

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

**Poli(tereftalato de etileno):
reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização**

Tese de Doutorado

Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Orientador: Prof. Dr. Marco-A. De Paoli

Campinas – S.P.

Julho – 2000

*Dedico este trabalho às mulheres
mais importantes da minha vida.*

- *À que sempre me ajudou em todos os momentos da minha vida e que me incentivou a começar este trabalho:*

Maria Nair Nespoli da Silva

- *À que me estimulou a terminar:*

Livia Silva Spinacé

- *E ao meu marido preferido pela paciência e ajuda durante este período.*

similar ao do PET virgem. Este valor diminuiu para cerca de -400 kJ mol^{-1} após o segundo ciclo de processamento. Estes resultados mostram que a partir do terceiro ciclo de processamento ocorre mudanças significativas nas propriedades do PET inviabilizando sua utilização para a mesma aplicação do material virgem. Estudou-se também a adição de estabilizante e PET virgem no PET pós-consumo para preservar suas características durante e após o processamento. No entanto, não ocorreu uma melhora significativa em suas propriedades.

Desenvolveu-se um método simples para estimar a concentração de grupos carboxílicos terminais e a viscosidade intrínseca através de uma curva de calibração construída a partir da associação da análise multivariada e da espectroscopia na região do infravermelho. Foram escolhidas regiões espectrais por subtração que posteriormente foram modeladas. Através do modelo otimizado obteve-se uma correlação entre os valores medidos e estimados de 0,9875 para os grupos carboxílicos terminais e 0,975 para a viscosidade intrínseca. Este método apresenta como vantagem a rapidez da medida, além de ser uma técnica não destrutiva e não gerar resíduos.

Agradecimentos

Ao Marco por esta convivência longa e principalmente por me oferecer a oportunidade deste trabalho tão interessante;

Ao Prof. Celso Davanzo e o Prof. Marco Ferrão pela colaboração no trabalho e pela forma profissional e didática como as discussões ocorreram neste período;

Ao Pedro e o Justino por me incentivar a começar o curso de graduação;

Ao Prof. Giacomo Ruggieri pelas discussões sobre vários aspectos do trabalho

Ao Prof. Agnelli, ao Nilson, ao Mário Miranda e ao Prof. José Alexandrino de Souza da UFSCar pela injeção dos corpos de prova (que foram muitos...);

Ao Sr. Carlos Eduardo Volpone, Sr. Sebastião Sahão e Sr. Fábio Noronha da Fundação CPqD Telecomunicações pelas medidas de OIT e FTIR acoplado ao microscópio;

À Adriana Pereira e Yolanda da Ciba Geigy S.A. pela determinação da concentração do Reciclostab[®] 441;

Ao Iveraldo e a Eliane por me ajudarem sempre que eu precisei;

Aos meus amigos: *cão I* (Walter, também chamado de Kpi) e *cão II* (Márcio), pelas discussões interessantes sobre nossos trabalhos.

À Camila Barone Sellin, Andrea Ferrarezzo e Katlen pela ajuda em várias etapas do trabalho, principalmente no processamento;

À Renatinha e a Cássia por me ajudarem com as medidas de análise térmica;

Ao pessoal do Laboratório Phoenix e ao Prof. Ulf;

Ao pessoal do Laboratório de Polímeros Condutores e Reciclagem pela convivência: `a Rose, Adri, Ana Cláudia, Claudia, Cris, Fabi, Fabiane, Flavica, Katlen, Pati (primeiro as damas);

Ao Dr. Gazotti, vulgo Toy, como já disse o Alexandre: *"por se preocupar com tudo e todos ao mesmo tempo"* e por dar dicas importantes, mesmo quando está estressado), Derms, Dênison, Dirnei, Rafa, Emerson e Mauro.

Aos funcionários do IQ: D. Dalva, Veroca, Laura, Lúcia, Valquíria, Iara (*in memorian*), Angélica, Paula, Robertinho, Mário, Daniel, Sebastião, Sr. Nelson e Waltão.

Abstract

Title: *Poly(ethylene terephthalate): reprocessing by extrusion and characterization methodologies .*

Author: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Supervisor: Prof. Dr. Marco Aurelio De Paoli

Key words: Poly(ethylene terephthalate), processing and recycling.

Pellets of virgin PET were reprocessed by extrusion to evaluate the number of recycles that these materials can suffer without changes their properties. After each reprocessing cycle the thermal, mechanical, optics properties, the carboxylic end groups concentration (CEG), intrinsic viscosity $[\eta]$ and non-isothermal crystallization kinetics by Ozawa and Avrami's theory were measured. The tensile strength at break for the virgin PET was 25 MPa and this value was also observed for the second cycle, then its increases to 55 MPa. After the third cycle the elongation at break decreases from 112 (± 23) to 6,0 ($\pm 0,3$) and the material became hard and fragile. The melt flow index and CEG increases from 23 to 80 g/10 min and from 36 to 100 eqw / 10^6 g, respectively. The melting and glass transition temperatures did not change, however, the crystallinity degree and crystallization temperature increase from 24 to 38 % and from 160 to 200 °C, respectively. An increase of six times in the index of yellowness was observed. The Avrami's theory shows that occurs two regime behavior. In the first regime Avrami exponent (n) changes with the cooling rate from 2.3 to 4.0 as a function of reprocessing cycles. The non integer values of n are attributed to homogeneous and heterogeneous nucleation generated simultaneously. The Ozawa parameters did not present the same tendency of Avrami. The E_a was calculated by Ozawa's theory and the estimated value for the first cycle was - 229,8 kJ mol⁻¹ which was similar to the virgin PET. This value decreases to ca. - 400 kJ mol⁻¹ after the second cycle. These results show that after the second cycle of reprocessing PET properties change drastically .

The addition of stabilizers and virgin PET in the reprocessed PET to preserve its characteristics during and after the processing was evaluated. The

Resumo

Título: *Poli(tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização.*

Autor: Márcia Aparecida da Silva Spinacé

Orientador: Marco Aurelio De Paoli

Palavras Chave: Processamento, Poli(tereftalato de etileno) e Reciclagem.

Neste trabalho estudou-se o reprocessamento por extrusão do poli(etileno tereftalato) PET virgem a fim de avaliar o número máximo de reciclagens que este material pode sofrer sem perdas significativas de suas características. Após cada ciclo de processamento, foram avaliadas as mudanças nas propriedades térmicas, mecânicas, óticas, a variação da concentração de grupos carboxílicos terminais (GCT) e a cinética de cristalização não-isotérmica através das teorias de Avrami e Ozawa. A tensão na ruptura obtida para o PET virgem foi de 25 MPa e este valor manteve-se constante até o segundo ciclo de processamento, depois aumentou para 55 MPa. Após 3 ciclos de processamento ocorre uma redução no alongamento na ruptura diminuindo de 112 (± 23) para 6,0 ($\pm 0,3$) % e o material se tornou-se duro e quebradiço. O índice de fluidez no fundido e a GCT aumentaram de 23 a 80 g /10 min e de 36 para 100 eqw/10⁶g respectivamente. As temperaturas de fusão e de transição vítrea não variaram, no entanto, o grau de cristalinidade e a temperatura de cristalização aumentam de 24 para 38% e de 160 para 200 °C respectivamente. Ocorreu um aumento no índice de amarelecimento de cerca de seis vezes.

A análise de Avrami indicou que o processo de cristalização é composto por dois estágios. No primeiro estágio o expoente de Avrami, n , depende da taxa de resfriamento e varia de 2,3 a 4,0 em função dos ciclos de processamento. Não foram obtidos valores inteiros indicando que a nucleação homogênea e heterogênea são geradas simultaneamente. A constante de velocidade de cristalização, k' , aumentou e o meio tempo de cristalização ($t_{1/2}$) diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento. A E_a foi calculada de acordo com a teoria de Ozawa sendo o valor estimado para o primeiro ciclo de - 229,8 kJ mol⁻¹ o qual é

Reciclostab® 441 act as process and thermal oxidative stabilizer. However, we did observe an improvement of the mechanical properties of virgin and post consumed PET mixtures with Reciclostab® 441.

A simple method was developed to estimate the CEG and $[\eta]$ through the association of infrared spectroscopy and multivariate analysis. Spectral regions were selected by subtraction yielding 13 significant regions. The set of spectral regions was optimized to obtain highly consistent PLS models. The best model was adjusted and calibration curves were made. The correlation between the estimated and measured values were 0.9875 for CEG and 0.975 for $[\eta]$. Therefore we could estimate the CEG and $[\eta]$ with this method and it is a fast and non destructive technique to evaluate the degradation degree of PET. Besides, it generates no chemical residues.

