatura de variação de massa e porcentagem de variação da massa nas amostras após análise de TGA

Figura	Amostra	Temperatura onde ocorre a variação de massa (°C)	Varição de massa (Δm) (%)
4.15	Amorfo sem SSP	410	85,13
4.16	Semicristalino sem SSP	412	85,40
4.47	Amorfo sem choque térmico e SSP com 4 horas	412	84,81
4.48	Amorfo com choque térmico e SSP com 4 horas	410	84,82
4.49	Amorfo sem choque térmico e SSP com 8 horas	412	85,36
4.50	Amorfo com choque térmico e SSP com 8 horas	410	82,50
4.51	Semicristalino sem choque térmico e SSP com 4 horas	407	85,14
4.52	Semicristalino com choque térmico e SSP com 4 horas	410	84,59
4.53	Semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas	412	84,79
4.54	Semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas	412	84,25

- Da tabela 4.2, podemos observar que a faixa de temperatura onde se iniciam as variações da massa nos polímeros amorfos (410 a 412 °C) e nos polímeros semicristalinos (407 a 412 °C) são muito próximas, e todas as variações de massa (Δm) estão em uma faixa também muito próximas (84,25 até 85,50), exceto a variação de massa da amostra amorfa com choque térmico e SSP com oito horas que está com 82,50%.

- Como podemos observar, praticamente todos os valores de temperatura onde ocorre a variação de massa e a própria variação de massa (Δm) são equivalentes, o que nos indica que não houve degradação interna suficiente para provocar uma discrepância nas temperaturas e nas variações de massa (Δm) das amostras analisadas após os referidos tempos de SSP.

- O uso da análise de TGA, as quais as curvas estão representadas nas figuras de 4.47 até 4.54 deste trabalho, foi feita apenas para verificar se o choque térmico com nitrogênio líquido não deu origem à compostos que pudessem alterar substancialmente a composição do polímero de poliéster utilizado, como já se supunha que não acontecesse.

4.2.4 –Viscosidade Intrínseca - VI

Após todos os experimentos serem efetuados em triplicata e suas amostras terem as respectivas viscosidade intrínsecas medidas, pôde-se montar uma tabela onde a viscosidade média dos três ensaios foi considerada como padrão. Estes valores podem ser observados na tabela 4.3.

Tabela 4.3: Viscosidade intrínseca média das amostras de PET após SSP

Amostra	Viscosidade média (dl.g ⁻¹)
Amorfo sem choque térmico e SSP com 4 horas	0,6953
Amorfo sem choque térmico e SSP com 8 horas	0,7489
Amorfo com choque térmico e SSP com 4 horas	0,6879
Amorfo com choque térmico e SSP com 8 horas	0,7990

Continuação da tabela 4.3: Viscosidade intrínseca média das amostras de PET após SSP

Semicristalino sem choque térmico e SSP com 4 horas	0,7078
Semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas	0,7360
Semicristalino com choque térmico e SSP com 4 horas	0,6800
Semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas	0,7361

Novamente podemos observar, a partir da tabela 4.3, que os melhores resultados de viscosidade intrínseca foram encontrados no polímero amorfo tanto sem o choque térmico, como para o polímero com o choque térmico e SSP com 8 horas. Entretanto o resultado que está mais próximo da VI adotado pelo mercado ($VI = 0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$) é o obtido partindo-se do polímero amorfo com o choque térmico e oito horas de SSP.

Cabe aqui relatar que industrialmente quando se faz a SSP com o polímero amorfo, os pellets se colam formando um torrão. Este comportamento não foi observado nos experimentos deste trabalho porque todos os polímeros envolvidos nesta SSP passaram antes por uma secagem por duas horas à temperatura de 170 °C dentro da autoclave. Só depois desta etapa é que a SSP foi efetuada.

Esta etapa prévia de secagem das amostras possibilitou a cristalização das amostras amorfas, impedindo desta forma que seus pellets se colassem durante sua SSP. Esta etapa de secagem também é utilizada em SSP industrial.

4.2.5 – Densidade e porcentagem de cristalização das amostras

Após execução das análises de densidade e porcentagem de cristalização das amostras envolvidas neste trabalho, pôde-se construir a tabela 4.4:

Tabela 4.4: Densidades e porcentagem de cristalização das amostras dos ensaios

Amostra	Densidade (g/cm ³)	Porcentagem de Cristalização (%)
Amorfa sem choque térmico e SSP com 4 horas	1,4028	56,5
Amorfa sem choque térmico e SSP com 8 horas	1,4065	59,5
Amorfa com choque térmico e SSP com 4 horas	1,4063	59,4
Amorfa com choque térmico e SSP com 8 horas	1,4074	60,4
Semicristalino sem choque térmico e SSP com 4 horas	1,4020	55,8
Semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas	1,4022	56,0
Semicristalino com choque térmico e SSP com 4 horas	1,4024	56,2
Semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas	1,4059	59,1

Partindo-se dos dados da tabela 4.4, podemos observar que as densidades encontradas nas análises dos polímeros amorfos após a SSP são em geral superiores aos valores do seu homólogo semicristalino. Esta verificação é válida também para a porcentagem de cristalização das amostras.

Novamente temos que a média das densidades e porcentagem de cristalização dos polímeros amorfos após os experimentos são superiores às médias encontradas para os polímeros semicristalinos.

Desta forma, olhando para os resultados de densidade e porcentagem de cristalização (tabela 4.4), podemos afirmar que uma amostra com maior densidade normalmente vai apresentar uma maior viscosidade intrínseca.

As figuras 4.59 à 4.62 a seguir, são as medidas em raios-X das amostras amorfas e cristalinas após sua SSP com oito horas de duração.