Curriculum

Formação Acadêmica

- Especialização em Gestão Ambiental, UNICAMP / 2000
- Mestre em Química, UNICAMP / 1995
- Bacharel e Licenciatura em Química, UNICAMP / 1993 e 1992

Publicações em revistas internacionais

- M.A Silva Spinacé, M.A. De Paoli, "Characterization of poly(ethylene terephthalate) after multiple processing cycles" J. Appl. Polym. Sci, no prelo.
- W.A.Gazotti, M. A. S. Spinacé, E. M. Girotto and, M. A. De Paoli, "Polymer Electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers", Solid State Ionics, 1(2000) 1.
- A. F. Nogueira, M. A. Silva Spinacé, W.A.Gazotti, E. M. Girotto and, M. A. De Paoli, "Poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide)/NaI: a promising polymeric electrolyte for solar cells applications" submetido à Solid State Ionics.
- M. A., Silva, M.A., De Paoli, M.I., Felisberti, "Flory-Huggins interaction parameter of poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin) and poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) blends, Polymer, 39 (1998) 2551.

Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Internacionais

- M. A. Silva Spinacé, M. F. Ferrão, C. U. Davanzo e M. A. De Paoli, *Multivariate Calibration Methods for intrinsic viscosity and carboxylic end group concentration determination in recycled PET*, Materials Week, Munich (2000).
- M. A. Silva Spinacé e M. A. De Paoli, *Non isothermal crystallization studies of reprocessed pol(ethylene terephthalate)*, MoDest, Palermo, (2000).
- W.A.Gazotti, M. A. S. Spinacé, E. M. Girotto and, M. A. De Paoli, "Polymer Electrolytes based on ethylene oxide-epichlorohydrin copolymers", apresentado no 50th Meeting of the international Society of electrochemistry ISE'99, Pavia, Itália, (1999)
- M.A Silva Spinacé, e M.A., De Paoli, *Influência do aditivo no processamento de PET pós-consumo*, Anais do IV Simpósio Latino Americano de Polímeros, V Congresso Ibero Americano de Polímeros, Viña Del Mar, Chile (1998).
- M.A., Silva Spinacé, W.R., Waldman e cols, *Reciclagem Secundária: Extrusão de Blenda Heterogênea d Plásticos pós-consumo*, Anais do IV Simpósio Latino Americano de Polímeros, V Congresso Ibero Americano de Polímeros, Viña Del Mar, Chile (1998) p. 407
- C.N.P., Fonseca, M.A., Silva, M.I., Felisberti, M.A., De Paoli, *Solid Electrolytes Based on the poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide)/poly(ethylene oxide) blend*, 5^o SLAP, Mar del Plata - Argentina (1996) p.103.
- M.A., Silva, M.A., De Paoli, M.I., Felisberti, *Dependência da temperatura de transição vítrea com a composição de blendas de Poli(óxido de etileno) com*

poliepicloridrina e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno), SAP, Córdoba - Argentina (1995) p.129.

- M.A., Silva, M.A., De Paoli, M.I., Felisberti, *Phase behavior of poly(ethylene oxide)/poly(epichlorohydrin) blends*, Anais do 4^o SLAP/ 2^o SIAP/ 6^o IMC, Gramado - Brasil (1994) p. 440.

Trabalhos Apresentados em Congressos e Simpósios Nacionais

- M. A. Silva Spinacé, S. H. F. Scafi, C. Pasquini, M. A. De Paoli, Utilização da espectroscopia NIR para identificação de PET reciclado, 23^a Reunião Anual da SBQ, em Poços de Caldas de 23 a 26 /05/2000
- A. F. Nogueira, M. A. Silva Spinacé, E. M. Giroto, M.-A. de Paoli, "Poli(epicloridrina-co-óxido de etileno) - NaI/I₂: um promissor eletrólito polimérico para células solares, apresentado no 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Aguas de Lindóia - Brasil (1999).
- M. E. S. R. e Silva, J. N. de Melo, V. Mano, J. C. Machado e M. A. Silva Spinacé "Determinação do parâmetro de flory-huggins para blendas de derivados da poli(acrilamida *n*-alquil-substituídos com poli(etilenoglicol)", 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Aguas de Lindóia - Brasil (1999).
- M. A. Silva Spinacé e Marco-A. De Paoli, "Tempo de Indução Oxidativa (OIT) em função da concentração de Reciclostab[®] 441 em PET reciclado", 5^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Aguas de Lindóia - Brasil (1999).
- C. B Sellim., M. A Silva Spinacé, M.A De Paoli, "Otimização do método de pohl para determinação de grupos carboxílicos terminais em poli(tereftalato de etileno) reciclado", 22^a SBQ, Poços de Caldas - Brasil (1999).
- W.R., Waldman, M.A, Silva, M.A De Paoli, *Determinação da estabilidade do Poliestireno (PS) reprocessado. Parte II*, 21^o SBQ, Poços de Calda - Brasil (1998).
- M.A, Silva, M.A, De Paoli, *Reprocessamento de PET por extrusão*, Anais do 4^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador - Brasil (1997)
- W.R., Waldman, M.A, Silva, M.A, De Paoli, *Estabilidade do Poliestireno (PS) reprocessado*, 4^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador - Brasil (1997)
- M.A., Silva, M., Martins, M.A., De Paoli, *Peletização de PET e PP reciclados*, o Workshop de Caracterização Degradação e reciclagem de Polímeros, São Paulo (1997) p. 35.
- M.A.,Silva, M.A., De Paoli, M.I., Felisberti, *Determinação do parâmetro de interação polímero-polímero (χ) em blendas de poli(óxido de etileno) com poliepicloridrina e com poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)*, 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro - Brasil (1995) p.815.
- M.A., Silva, M.A., De Paoli, M.I.Felisberti, *Influência da reticulação no comportamento de fases das misturas de poli(óxido de etileno)/poli(epicloridrina) e poli(óxido de etileno)/poli(epicloridrina-co-óxido de etileno)*, Anais da 11^o CBECIMAT Águas de São Pedro - Brasil (1994) p.1071.
- M.A., Silva, M.A., De Paoli, M.I., Felisberti, *Blendas de poli(óxido de etileno) e poli(epicloridrina)*, Anais da 17^a Reunião Anual da SBQ, Caxambu - Brasil (1994) QM-80.

Símbolos e Abreviaturas

ΔH_c	Calor de cristalização
ATR	Reflectância total atenuada
η_r	Viscosidade relativa
σ_R	tensão de tração na ruptura
ϵ_R	deformação de tração na ruptura
$[\eta]$	Viscosidade intrínseca
^{13}C RMN	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C
^1H RMN	Ressonância magnética nuclear de próton
BHT	<i>di-tert-butil-p</i> -hidroxitolueno
DRIFTS	espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier
DSC	Calorimetria diferencial de Varredura
E_a	Energia de ativação
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
GCT	Grupos carboxílicos terminais
GPC	Cromatografia de permeação em gel
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
I.A	Índice de amarelecimento
k'	Constante da taxa de crescimento
m	Expoente de Ozawa
MFI	Índice de fluidez no fundido
M_n	massa molar numérica média
MPa	Mega pascal
MSC	espalhamento multiplicativo
M_w	Massa Molar mássica média
n	Expoente de Avrami
NF	Número de fatores
NIRR	espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo

PCR	métodos de regressão por componentes principais
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	poli(tereftalato de etileno)
PETpc	PET pós-consumo
PETv	PET virgem
PLS	regressão por mínimos quadrados parciais
PP	polipropileno
PRESS	predictive residual errors sum of squares
PVC	poli(cloreto de vinila)
R	Constante universal dos gases
RSU	resíduo sólido urbano
S	Taxa de resfriamento
SEC	standard error of calibration
$t_{1/2}$	Tempo para que 50% do material seja cristalizado.
T_{cc}	Temperatura de cristalização no resfriamento
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
VL	variáveis latentes
X(T)	Fração cristalina
X_c	Grau de cristalinidade

Sumário

CAPÍTULO 1: CONSIDERAÇÕES INICIAIS	1
1.1 INTRODUÇÃO	3
1.1.1 Reciclagem.....	3
1.1.2 Reciclagem de Polímeros.....	4
1.1.3 Poli(tereftalato de etileno) PET.....	18
1.1.4 Processos de Degradação.....	22
1.2 OBJETIVOS	25
CAPÍTULO 2: CICLOS DE PROCESSAMENTO	27
2.1 INTRODUÇÃO	29
2.2 PARTE EXPERIMENTAL	30
2.2.1 Preparação das amostras.....	30
2.2.2 Caracterização das amostras:.....	32
2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
2.4 CONCLUSÕES	47
CAPÍTULO 3: CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO	49
3.1 INTRODUÇÃO	51
3.2 PARTE EXPERIMENTAL	55
3.2.1 Preparação das amostras.....	55
3.2.2 Medidas de DSC.....	56
3.3 RESULTADOS	57
3.3.1 Tratamento de Avrami.....	57
3.3.2 Tratamento de Ozawa.....	62