4.2.6 – Difração de Raios-X

4.2.6.1 – PASCTSSP8H

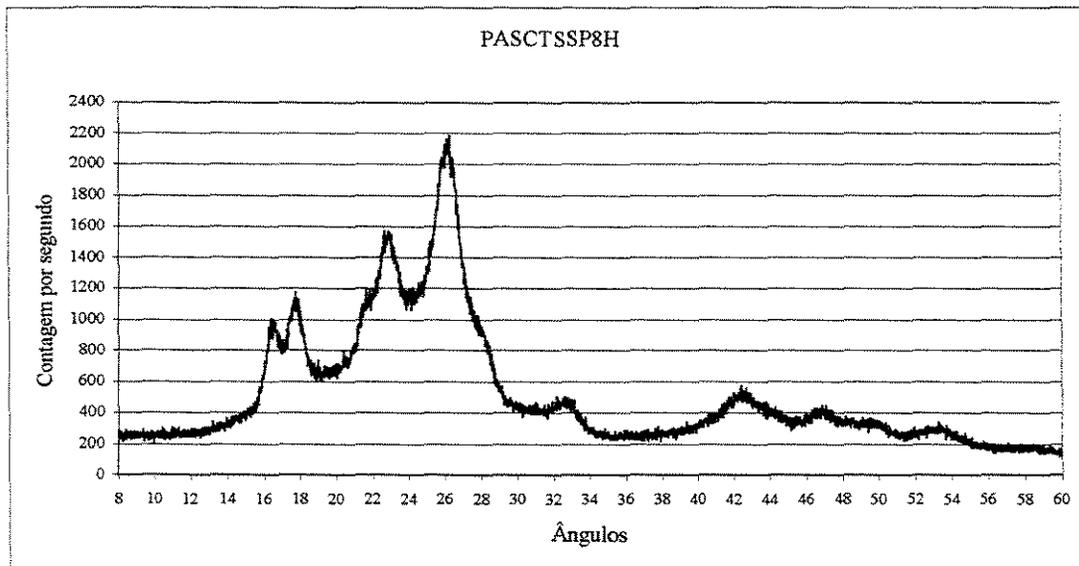


Figura 4.59: Difratograma do PASCTSSP8H

4.2.6.2 – PACCTSSP8H

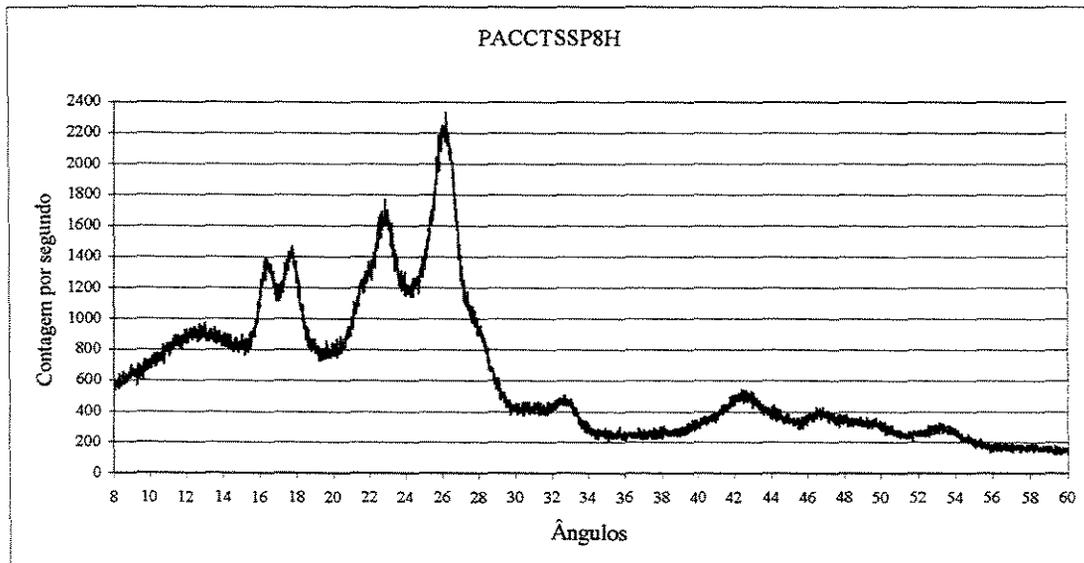


Figura 4.60: Difratograma do PACCTSSP8H

4.2.6.3 – PSSCTSSP8H

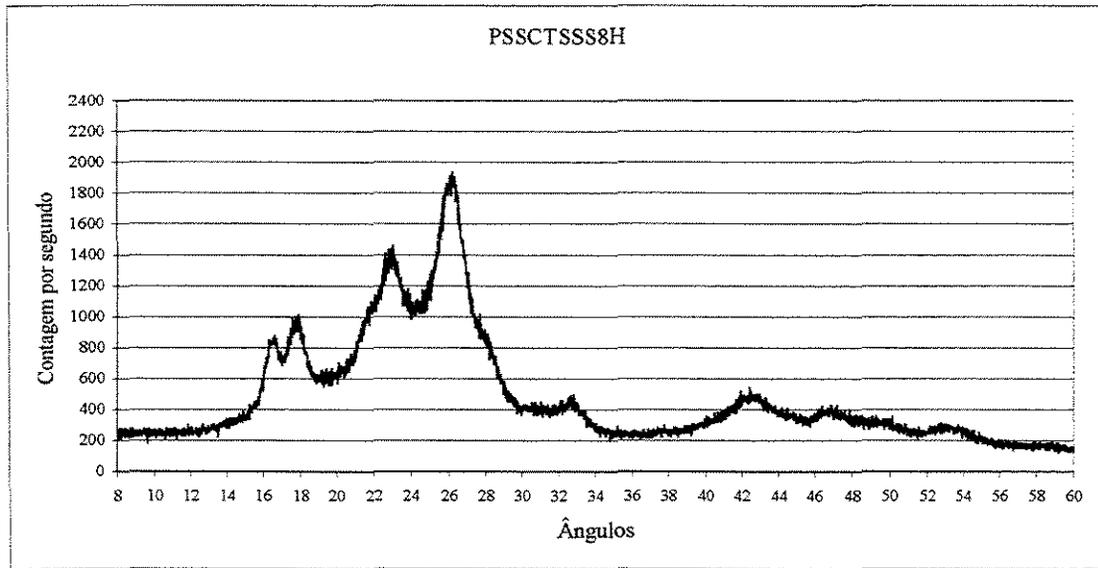


Figura 4.61: Difratograma do PSSCTSSP8H

4.2.6.4 – PSCCTSSP8H

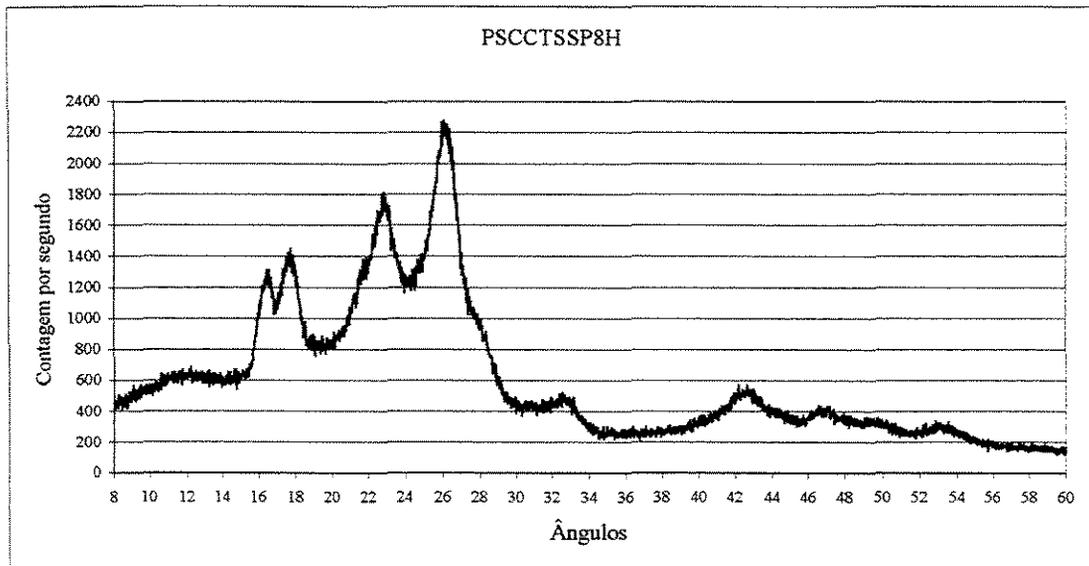


Figura 4.62: Difratograma do PSCCTSSP8H

Para esta análise, foram mostradas apenas os resultados dos experimentos com SS^T com oito horas de duração. Esta escolha se deu devido ao valor da Viscosidade Intrínseca

encontrado nestas amostras estarem próximas do valor esperado (alvo em $0,800 \text{ dl.g}^{-1}$), o que não foi observado nas amostras com quatro horas de SSP (VI em torno de $0,690 \text{ dl.g}^{-1}$). Entretanto, para a análise de tamanho de cristais, todos os resultados foram considerados, incluindo-se os com quatro horas de SSP.

Em todos os gráficos obtidos nesta análise podemos observar claramente quatro picos maiores, com exceção do gráfico do polímero amorfo sem SSP, isto porque todo material amorfo não deve apresentar estruturas de cristalitas na sua morfologia.

A tabela 4.5 nos mostra os dados obtidos com a análise de raios-X das amostras ensaiadas.

Tabela 4.5: Resultados dos ângulos e contagens por segundo apresentados após análise de raios-X das amostras

Figura	Amostra	Ângulos	Contagens por segundo (cps)
4.17	Amorfo sem SSP	-	-
4.18	Semicristalino sem SSP	16,5	1300
		17,5	1300
		23,0	1670
		26,5	2000
4.59	Amorfo sem choque térmico e SSP com 8 horas	16,5	1350
		17,5	1450
		23,0	1800
		26,5	2250
4.60	Amorfo com choque térmico e SSP com 8 horas	16,5	1400