3.4 CONCLUSÕES.....	67
CAPÍTULO 4: EFEITO DO ESTABILIZANTE.....	69
4.1 INTRODUÇÃO.....	71
4.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	73
4.2.1 Preparação das amostras:.....	73
4.2.2 Caracterização das amostras:.....	75
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.4 CONCLUSÕES.....	84
CAPÍTULO 5: METODOLOGIA DE CARCTERIZAÇÃO.....	85
5.1 INTRODUÇÃO.....	87
5.1.1 Utilização de análise multivariada para determinação de grupos carboxílicos terminais e viscosidade.....	88
5.2 PARTE EXPERIMENTAL.....	94
5.2.1 Amostragem.....	94
5.2.2 Aquisição dos espectros.....	95
5.2.3 Tratamento dos espectros.....	95
5.2.4 Métodos de referência.....	97
5.2.5 Seleção de variáveis.....	97
5.2.6 Modelagem.....	99
5.2.7 Otimização.....	100
5.3 CONCLUSÕES.....	106
Considerações Finais.....	107
REFERÊNCIAS.....	109
Anexos.....	115

Capítulo 1

Considerações iniciais

1.1	INTRODUÇÃO.....	04
1.1.1	Reciclagem.....	04
1.1.2	Reciclagem de Polímeros.....	05
1.1.3.	Poli(tereftalato de etileno) PET.....	19
1.1.4.	Processos de degradação.....	23
1.2.	OBJETIVOS.....	26

1.1 INTRODUÇÃO

1.1.1 Reciclagem

Durante as últimas décadas o consumo de produtos provenientes de matérias primas oriundas de fontes não renováveis tem crescido significativamente. Conseqüentemente o resíduo sólido urbano (RSU) aumentou e a necessidade de reduzir os espaços ocupados por aterros sanitários torna-se cada vez mais crítica ⁽¹⁻⁶⁾.

O Brasil produz cerca de 10^5 ton/dia de RSU. A cidade de São Paulo gera mais de $1,34 \times 10^4$ ton/dia de resíduos sólidos, e mais de 700 ton/dia são de polímeros ⁽⁷⁾. O RSU é composto por cerca de 52% em massa (%m) de material orgânico, 28% m de papel/papelão, 6% m de polímeros, 3% m de vidro, 5% m de metal e 6% m de outros materiais; entulhos de construções, etc, Figura 1.1 ⁽⁸⁾.

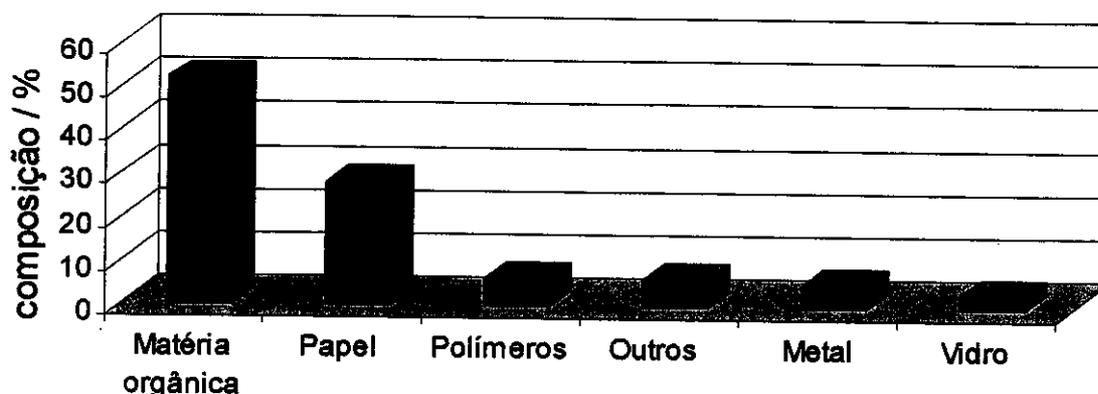


Figura 1.1: Composição do RSU no Brasil. ⁽⁶⁾

Os cidadãos cada vez mais se conscientizam do risco ambiental e criticam poluentes em potencial. Políticos e autoridades legislativas têm tratado esta questão no sentido de encontrar soluções legais.

1.1.2 Reciclagem de Polímeros

A confecção de utensílios a partir de polímeros foi um dos maiores fenômenos da era industrial, substituindo materiais tradicionais como marfim, metais e madeira ⁽⁹⁾. Os polímeros apresentam alta reserva mecânica e de energia comparado ao aço, cobre e alumínio. Através dos polímeros é possível obter material flexível ou rígido, transparente ou opaco, leves, com baixo custo e facilmente processáveis. Estas são as razões para eles apresentarem aplicações universais excedendo a produção de aço na Alemanha e Europa ocidental ⁽¹⁰⁾. Nos USA a indústria de polímeros fatura 3,5 vezes mais que a indústria de aço e alumínio juntas ⁽¹³⁾. Os polímeros tem aumentado sua participação na composição dos RSU. Na década de 60 eles não faziam parte significativa da composição. Já em 1996 eles contribuíram com cerca de 11 % dos RSU coletados em São Paulo ⁽¹¹⁾. Os principais polímeros encontrados no RSU são o polietileno de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), o poli(tereftalato de etileno) (PET, poli(cloreto de vinila) (PVC), o polipropileno (PP) e outros (Figura 1.2) ⁽⁸⁾.

Nos países desenvolvidos o consumo anual *per capita* de polímeros é maior devido aos hábitos de consumo, por exemplo, o consumo de polímeros nos USA, Europa, Japão e Brasil é 100, 80, 60 e 19 kg/hab/ano, respectivamente ⁽⁹⁾.

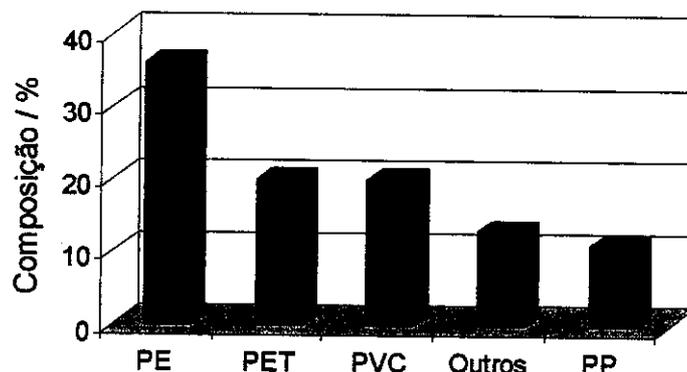


Figura 1.2: Os polímeros mais encontrados no RSU Brasileiro. ⁽⁸⁾

Iniciativas legislativas enfocando principalmente resíduo de embalagens em geral foram tomadas em vários países do Oeste da Europa, USA e Japão. Na Europa a ênfase é dada para o resíduo de embalagens. Na Alemanha a regulamentação de resíduos de embalagens exigiu que 64% de todo resíduo de embalagem fosse reciclado a partir da metade de 1995 ⁽²⁻⁴⁾. As empresas pagam cerca de US\$ 1.400,00 por tonelada de polímero para os recicladores, sendo responsabilizadas por lei pelo destino final de seus produtos. Por isso, eles exportam resíduos para os países asiáticos. Em 1994 a Alemanha reciclou $1,25 \times 10^5$ ton e exportou $2,55 \times 10^5$ ton de resíduos poliméricos. Os USA utilizam muito a reciclagem primária. A reciclagem secundária é utilizada para embalagens de PET e PEAD provenientes de garrafas de leite, água e sucos. Os filmes são pouco reciclados. No Japão a reciclagem mais utilizada é a quaternária, ou seja, a recuperação de energia a partir dos resíduos ⁽⁸⁾.

Atualmente, no Brasil, 78% m das embalagens dos produtos contidos na cesta básica são feitas de polímeros, representando menos que 2% do custo médio das mercadorias, além de ter a vantagem da baixa densidade. Um caminhão carregado de água mineral engarrafada em vidro está na verdade transportando 57% de água propriamente dita, os demais 43% correspondem a massa do vidro ^(11, 12). Além da utilização dos polímeros nas embalagens, outras

aplicações são na indústria automobilística, fabricação de eletroeletrônicos, utensílios domésticos e brinquedos, na construção civil, na indústria têxtil, etc. A produção de polímeros corresponde a 4 % do consumo mundial de petróleo. ⁽¹¹⁾

Devido a grande quantidade e variedade de aplicações e a longa vida útil dos polímeros (demora até séculos para se degradar) eles são considerados os grandes vilões ambientais devido ocuparem uma boa parte do volume dos aterros. Conseqüentemente, a reciclagem sistemática dos polímeros é uma das soluções para minimizar o impacto causado ao meio ambiente. Para se garantir o sucesso da reciclagem são necessárias quatro condições básicas: 1) contínuo fornecimento de material bruto para uma organização adequada de coleta, separação e esquemas de pré-tratamento, 2) tecnologia de conversão adequada, 3) mercado para o produto reciclado, e 4) viabilidade econômica. ⁽³⁾ No entanto, apesar da quantidade de materiais recicláveis ter crescido muito mais rápido que a capacidade de convertê-lo em produtos usáveis, o preço para estes materiais tem flutuado bastante, tornando o planejamento difícil ⁽²⁾.