		17,5	1480
		23,0	1790
		26,5	2350
4.61	Semicristalino sem choque térmico e SSP com 8 horas	16,5	850
		17,5	1000
		23,0	1450
		26,5	1930
4.62	Semicristalino com choque térmico e SSP com 8 horas	16,5	1020
		17,5	1190
		23,0	1570
		26,5	2200

A figura 4.63 é uma sobreposição dos difratogramas das análises raios-X das amostras amorfa e semicristalina com o tempo de SSP de oito horas.

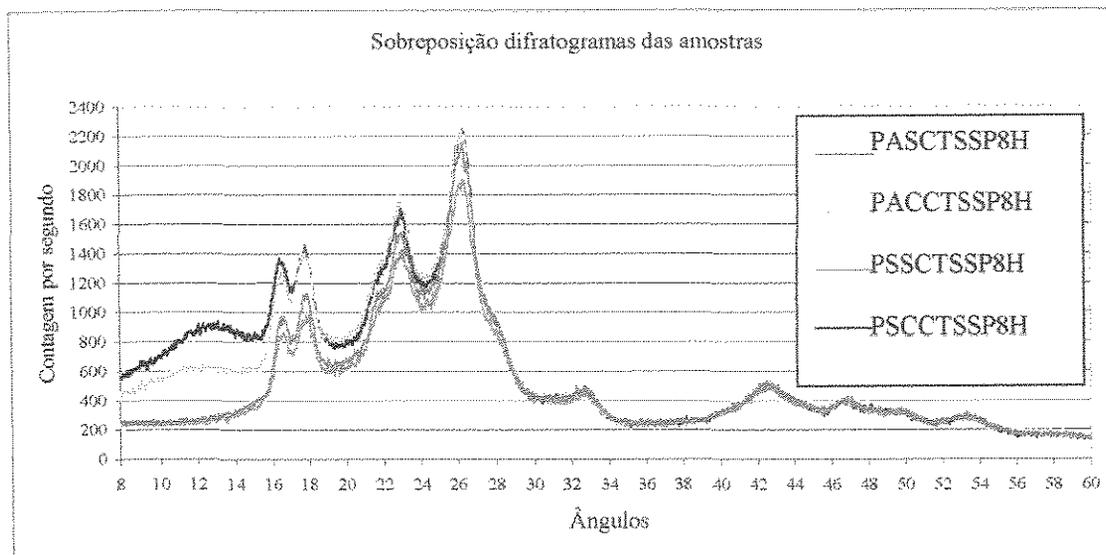


Figura 4.63: Sobreposição dos difratogramas de raios-X das amostras após oito horas de SSP

Ainda referindo-se ao índice de cristalização e de acordo com o método de BOSLEY (1964), depois de efetuadas as devidas interpolações podemos encontrar os índices de cristalinidade que estão na tabela 4.6.

Tabela 4.6: Índices de cristalinidade de acordo com o método de BOSLEY (1964)

Amostra	$(I_{26}/I_{28,6}) * 100$	Índice de Cristalinidade (%)
Literatura do Bosley	140,20	0
Polímero amorfo sem choque térmico e SSP com oito horas	221,85	63,15
Polímero amorfo com choque térmico e SSP com oito horas	223,05	64,08
Polímero semicristalino sem choque térmico e SSP com oito horas	217,67	59,91
Polímero semicristalino com choque térmico e SSP com oito horas	215,19	58,00
Literatura do Bosley	269,50	100,00

Comparando-se os índices de cristalinidade obtidos pelos dois métodos utilizados (coluna de densidade e BOSLEY(1964)), podemos observar que não há uma discrepância muito grande nos valores encontrados, o que nos indica que o comportamento do material após o tratamento com choque térmico e a SSP com oito horas de duração é condizente com a expectativa deste trabalho, ou seja, não provocou modificação substancial na morfologia das amostras após sua SSP.