A reciclagem das sobras plásticas de peças nas indústrias tem sido feita há muito tempo. No entanto, o interesse em reciclar polímeros surgiu nos anos 70 devido ao desejo de evitar a dependência de óleo e petróleo estrangeiro, e também por movimentos ambientalistas. Depois que a crise de energia passou, o tema da reciclagem foi esquecido até os anos 80, quando iniciou-se a "revolução verde" que desenvolveu um interesse público a respeito do resíduo sólido disponível e sua reciclagem, através da criação de leis e da demanda de mercado para os chamados "*produtos verdes*" e seus processos. Existe nos últimos anos um interesse no desenvolvimento extensivo da reciclagem e os produtores têm sido forçados a pensar sobre o ciclo de vida dos produtos. Dentro deste tema vários termos são utilizados como: *reuso*, *recuperação*, *reconstituição*, *resíduo plástico* (a fração de polímero que entra na mistura do resíduo sólido e pode ser recuperada, reciclada, incinerada ou descartada), *sobra plástica* (fração de polímeros gerada por várias operações que podem ser reciclados em produtos comercialmente viáveis, usando técnicas padrão de processamento), *entulho plástico* (fração de subprodutos de alguma operação com polímeros que não

podem ser reprocessados em produtos comercialmente viáveis pelas condições tecno-econômicas existentes) ⁽¹³⁾.

A reciclagem de polímero pode ser classificada em quatro categorias: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária:

Reciclagem primária: ocorre a conversão das sobras plásticas por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais feitos com material virgem;

Reciclagem secundária: conversão das sobras ou resíduo plástico por um processo ou uma combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o material original.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de sobras ou resíduo plástico.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de sobras ou resíduo plástico por incineração ⁽¹⁴⁾.

A reciclagem de polímeros no Brasil cresce em média 15 % ao ano desde o início da década, e calcula-se a existência de cerca de 700 empresas recuperando, cada uma, de 50 a 100 ton/mês de granulados. ⁽¹⁾ É interessante que o material reciclado seja utilizado em aplicações de longa vida útil, como pavimentação, madeira plástica, construção civil, plasticultura, indústria automobilística e eletroeletrônica, fabricação de embalagens para produtos químicos industriais e/ou domésticos. Artefatos fabricados de polímero reciclado tem limitações de aplicação, não podem ser utilizados em contato com bebidas, remédios, alimentos, brinquedos e material de uso hospitalar, pois dependendo do uso anterior, ele pode estar contaminado, no entanto, este material pode ser 100 % reciclado para saco de lixo e *pallets* ^(10, 15).

As Figuras 1.3, 1.4 e 1.5 mostram uma representação esquemática das quatro categorias de reciclagem (mecânica ou pré e pós-consumo, química e energética).



Figura 1.3. Representação esquemática da reciclagem mecânica.

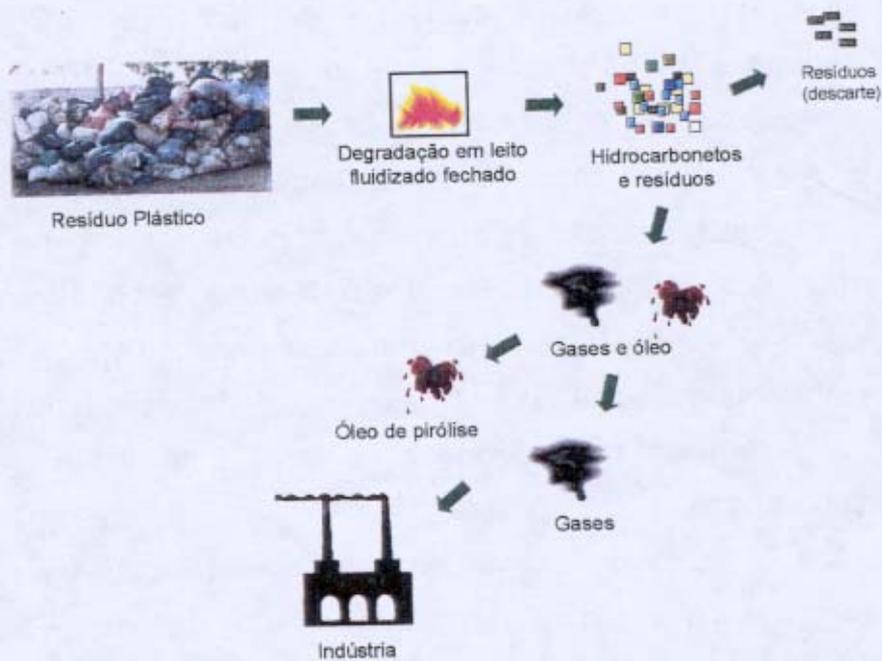


Figura 1.4. representação esquemática da reciclagem química.



Figura 1.5: Representação esquemática da reciclagem energética

Tanto a reciclagem primária como a secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica, o que diferencia uma da outra é que na primária utiliza-se polímeros pré-consumo e na secundária polímeros pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética.

O resíduo plástico pode ser recuperado através de reprocessamento por extrusão e/ou repeletização. Para este fim são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: 1) *separação do resíduo polimérico*, 2) *moagem*, 3) *lavagem*, 4) *secagem*, 5) *processamento/peletização* e finalmente a transformação do material em artefato. Existem variações neste procedimento devido a diferenças de investimentos e equipamentos utilizados em plantas piloto; e de acordo com a procedência e o tipo de material. Não existem muitas publicações sobre métodos industriais de reprocessamento, devido aos interesses econômicos das indústrias que atuam neste setor, que normalmente protegem detalhes de seus procedimentos por patentes ⁽¹⁶⁾.

Na etapa de *separação* é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1 %, pois a presença de outros contaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as

propriedades do polímero de interesse ⁽¹⁷⁾. Dependendo da forma de coleta e das necessidades do mercado, ou ainda do custo de mão de obra, a separação dos polímeros pode ser manual ou por processo automatizado (Figura 1.6).



Figura 1.6: Separação manual das garrafas de PET ⁽¹⁸⁾.

Os resíduos poliméricos normalmente são moídos em moinhos de facas rotativas e peneirados na forma aproximada de *pellets* antes da extrusão para acomodar melhor o material na extrusora, pois apresentam-se em diversos tamanhos e formatos. ⁽¹⁹⁾ É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente. A presença de pó também é inconveniente em uma extrusora convencional, pois este funde antes e atrapalha o escoamento do material pelas zonas da extrusora.

A lavagem do material pode ser feita em tanques com água na presença ou não de detergentes ou soda caustica. A secagem do material também é importante, pois alguns polímeros como o PET podem ser hidrolisados à alta temperatura na presença de água. Além disso, no processo de lavagem é necessário também eliminar todo o detergente pois ele pode agir como um catalisador na hidrólise do polímero durante a secagem. O máximo de umidade residual tolerável para poliolefinas é de cerca de 1% m e para materiais hidrolisáveis como o PET ou Poliamidas deve ser inferior a 0,02 % m ⁽²⁰⁾. O PET moído, separado, lavado e pronto para a secagem antes do processamento é

mostrado na Figura 1.7. A secagem pode ser feita por processo mecânico ou térmico.



Figura 1.7: PET pronto para o processamento, só necessita secagem prévia⁽¹⁸⁾.

Depois de secar o material colocam-se aditivos como antioxidantes, plastificantes, pigmentos, etc, e o material é extrudado e novamente regranulado. Este material é utilizado para fabricação de novos artefatos, normalmente diferentes dos que deram origem ao resíduo.

Atualmente os esforços estão direcionados no sentido de se obter um material reprocessado partindo de resíduo plástico que possua propriedades mais próximas possíveis do material virgem ou com propriedades desejáveis para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres ou em aplicações de longa vida útil.

1.1.2.1 Processamento por extrusão

A extrusão é um processo contínuo muito utilizado para conformação de polímeros devido ao seu baixo custo e simplicidade do processo.

A extrusora é uma bomba que transporta, plastifica e mistura um fluido de elevada viscosidade formando uma massa homogênea que posteriormente será moldada. O polímero gira a uma velocidade inferior a da rosca e por isso é empurrado para frente das cristas dos filetes. Uma extrusora convencional é constituída de vários elementos como mostrado na Figura 1.8.

O diâmetro da rosca é cerca de 20mm para extrusoras de laboratório e em extrusoras comerciais este valor aumenta para cerca de 65 a 150 mm ⁽²¹⁾. O diâmetro da rosca está relacionado com a capacidade volumétrica da extrusora, como o tempo de residência, a área superficial do barril ou a transferência de calor. O comprimento da rosca relaciona-se com a quantidade de calor gerado pelo trabalho interno de atrito. A relação L/D é a razão entre o comprimento (L) do cilindro e o seu diâmetro nominal (D). Esta relação afeta a capacidade de homogeneização, mistura e transferência de calor.