De acordo com os resultados obtidos e descritos anteriormente para os polímeros testados, pode-se afirmar que a metodologia experimental descrita no capítulo 3 (Materiais e Métodos) deste trabalho, permite a execução da SSP de polímeros de poliéster (PET) de forma muito satisfatória, pois a viscosidade intrínseca alvo ($VI=0,800 \pm 0,020 \text{ dl.g}^{-1}$) foi atingida após experimentos com oito horas de SSP.

4.2.7 – Tamanho dos cristais

Após efetuada as análises de raios-X das amostras com quatro e oito horas de SSP, ambas com e sem choque térmico com nitrogênio líquido e efetuadas as devidas deconvoluções das curvas obtidas, podemos montar a tabela 4.7.

Tabela 4.7: Tamanho de cristais de acordo com a equação de Scherrer. (citada por ALEXANDER (1969))

Amostra	Plano (hkl)	2 θ (°)	Tamanho dos cristais (Å)
PASCTSSP4H	(010)	18	----
	(100)	26	43,6
	($\bar{1}05$)	43	26,9
PASCTSSP8H	(010)	18	96,2
	(100)	26	55,0
	($\bar{1}05$)	43	28,5
PACCTSSP4H	(010)	18	32,5
	(100)	26	43,6
	($\bar{1}05$)	43	28,3
PACCTSSP8H	(010)	18	98,3
	(100)	26	50,7
	($\bar{1}05$)	43	29,3
PSSCTSSP4H	(010)	18	30,3
	(100)	26	36,9
	($\bar{1}05$)	43	29,7
PSSCTSSP8H	(010)	18	55,2
	(100)	26	50,9
	($\bar{1}05$)	43	30,5
PSCCTSSP4H	(010)	18	32,1
	(100)	26	40,1
	($\bar{1}05$)	43	31,7

Continuação da Tabela 4.7: Tamanho de cristais de acordo com a equação de Scherrer. (citada por ALEXANDER (1969))

Amostra	Plano (hkl)	2θ (°)	Tamanho dos cristais (Å)
PSCCTSSP8H	(010)	18	77,8
	(100)	26	45,3
	($\bar{1}05$)	43	32,9

Partindo-se dos resultados apresentados na tabela 4.7, podemos mostrar graficamente a evolução do tamanho médio dos cristais para todas as amostras utilizadas neste trabalho da seguinte forma:

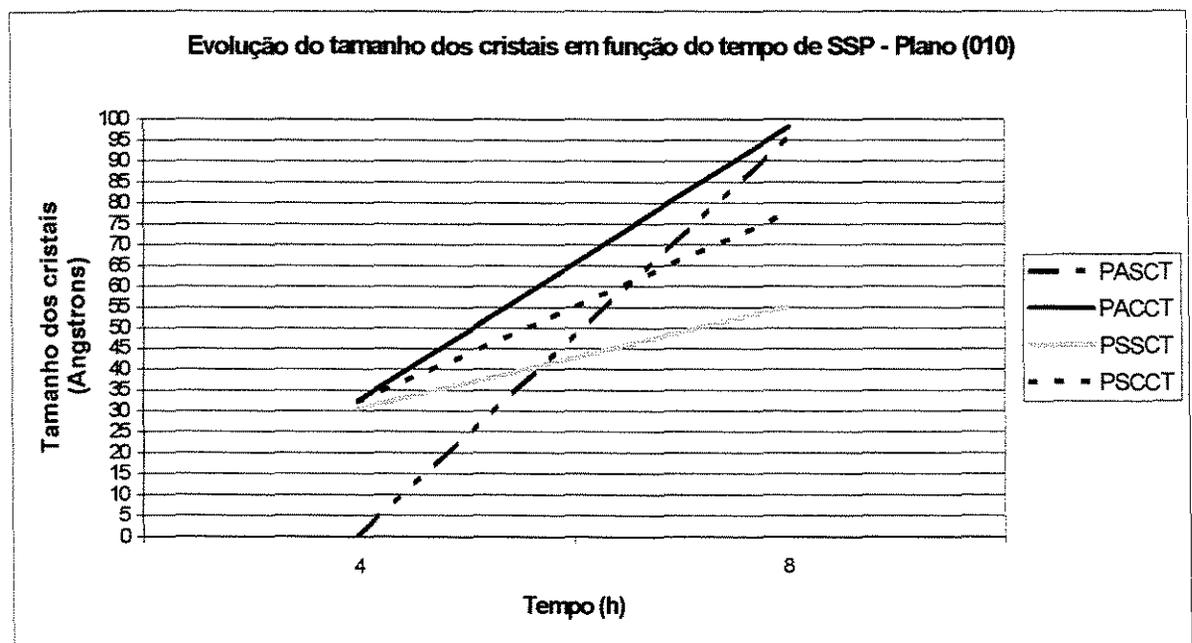


Figura 4.64: Evolução do tamanho médio dos cristais no plano (010), de todas as amostras com SSP com 4 e 8 horas.

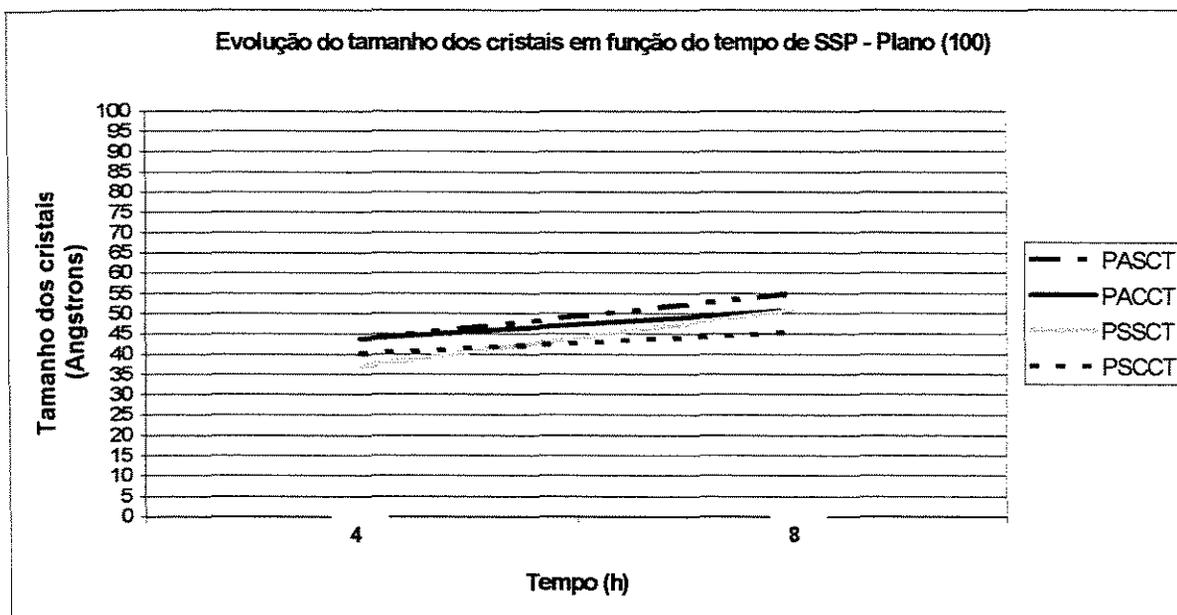


Figura 4.65: Evolução do tamanho médio dos cristais no plano (100), de todas as amostras com SSP com 4 e 8 horas.