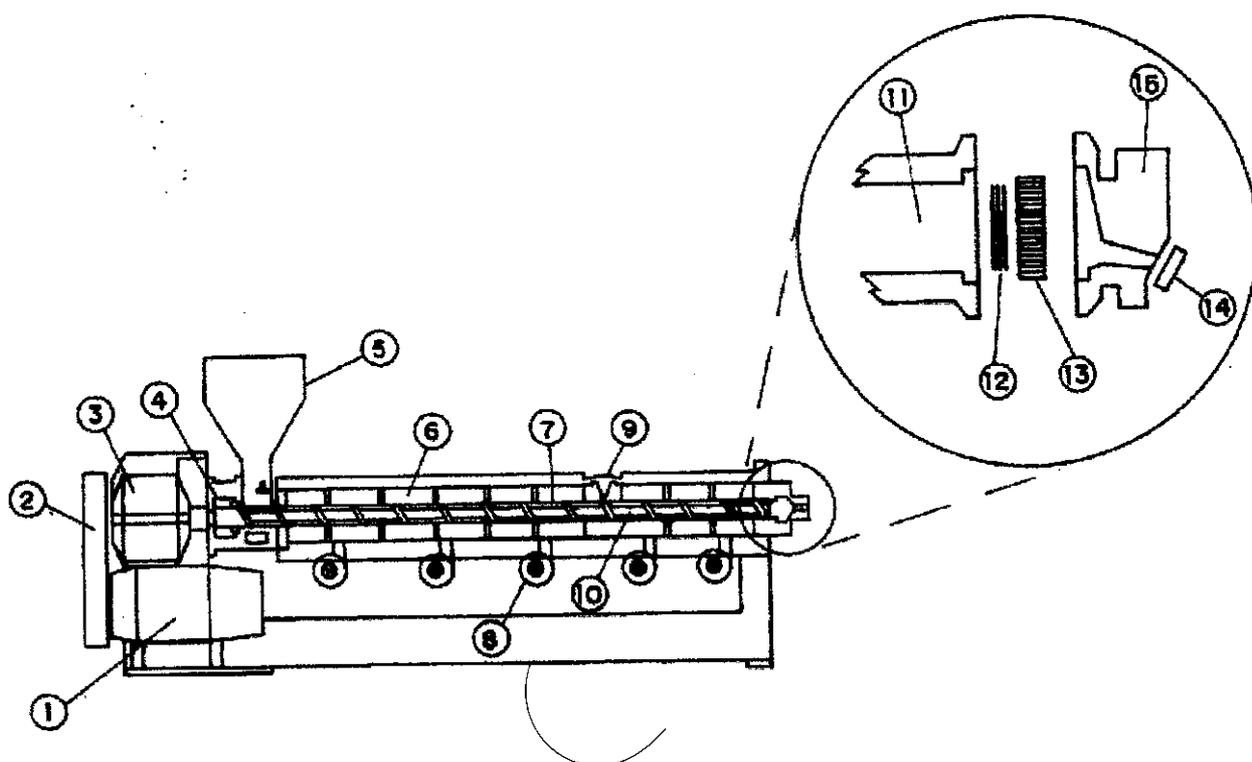


Figura 1.8: Representação esquemática de uma extrusora mono-rosca, onde: 1) motor, 2) correia, 3) transmissão, 4) acoplamento, 5) funil de alimentação, 6) sistema de aquecimento, 7) barril, 8) sistema de resfriamento, 9) degasagem, 10) rosca, 11) cilindro, 12) telas, 13) placa quebra fluxo, 14) matriz e 15) cabeçote.

A parte mais importante de uma extrusora é a rosca, pois dependendo de seu perfil (número e tamanho dos filetes, profundidade do canal, L/D , etc.) é possível minimizar efeitos que podem afetar as propriedades finais do material

extrudado. A rosca (Figura 1.9) é constituída basicamente de três regiões: 1) de transporte do polímero no estado sólido, ou zona de alimentação, 2) compressão ou transição e 3) medição ou dosagem.

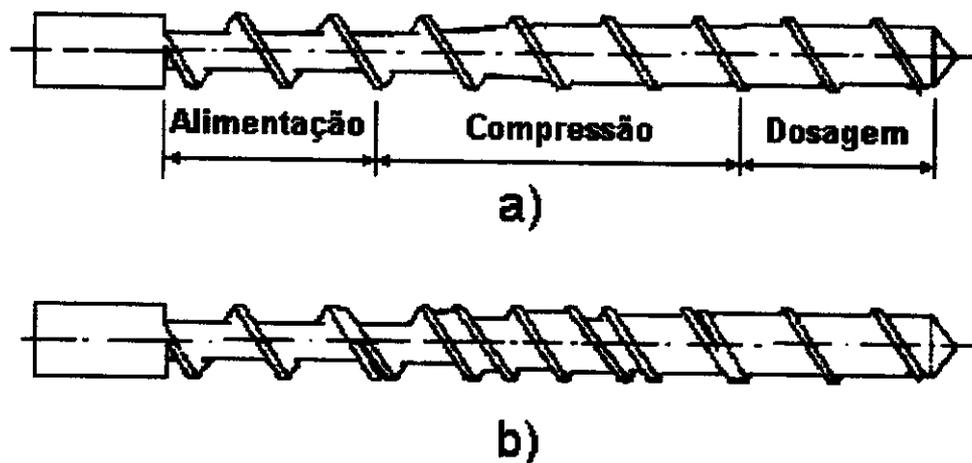


Figura 1.9: Representação esquemática de uma rosca simples, onde a) representa uma rosca monofilete e b) duplofilete. ⁽²²⁾

A zona de alimentação geralmente apresenta canais profundos, nos quais o polímero pode ser introduzido na forma de grãos, pó ou flocos, e a capacidade de transporte do material depende do perfil da rosca e do funil de alimentação. A alimentação ocorre por força gravitacional ou pode-se pressionar o material, no caso de pós ou flocos. A capacidade de transporte depende do equilíbrio de forças de atrito entre o polímero, o cilindro e a rosca. A temperatura na zona de alimentação deve ser baixa para se evitar a fusão do material na alimentação. Outro fator que influencia na eficiência de transporte de material é o ângulo do filete.

O polímero começa a fundir sobre a superfície de contato com o cilindro formando um filme líquido e a fusão continua em direção ao eixo da rosca. A velocidade de fusão pode ser aumentada elevando-se a temperatura do cilindro, ou a velocidade de rotação. Este aumento da temperatura deve ser criterioso para evitar a degradação durante o processamento.

Na zona de transporte do material fundido pode-se calcular o perfil de velocidade. Se existir um perfil de velocidade maior próximo do cilindro, em relação ao refluxo próximo da rosca, ocorrerá circulação de material no interior do filete.

O perfil de temperatura do canhão, o desenho da rosca e a velocidade de rotação são variáveis que devem ser ajustadas de acordo com os polímeros a serem processados. A temperatura deve ser adequada para permitir um bom fluxo do polímero e evitar degradação térmica. A rotação da rosca durante a extrusão deve ser ajustada a fim de se obter homogeneidade do material e evitar ao máximo a degradação por cisalhamento. A otimização destes parâmetros pode diminuir a degradação térmica e por cisalhamento e aumentar a produtividade. Por isso é importante conhecer os parâmetros geométricos da rosca, Figura 1.10.

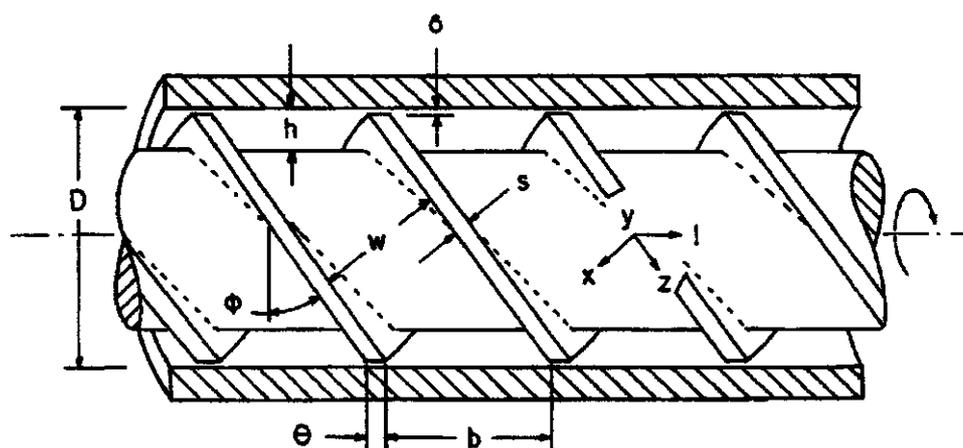


Figura 1.10: Aspecto geométrico da rosca, onde D = diâmetro do canhão, D_s = diâmetro da rosca, W = largura do canal de fluxo, b = largura do filete da rosca na direção axial, $h = (D - D_s)$, δ = folga entre a extremidade do filete da rosca e o canhão e ϕ = ângulo de inclinação do filete. A largura do canal pode ser mais especificada: a largura da superfície do canhão = $(L/P) \cos \phi - e$; P é o número de canais em paralelo ($P = 2$) para roscas de duplo filete ⁽²²⁾.

As extrusoras com rosca simples (mono-rosca) podem possuir dois estágios com uma zona de degasagem para eliminação de voláteis ou umidade. Para melhorar a homogeneização térmica pode-se alterar o projeto da rosca

convencional e colocar duplo filete ou misturadores. Os misturadores podem ser por exemplo distributivos ou dispersivos. Os misturadores dispersivos são utilizados para homogeneizar géis ou aglomerados e são aplicados em extrusões de filmes e produção de fibras. Como exemplos desse tipo de misturadores existe os elementos de mistura Maddock e Egan. O primeiro possui canais longitudinais em formato de tubos cortados ao meio longitudinalmente, colocados lado a lado, onde os canais com extremidade abertas se intercalam sendo voltados para a zona de alimentação ou para o cabeçote (Figura 1.11 a). O polímero penetra nos canais que estão fechados conseqüentemente o fluxo transpõe os canais do lado gerando um alto cisalhamento. As desvantagens destes tipos de misturadores são a redução da vazão e limitação da utilização de materiais com estreita estabilidade térmica. Nos misturadores do tipo Egan existem dois canais com aberturas invertidas posicionadas helicoidalmente lado a lado. A profundidade do canal de entrada vai reduzindo chegando a zero no final da seção, ocorre o inverso no canal de saída (Figura 1.11b). Neste tipo de misturador a queda de pressão é menor que no Maddock. A mistura distributiva é mais simples de ser obtida, por exemplo, quando ocorre um simples distúrbio no canal de mistura. Ele é utilizado para mistura física de dois polímeros com viscosidade próxima.

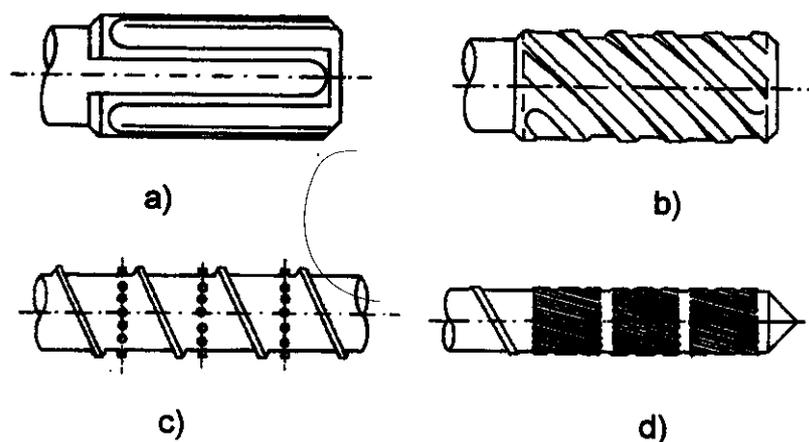


Figura 1.10: Misturadores do tipo: a) Maddock, b) Egan, c) de pinos e d) Dulmage.

Os elementos de seção de pinos e elementos Dulmage são exemplos deste tipo de misturadores (Figura 1.11c e d). Os pinos causam distúrbios no perfil de velocidade. Nos elementos Dulmage o fluxo polimérico é dividido em muitos canais estreitos e combinados.

O cabeçote deve direcionar o fluxo do material proveniente do cilindro e dar forma ao extrudado. É composto de placa quebra fluxo, telas e matriz (Figura 1.8). A placa quebra fluxo é um disco metálico que tem a função de orientar o fluxo do polímero distribuindo a pressão por toda a matriz. A tela tem a função de filtrar as impurezas contidas no material. A matriz tem um papel fundamental que não se limita apenas em dar uma forma definida ao polímero mas influencia também nas características físicas do polímero extrudado.

As extrusoras podem ser constituídas de uma ou múltiplas roscas. As extrusoras de uma rosca (mono-roasca) apresentam as vantagens de possuir baixo custo de instalação e manutenção do equipamento e operação simples. São adequadas para trabalhos mais simples como: fusão, plastificação e descarregamento do fundido para a produção de cabos, chapas, mangueiras, filmes, tubos, etc. As extrusoras de duas roscas (dupla-roasca) podem ser usadas para desenvolver tarefas mais complexas como homogeneização, dispersão de pigmentos e aditivos, misturas de metais (ligas), mistura reativa, concentração, degasagem, polimerização, etc. Elas possuem fácil ajuste do desenho da rosca e equipamento modular e possibilidade de operação entre 0 a 500 atm e 70 a 500°C. As diferenças entre as extrusoras mono e dupla-roasca são o mecanismo de conversão, a geometria, o mecanismo de fusão, a mistura e o bombeamento ⁽²³⁾.

As extrusoras dupla-roasca podem ser classificadas quanto ao sentido de rotação das roscas como co-rotatória ou contra-rotatória, e as roscas podem ser completamente, parcialmente ou não interpenetrantes, Figura 1.12.

As roscas co-rotacionais possuem rotação na mesma direção, o material é transportado de uma rosca para outra resultando em uma boa dispersão e, devido a alta velocidade, tem-se uma alta taxa de cisalhamento radial. Ambos os comportamentos de devolatilização e alimentação podem ser retardados quando

necessários para obter o produto final desejado. Devido ao desenho das roscas co-rotacionais, altas velocidades, altas forças de cisalhamento e alta produção podem ser obtidas. Comparada com as extrusoras de rosca dupla contra-rotacional, forças radiais adicionais não são produzidas, conduzindo assim a menores desgastes dos sistemas “rosca e canhão”.

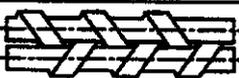
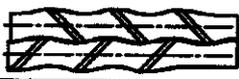
			CONTRA-ROTACIONAL 	CO-ROTACIONAL 
INTERPENETRANTE	COMPLETAMENTE INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL FECHADO		2 TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL
		SENTIDO DO COMPRIMENTO ABERTO E TRANSVERSAL FECHADO	TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL	
		SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO	TEORICAMENTE POSSÍVEL MAS PRATICAMENTE NÃO REALIZADO	
	PARCIALMENTE INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO ABERTO E TRANSVERSAL FECHADO		TEORICAMENTE NÃO POSSÍVEL
		SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO		
				
NÃO INTERPENETRANTE	NÃO INTERPENETRANTE	SENTIDO DO COMPRIMENTO E TRANSVERSAL ABERTO		

Figura 1.12: Configurações de extrusoras dupla-rosca ⁽²²⁾.

As roscas contra-rotacionais giram em direções contrárias e o produto é movido para a frente axialmente e é parcialmente misturado em uma abertura de mistura como em um moinho de rolos. Para obter boa mistura longitudinal, o sistema é dividido em zonas com filetes de grande abertura (folga) e em outros elementos com cisalhamento especial. ⁽²¹⁻²⁴⁾

1.1.3 Poli(tereftalato de etileno) PET

O PET foi desenvolvido em 1941 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson ⁽²⁵⁾ e é um polímero obtido pela reação de policondensação em duas etapas, a partir de ácido tereftálico ou tereftalato de dimetila e etileno glicol (Figura 1.13). Na primeira etapa (transesterificação) são formados principalmente oligômeros de diglicol éster do ácido tereftálico. A transesterificação é catalisada por íons metálicos como Zn^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , etc. Na segunda etapa ocorre a policondensação por aquecimento a alta temperatura sob vácuo na presença de metais pesados como o trióxido de antimônio. A polimerização ocorre por esterificação e a despolimerização ocorre por hidrólise ⁽²⁶⁾. Ele é um poliéster termoplástico e tem como características a leveza, a resistência, as propriedades de barreira e a transparência, ideais para satisfazer a demanda do consumo doméstico de refrigerantes e de outros produtos, como artigos de limpeza e comestíveis em geral ⁽²⁷⁾. Após cuidadosa revisão dos aspectos de segurança e meio ambiente as garrafas começaram a ser fabricadas na década de 70.

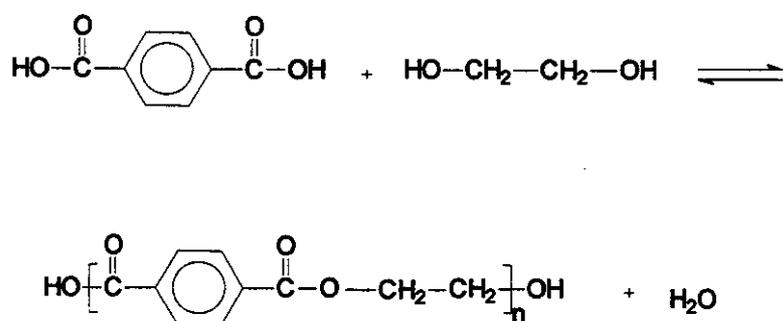


Figura 1.13: Síntese do PET a partir de ácido tereftálico e etileno glicol ⁽²⁶⁾.