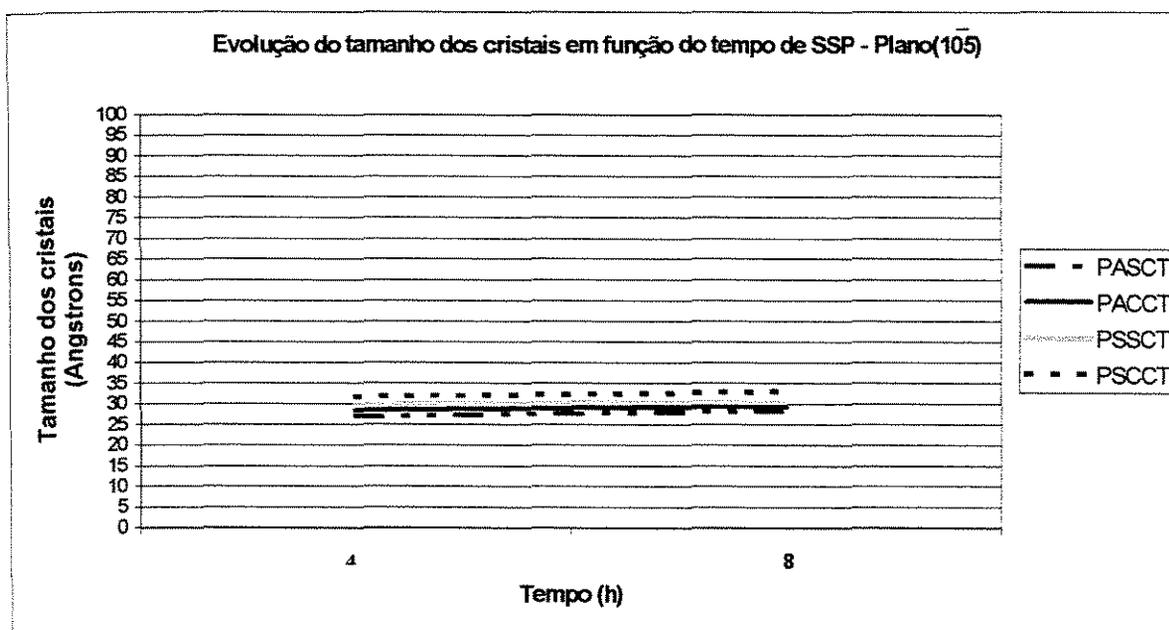


Figura 4.66: Evolução do tamanho médio dos cristais para as amostras PSSCTSSP4H e PSSCTSSP8H.

De acordo com os gráficos das figuras 4.64 até 4.66, podemos observar que em todos os casos houve um aumento no tamanho médio dos cristais das amostras utilizadas.

Para os polímeros com estrutura inicialmente amorfa, obteve-se um aumento substancial no tamanho dos seus cristais na direção do plano k (010) e na direção dos planos h e l (100 e 105 respectivamente) os aumentos apresentados não tiveram uma evolução tão evidente quanto à encontrada na direção do plano h.

Nos polímeros com estrutura inicialmente semicristalina, o aumento do tamanho médio dos seus cristais também ocorreram na direção de todos os planos (h, k e l), porém com aumentos bem menos significativos do que os acontecidos nos polímeros com estrutura inicialmente amorfa.

Se compararmos os resultados mostrados na tabela 4.7 com os resultados de porcentagem de cristalização, mostrados na tabela 4.4, poderemos observar que a evolução do tamanho médio dos cristais e a porcentagem de cristalização são evidentemente maiores para os polímeros com estrutura inicialmente amorfa, quando comparadas com os valores obtidos para os polímeros com estrutura inicialmente semicristalina.

4.2.8 – Volume médio dos cristais das amostras ao longo da SSP

A evolução do volume médio dos cristais das amostras pode ser apresentado na figura 4.67.

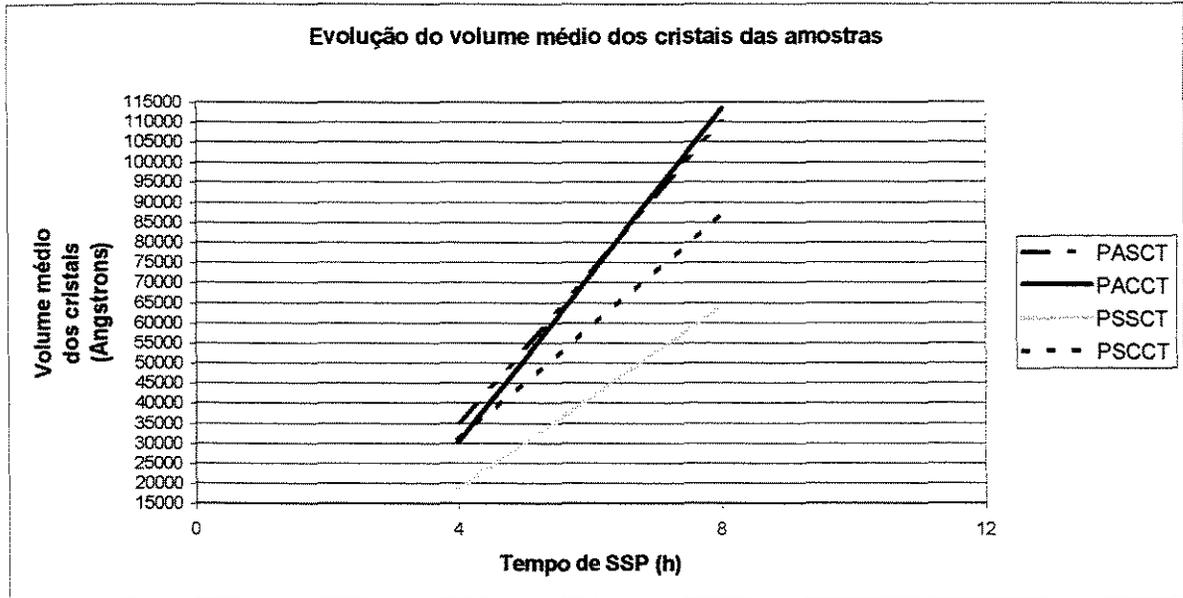


Figura 4.67: Evolução do volume médio dos cristais de todas as amostras com SSP com 4 e 8 horas.

Partindo-se da figura 4.67, podemos verificar que em todos os casos de SSP (com 4 e 8 horas), que foram processados neste trabalho, houve um aumento no volume médio dos cristais que formam a estrutura das amostras. Entretanto, este aumento foi mais acentuado para as amostras inicialmente amorfas (PASCT e PACCT), principalmente para a amostra inicialmente amorfa e com o choque térmico com nitrogênio líquido (PACCT).

4.2.9 – Número médio de cristais nas amostras ao longo da SSP

Tendo sido efetuado os cálculos dos números médios de cristais de cada amostra ao longo das SSP's, podemos representar os resultados de acordo com a figura 4.68.

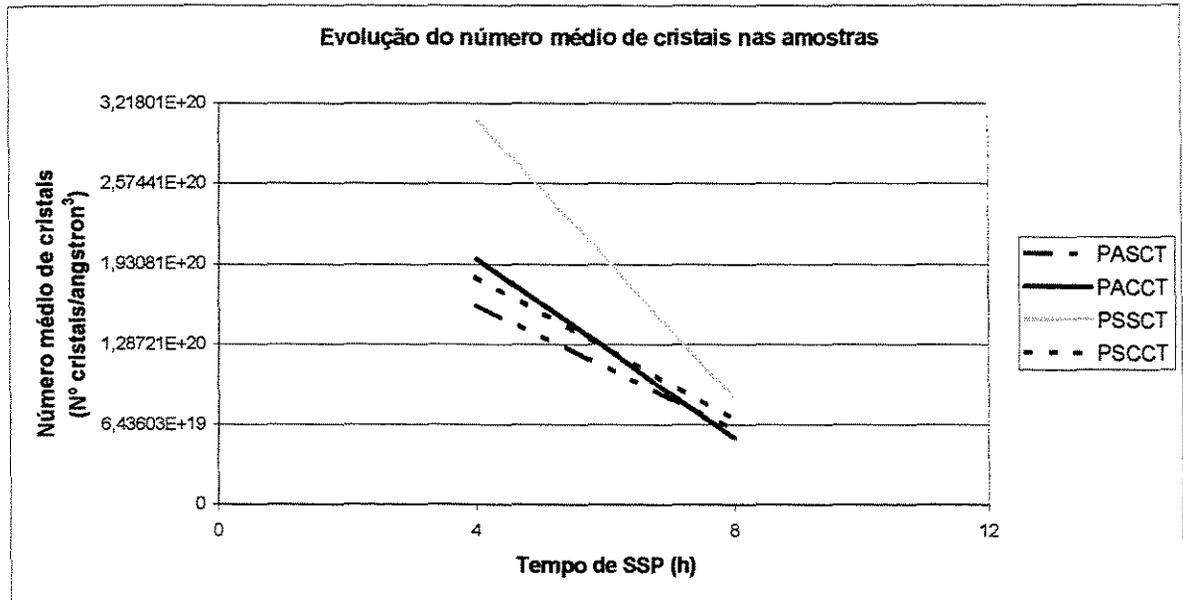


Figura 4.68: Evolução do número médio de cristais de todas as amostras com SSP com 4 e 8 horas.

Na figura 4.68, podemos verificar que houve uma diminuição no número médio de cristais em todas as amostras utilizadas ao longo da SSP com 4 e 8 horas, no entanto, a amostra de polímero inicialmente amorfo com o choque térmico com nitrogênio líquido foi a que apresentou uma maior redução no número médio de cristais em sua estrutura, ou seja, é a que apresenta um menor número médio de cristais em sua estrutura, porém, cada cristal possui um tamanho médio maior do que os cristais das outras amostras.

Isto pode ser verificado se juntarmos as informações contidas nas figuras 4.67 e 4.68, ou seja, a amostras que apresenta seus cristais com um maior volume médio é a que apresenta o menor número médio de cristais em sua estrutura.

Desta forma, pode-se concluir que ao se efetuar o choque térmico com o nitrogênio líquido nos polímeros, tanto amorfos quanto semicristalinos, o com estrutura inicialmente amorfa apresentou não só uma evolução de sua viscosidade intrínseca superior

aos dos polímeros inicialmente semicristalino, como também a evolução dos tamanhos médios dos cristais da estrutura dos mesmos são superiores às evoluções que ocorrem nos polímeros com estrutura inicialmente semicristalina.

E como sabemos que o aumento do tamanho médio dos cristais da estrutura de um polímero, está geralmente associado com a criação de vazios nesta estrutura, logo, quanto maior o tamanho médio dos cristais da amostra, maior a quantidade de poros existente na estrutura da mesma. Esta maior quantidade de poros existentes na estrutura da amostra, facilita a difusão durante a SSP.

Como pudemos observar, todos os resultados que foram apresentados até aqui, nos levam a crer que o choque térmico com nitrogênio líquido nas amostras, permite um maior aumento no volume médio dos cristais da amostra durante a SSP e desta forma pequenos poros são gerados na estrutura do polímero. Estes pequenos poros gerados são os responsáveis por permitir uma maior difusão dos subprodutos internos do polímero para a superfície do mesmo. Posteriormente estes subprodutos são removidos para a atmosfera da autoclave através do vácuo.

Capítulo 5

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5.1 Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo da pós-condensação em estado sólido do poli(etileno tereftalato) após um choque térmico com nitrogênio líquido.

Sabendo-se que a difusão é o principal fator limitante da reação de SSP, o choque térmico promovido nos pellets de PET geraram microporos ou microfissuras que facilitaram a difusão dos subprodutos do interior dos pellets para a sua superfície e promoveram uma maior movimentação dos grupos terminais de cadeia das moléculas. Esta liberdade de movimentação facilita a reação entre estes grupos e promovem um aumento no peso molecular médio do polímero, conseqüentemente, teremos o aumento da viscosidade intrínseca do polímero em questão.