No início dos anos 80, os EUA e o Canadá iniciaram a coleta de garrafas de PET, reciclando-as inicialmente para fazer enchimento de almofadas. Com a melhoria na qualidade do PET reciclado, surgiram aplicações importantes, como tecidos e recipientes para produtos não alimentícios. Mais tarde, na década de 90, o governo americano autorizou o uso do material reciclado em embalagens para

alimentos ⁽²⁶⁾. Uma questão bastante discutida é o risco que envolve a utilização de polímeros reciclados pós-consumo para embalar alimentos, bebidas e fármacos, devido à contaminação dos produtos. Para este fim são utilizadas embalagens de PET co-injetadas com três camadas fazendo-se um "sanduíche" de PET virgem com recheio de PET reciclado ⁽⁹⁾.

Mais recentemente, no Brasil, com a publicação da portaria n.º 987 da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, em dezembro de 1998, é possível a utilização de resina pós-consumo em embalagens multicamadas destinadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas ⁽²⁹⁾.

A reciclagem das embalagens de PET está em franca ascensão no Brasil, pois, além de desviar resíduo plástico dos aterros, utiliza apenas 30% da energia necessária para a produção da resina virgem. O PET é altamente combustível (20.000 BTUs/kg) e sua queima libera gases residuais como monóxido e dióxido de carbono, acetaldeído, benzoato de vinila e ácido benzóico ⁽²⁶⁾.

Atualmente, o maior mercado para o PET pós-consumo reciclado no Brasil é a produção de fibras para fabricação de cordas (multifilamento) e cerdas de vassouras e escovas. Outra parte é destinada à lâminas para termoformação e moldagem à vácuo, garrafas de detergentes, mantas de não-tecido, carpetes e enchimentos de travesseiros. É possível também reprocessar o polímero para a obtenção de resinas alquídicas usadas na produção de tintas (Figura 1.14) ^(9, 18).

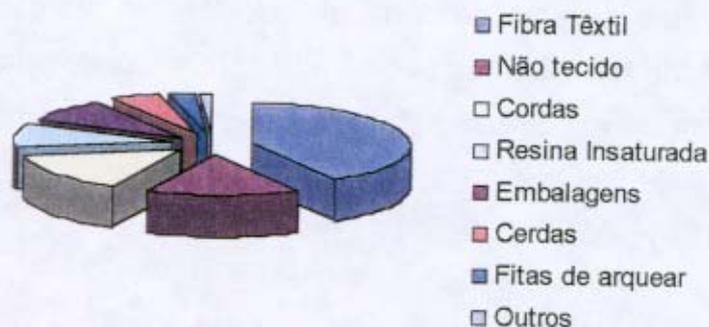


Figura 1.14: Produtos feitos com PET reciclado. ⁽¹⁸⁾.

O índice de retorno de embalagens PET no Brasil para reciclagem é de 15%, que é considerado um índice bom, mas o objetivo dos recicladores do Brasil

é alcançar níveis próximos a 40% igualando-se aos melhores índices do mundo. No mercado interno o consumo de PET para embalagens tem crescido, observando-se a mesma tendência mundial (Figura 1.15). No Brasil em 95 foram transformadas $1,2 \times 10^5$ ton chegando ao topo em 99 com $2,9 \times 10^5$ ton ⁽³⁰⁾.

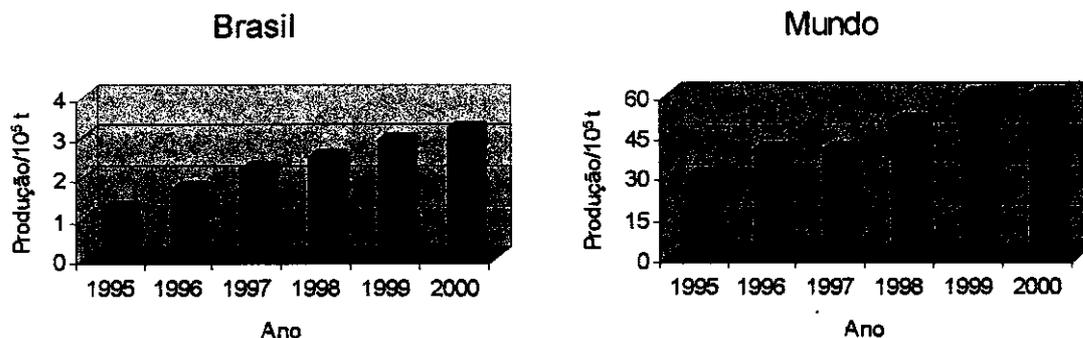


Figura 1.15: Produção de PET no Brasil e no Mundo de 95 a 2000 ^(30, 31).

O Brasil é o maior produtor de PET na América Latina (Figura 1.16). Os valores apurados pela Associação Brasileira dos Fabricantes de PET, a Abepet, confirmam que o parque industrial instalado no país operou em 97 com capacidade para $2,2 \times 10^5$ ton e repassou $1,8 \times 10^5$ ton para os transformadores. Em 97 cerca de 80% da produção destinou-se para embalagem de refrigerantes carbonatados, significando em números absolutos cerca de 4,5 bilhões de unidades ⁽³⁰⁾. Além de garrafas descartáveis, existem no mercado nacional 70 milhões de garrafas de refrigerantes retornáveis ⁽³²⁾. Os custos mais acessíveis do polímero virgem também atuam como alavanca de crescimento deste mercado ⁽³⁰⁾.

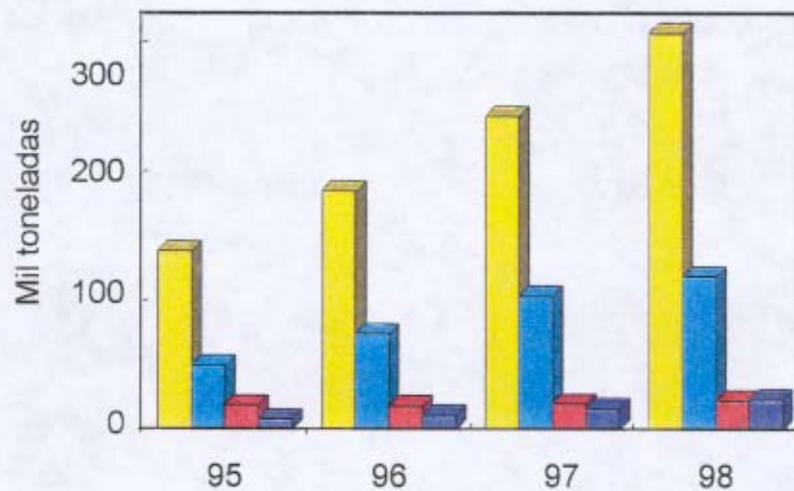


Figura 1.16. Produção de PET na América Latina (■ Brasil, ■ Argentina, ■ Chile e ■ Colômbia) entre 95 a 98. ⁽³¹⁾

O fornecimento de PET para produção de material reciclado surge principalmente das coletas seletivas e o comércio é feito pelos depósitos particulares de sucata. Em 98 e 99 foram reciclados cerca de 40 e 50 mil toneladas respectivamente, representando um aumento de 33% de 97 para 98 e 25% de 98 para 99 ⁽¹⁸⁾. As empresas de reciclagem do interior paulista chegam a 30, são menos de 5% do total existente no País. A tonelada prensada já está sendo cotada em R\$ 300,00 e há tendência de aumentar. As garrafas previamente higienizadas e prontas para a reutilização custam R\$ 0,03 a unidade. Os principais contaminantes são os adesivos usados como rótulo. Os programas oficiais de coleta seletiva, existentes em mais de 80 cidades do País, recuperam por volta de 1000 toneladas ao ano ⁽³²⁾. O Cempre (Compromisso Empresarial para Reciclagem) tem cadastradas 200 empresas coletoras de materiais recicláveis. O levantamento não é preciso porque o setor como um todo passa por estruturação, e a reutilização do PET não tinha mercado há pouco mais de três anos. Além disso, há um mercado informal que atua nesta área. Falta informação aos administradores municipais para executar programas de reciclagem, às vezes a preocupação é com o custo de implantação ou com os lucros, enquanto que, os

principais benefícios são ambientais ⁽³²⁾. Um exemplo esquemático da reciclagem do PET é mostrado na Figura 1.17.