O fato dos experimentos terem sido feitos com o polímero amorfo e polímero semicristalino, se deu pura e simplesmente para a verificação da influência da morfologia inicial sobre os resultados do choque térmico. Atualmente, a SSP é normalmente feita em polímeros semicristalizados, pois quando se usa o polímero amorfo estes se colam, formando uma espécie de torrão.

Diante do alvo de redução do tempo de SSP do polímero de poliéster (PET) e após uma análise crítica dos resultados analíticos obtidos, considera-se que o objetivo deste trabalho foi alcançado, pois os resultados de viscosidade, densidade e porcentagem de cristalização obtidos são altamente satisfatórios, se comparados com os valores exigidos pelo mercado.

Como conclusões deste trabalho podemos citar:

- Que a metodologia utilizada para a redução no tempo de SSP do polímero de PET (capítulo 3), à qual aplicamos um choque térmico no polímero, é muito satisfatória para o seu propósito de redução do tempo de SSP do PET, pois ao invés da necessidade de dezoito horas para a obtenção da viscosidade intrínseca desejada ($0,800 \pm 0,020$ dl.g⁻¹), esta mesma viscosidade foi alcançada em um período de oito horas de SSP. Entretanto, uma comparação entre a metodologia deste trabalho e o processo atualmente utilizado em escala comercial não pode ser feita de forma simples, pois se tratam de dois processos bem diferentes.

- Se compararmos os resultados das viscosidades intrínsecas encontrados podemos claramente observar valores maiores para os polímeros que tiveram sua SSP partindo dos polímeros amorfos, o que mostra que o choque térmico é mais eficiente para o polímero com morfologia mais desorganizada;

- A taxa de cristalização ou o índice de cristalinidade foram medidos ou calculados de três formas diferentes e não apresentaram nenhuma discrepância entre os valores encontrados. Isto pode nos dar uma boa idéia do comportamento da formação dos cristais no interior dos pellets;

- A metodologia experimental aplicada neste trabalho também não provocou nenhuma mudança de densidade no material que pudesse ser tida como relevante, se compararmos os valores encontrados com valores adotados comercialmente;

- Com relação à aplicação do choque térmico com nitrogênio líquido para a geração de microporos ou microfissuras na estrutura dos pellets, podemos dizer que o nitrogênio residual que ficou nos pellets não provocou nenhuma reação de degradação que pudesse comprometer a reação de SSP, pois a variação de massa verificada após a SSP, com a análise de TGA foi praticamente a mesma;

- As características térmicas do polímero de PET também não foram afetadas após o choque térmico e posterior SSP. Isto pode ser demonstrado com os resultados das análises de DSC;

- Em todos os casos estudados, quer sejam com SSP com 4 ou 8 horas, houve um aumento no tamanho médio dos cristais das amostras de polímero, entretanto, nos polímeros com estrutura inicialmente amorfa, este aumento foi mais substancial do que o aumento ocorrido nas amostras de polímero com estrutura inicialmente semicristalina;

- O volume médio dos cristais das amostras também se mostraram bem maiores para os polímeros com estrutura inicialmente amorfa, principalmente para a amostra inicialmente amorfa e com choque térmico com nitrogênio líquido (PACCT); e

- O número médio de cristais das amostras foram reduzidos em todos os casos analisados, no entanto, a amostra com polímero inicialmente amorfo com choque térmico com nitrogênio líquido e SSP com 8 horas foi a que apresentou o menor número médio de cristais, o que confirma as conclusões relacionadas ao tamanho e volume médio dos

cristais. Assim sendo, e sabendo que o aumento do tamanho médio dos cristais da estrutura de um polímero está geralmente associado à criação de vazios nesta estrutura, podemos concluir que o choque térmico com nitrogênio líquido nas amostras com estrutura inicialmente amorfa, facilitaram a difusão dos subprodutos indesejáveis do interior dos pellets para a sua superfície e conseqüentemente, permitiram uma maior evolução da VI do polímero ao longo da SSP com apenas 8 horas de duração.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Após a realização deste trabalho, algumas novas metodologias para a redução do tempo de SSP foram elucidadas, no entanto, realização de novos experimentos e acompanhamentos dos resultados analíticos para a comprovação da eficácia destas metodologias, além de um estudo de viabilidade de implantação destas metodologias em nível industrial devem ser feitos.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Promover o intumescimento do polímero de PET com algum tipo de líquido expansível e posteriormente aplicar o choque térmico no polímero. Com isto o líquido se expandiria provocando o aparecimento de microcavidades ou microfissuras na estrutura do polímero, o que facilitaria a difusão dos subprodutos do interior do polímero para a sua superfície, permitindo um aumento no peso molecular médio do polímero;
- Uma outra tecnologia a ser experimentada, também com o intuito de gerar microfissuras no polímero de PET, é o uso de um equipamento de ultra-som capaz de promover uma excitação nas moléculas do polímero mas sem modificar sua estrutura; e
- Medir e relacionar as microcavidades com a difusão e o tempo para o aumento do peso molecular do polímero.

Capítulo 6

Referências bibliográficas

1. ALEXANDER, L. E., X-ray Diffractions Methods in Polymer Science, Wiley, Cap. 7: Lattice Distortions and Cristallite Size, 1969.
2. ALLE, A., Modelagem Matemática da Policondensação no Estado Sólido do Poli(Tereftalato de Etileno). Faculdade de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, 1998, 124p. Dissertação (Mestrado).
3. ASTM, D 446 – 85a; Standard Specifications and Operating Instructions for Glass Capillary Kinematic Viscosimeters, p. 177-192, 1972.
4. BOSLEY, D.E., X ray Determination of Crystallinity in Poly(ethylene Terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, v. 8, p. 1521-1529, 1964.
5. BUECHE, F., Physical Properties of Polymers, Interscience Publishers, Cap. 3: Diffusion na Viscosity, 1962.
6. CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER, D.G., A Kinetics Study of the Hidrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate) at High Temperatures. Journal of Applied Polymer Science, v. 48, p. 443-451, 1993.
7. CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER, D.G., Kinetics of Glycolysis of Poly(Ethylene Terephthalate) Melts, Journal of Applied Polymer Science, v. 54, p. 1731-1740, 1994.
8. CHANG, T. M., Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of polyethylene terephthalate. Polymer Engineering Science, v. 10, p. 364-368, 1970.
9. CHANG, S., SHEU, M., CHEN, S., Solid-State Polymerization of Poly(ethylene Terephthalate). Journal of Applied Polymer Science, v. 28, p. 3289-73300, 1983.
10. CHEN, F. C., GRISKEY, R. G., BEYER, G. H., Thermally induced solid state polycondensation of Nylon 66, Nylon 6-10 and polyethylene terephthalate. Aiche Journal, v. 15, p. 680-687, 1969.
11. CHEN, J.Y., OU, C.F., HU, Y.C., LIN, C.C., Depolymerization of Poly(Ethylene Terephthalate) Resin under Pressure. Journal of Applied Polymer Science, v. 42, p. 1501-1507, 1991.

12. D'ANGELO, JOSÉ VICENTE HALLAK, Estudo Experimental da Solubilidade do Hidrogênio em Álcoois, de 289,15 a 523,15 K e de 4 a 10 MPa, em Sistemas com e sem Eletrólitos e Modelagem da Fase Líquida: Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998, 282 p. Tese (Doutorado).
13. DEVOTTA, I., MASHELKAR R.A., Modelling of Polyethylene Terephthalate Reactor-X. A Comprehensive Model for Solid-State Polycondensation Process. *Chemical Engineering Science*, v. 48, n. 10, p. 1859-1867, 1993.
14. FAKIROV, S., SCHULTZ, J.M., Solid State Behavior of Linear Polyesters and Polyamides. Prentice Hall, Cap. 1: Solid State Reactions in Linear Polycondensates, 1990.
15. GAO, Q., NAN-XUN, H., ZHI-LIAN, T., GERKING, L., Modelling of Solid State Polycondensation of Poly(ethylene terephthalate). *Chemical Engineering Science*, v. 52, n.3, p. 371-376, 1997.
16. GROENINCKX, G., REYNAERS, H., Morphology and Melting Behavior of Semicrystalline Poly(Ethylene Terephthalate). II. Annealed PET. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, v.18, p. 1325-1341, 1980.
17. HUANG, B., WALSH, J.J., Solid-Phase Polymerization Mechanism of Poly(ethylene Terephthalate) affected by Gas Flow Velocity and Particle Size. *Polymer*, v. 39, n. 26, p. 6991-6999, 1998.
18. HSU, L. C., *Journal Macromolecule Physical*, B1. P. 801, 1967.
19. KARAYANNIDIS, G.P., KOKKALAS D.E., BIKIARIS, D.N., Solid-State Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. I. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 50, p. 2135-2142, 1993.
20. KARAYANNIDIS, G.P., KOKKALAS D.E., BIKIARIS, D.N., Solid-State Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate) Recycled from Postconsumer Soft-Drink Bottles. II. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 56, p. 405-410, 1995.

21. KÄMPF, G., *Characterization of Plastics by Physical Methods*. Munich: Hanser Publishers, 351 p., 1986.
22. KIANG, C. T., CUCULO, J. A., *Influence of Polymer Characteristics and Melt-Spinning Conditions on the Production of Fine Denier Poly(Ethylene Terephthalate) Fibers. Part III. Structure and Properties of Fine Denier As-Spun PET Fibers*. *Journal of Applied Polymer Science*, v.46, p. 83-97, 1992
23. KOKKALAS, D.E., BIKIARIS, D.N., KARAYANNIDIS, G.P., *Effect of the SB_2O_3 on the Solid-State Postpolycondensation on Poly(ethylene terephthalate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 55, p. 787-791, 1995.
24. KULKARINI, M. G., MASHELKAR, R. A., *A Unified Approach to Transport Phenomena in Polymeric Media II. Diffusion in Solid Structured Polymers*. *Chemical Engineering Science*, v. 38, p. 941-953, 1983b.
25. MALLON F.K., RAY, W.H., *Modelling of Solid-State Polycondensation. I. Particle Models*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, p. 1233-1250, 1998a.
26. MALLON F.K., RAY, W.H., *Modelling of Solid-State Polycondensation. II. Reactor Design Issue*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, p. 1233-1250, 1998b.
27. MALLON, F., BEERS, K., IVES, A., RAY, W.H., *The Effect of the Type of Purge Gas on the Solid-State Polymerization of Polyethylene Terephthalate*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 69, p. 1789-1791, 1998c.
28. MANUAL TÉCNICO RHOPET – RHODIA-STER FIBRAS E RESINAS LTDA., Edição 01, 1998, 80 p.
29. PARASHAR, M. K., GUPTA, R. P., JAIN, A., AGARWAL U.S., *Reaction Rate Enhancement During Swollen-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate)*. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 67, p. 1589-1595, 1998.
30. PILATI, F., *General Characteristics of Step Polymerization*, Pergamon, Cap. 13: Solid-State Polymerization, 1989.

31. RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R.A., Finishing Stages of PET Synthesis: a Comprehensive Model. *Aiche Journal*, v. 30, p. 415-422, 1984.
32. RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R.A., Polyethylene Terephthalate. I. Chemistry, Thermodynamics and Transport Properties. *Chemical Engineering Science*, v.41, n.9, p. 2197-2214, 1986.
33. RAVINDRANATH, K., MASHELKAR, R.A., Modeling of poly(ethylene terephthalate) reactors IX. Solid state polycondensation process. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 39, p.1325-1345, 1990.
34. STATTON, W. O., An X-Ray Crystallinity Index Method with Application to Poly(Ethylene Terephthalate), v. 7, p. 803-815, 1963.
35. TADMOR, Z., GOGOS, C.G., Principles of Polymer Processing, A Wiley-Interscience Publication, Cap. 8: Handling of Particulate Solids.
36. TATE, S., WATANABE, Y., CHIBA, A., Synthesis of Ultra-high Molecular Weight Poly(Ethylene Terephthalate) by Swollen-State Polymerization. *Polymer*, v. 34, n. 23, p. 4974-4977, 1993.
37. TATE, S., ISHIMARU, F., Swollen-State Polymerization of Poly(Ethylene Terephthalate): Kinetics Analysis of Reaction Rate in Polymerization Conditions. *Polymer*, V. 36, n. 2, p. 353-356, 1995.
38. WARNER, S.B., LEE, J., Towards Understanding the Increase in Strength of Thermotropic Polyesters With Heat Treatment. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, v.36, p. 1759-1769, 1994.
39. WU, D., CHEN, F., LI, R., SHI, Y., Reaction Kinetics and Simulation for Solid-State Polymerization of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules*, v. 30, p.6737-6742, 1997.
40. ZHI-LIAN, T., GAO, Q., NAN-XUN, H., SIRONI, C., Solid-State Polycondensation of Poly(Ethylene Terephthalate): Kinetics and Mechanism. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 57, p. 473-485, 1995.