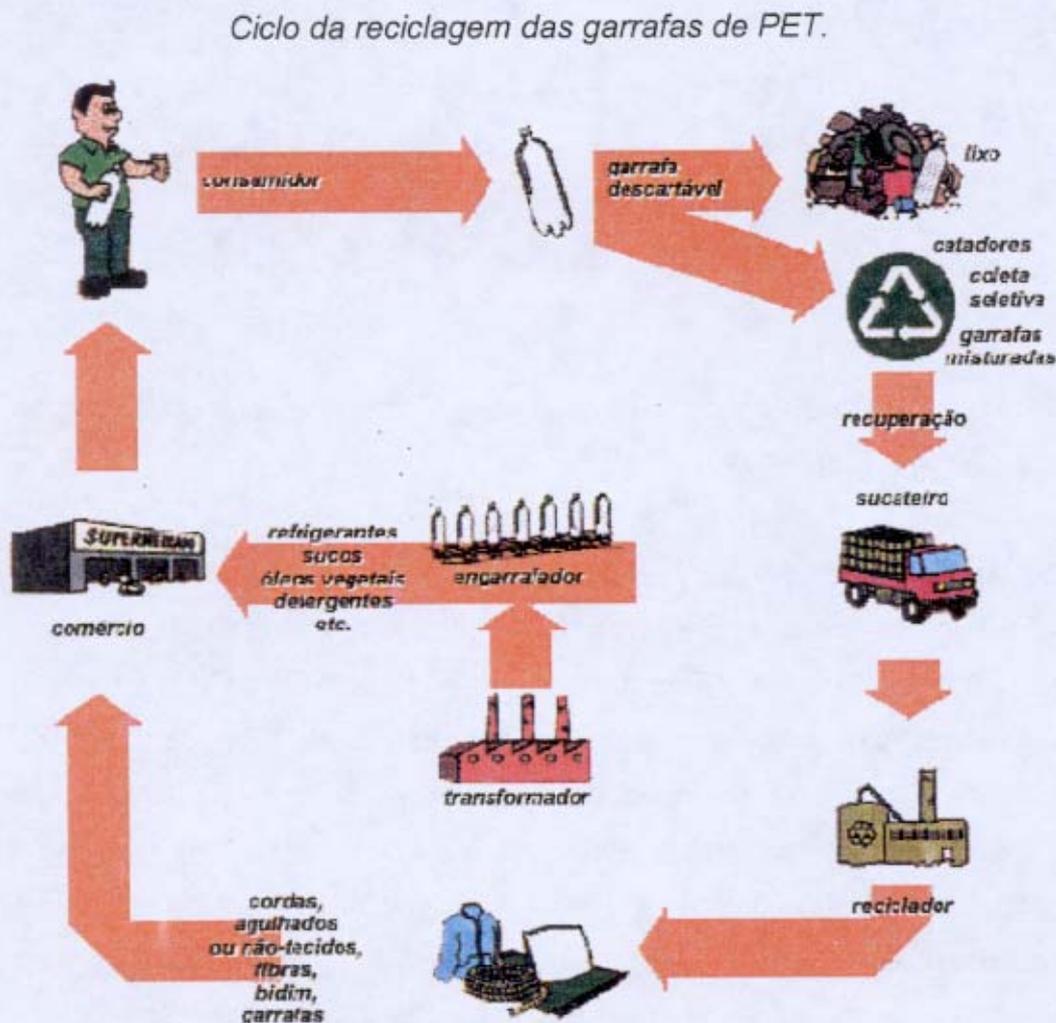


Figura 1.17: Representação esquemática da reciclagem do PET ⁽³³⁾.

1.1.4 Processos de Degradação

Os grupos ésteres dos poliésteres são a parte mais reativa da cadeia devido à sua polaridade, conseqüentemente, ocorre uma maior interação com outros grupos polares facilitando reações de hidrólise, acidólise, transesterificação, etc. A maior preocupação durante o reprocessamento de polímeros é manter suas propriedades, pois, a degradação pode ser iniciada por cisalhamento, calor,

oxigênio, resíduos de catalisador, etc, conduzindo a degradação mecânica, térmica, química, etc, ou ainda uma combinação destas.

A degradação mecânica ocorre porque durante o processamento o polímero é submetido a cisalhamento que pode ser por atrito ou estiramento. Quando aplicada uma tensão durante o cisalhamento esta concentra-se no meio da cadeia e a quebra ocorre preferencialmente neste ponto. A massa molar do polímero tem relação direta com a degradação, e a velocidade de degradação aumenta em função do aumento da massa molar.

Quando um polímero é submetido à temperaturas elevadas ele está susceptível à *degradação térmica* que pode ocasionar a despolimerização e cisão das cadeias poliméricas, com liberação de monômeros e oligômeros, aumento da concentração de grupos ácidos e, conseqüentemente, diminuição da massa molar e a formação de ésteres cíclicos. O grau de degradação dependerá da temperatura, tempo de aquecimento, presença de aditivos e massa molar. O polímero está susceptível a este tipo de degradação durante o processamento, a secagem ou modificação com extensores de cadeia.

A presença de algumas substâncias como ácidos, bases, solventes, etc. pode induzir à *degradação química*. As principais reações químicas são a hidrólise, alcoólise, degradação oxidativa e acidólise. Os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas são vulneráveis à hidrólise. Durante o processamento é importante a remoção de água e outros contaminantes que possam causar a hidrólise. Ao contrário de outros poliésteres o PET é resistente ao ataque de água, ácidos e bases, isto é devido ao seu caráter aromático e ao empacotamento das cadeias. No entanto, acima de 100°C (acima da temperatura de transição vítrea, T_g) a reação de hidrólise é acentuada. A hidrólise do PET entre 100-120°C com 100 % de umidade relativa é 10 mil vezes mais rápida que a degradação térmica e 5 mil vezes mais rápida que a oxidação em ar em algumas faixas de temperatura ⁽³⁴⁾. De acordo com Launay e cols. ⁽³⁵⁾ a hidrólise é uma reação autocatalítica sendo dependente da variação do grau de cristalinidade e da hidrofiliidade e não apenas da formação de grupos carboxílicos terminais. A região cristalina reduz a permeação de umidade e a difusão do oxigênio, atuando

como uma barreira ⁽³⁶⁾. A hidrólise no caso do PET é considerada um processo de cisão simples que ocorre de forma aleatória formando moléculas de baixa massa molar com grupos carboxílicos ou hidroxílicos nas extremidades (Figura 1.18). A hidrólise exerce uma influência muito maior na degradação do PET que a degradação oxidativa ou térmica ⁽³⁷⁾.

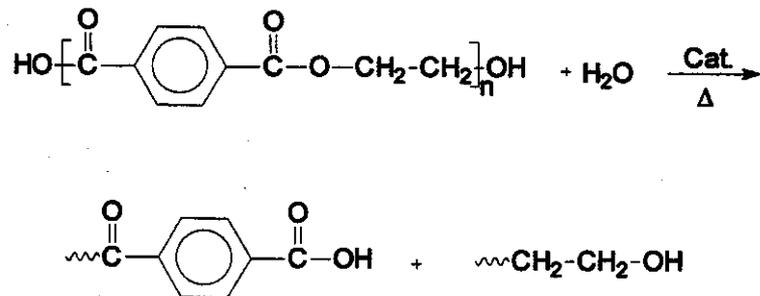


Figura 1.18: Hidrólise do PET formando grupos carboxílicos e hidroxílicos terminais ⁽²⁸⁾.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi estudar o processamento do PET virgem a fim de avaliar o número máximo de reciclagens que este material pode sofrer sem perdas significativas de suas características, e avaliar quais técnicas de caracterização são mais adequadas para verificar seu grau de degradação. O PET reprocessado foi caracterizado utilizando análise térmica, determinação química da concentração de grupos carboxílicos terminais, propriedades mecânicas, índice de fluidez do fundido, índice de amarelecimento e concentração de oligômeros. Como ocorrem mudanças na opacidade do PET e variação da temperatura de cristalização em função do número de ciclos de processamentos, também foi avaliada a cinética de cristalização não-isotérmica através da técnica de DSC depois de cada ciclo de processamento.

Estudou-se o efeito da adição de estabilizante no processamento de misturas de PET virgem e pós-consumo para preservar suas características durante e após o processamento.

Além disso, desenvolveu um método espectroscópico simples e que não gera resíduos (como os métodos hoje utilizados) para determinar a concentração de grupos carboxílicos terminais e a viscosidade intrínseca do PET, pois estas medidas estão relacionadas com o grau de degradação do PET, e são de suma importância para indústria de reciclagem quantificar esta degradação, pois assim é possível direcionar a aplicação.

capítulo 2

Ciclos de processamento

2.1	INTRODUÇÃO.....	28
2.2.	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
2.2.1	Preparação das amostras.....	29
2.2.2	Caracterização das amostras	31
2.3.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
2.4.	CONCLUSÕES.....	46

2.1 INTRODUÇÃO

No capítulo anterior foi visto que as condições de processamento causam degradação do material que podem ser minimizadas adequando o processo ao material. É muito importante determinar o grau de degradação do PET antes e depois do processamento, pois assim é possível melhorar as condições de processamento. Outro aspecto importante está relacionado com a aplicação do material reciclado, por exemplo, para a utilização do material pós-consumo na confecção de embalagens é necessário que este tenha viscosidade intrínseca acima de 0,70 dL/g. Materiais com valores inferiores são utilizados para confecção de outros produtos como por exemplo, fibras. As indústrias de síntese e reciclagem de PET normalmente caracterizam seus produtos através de medidas de viscosidade, no entanto, esta medida utiliza solventes tóxicos e caros, além de gerar resíduos.

Como a degradação do material reciclado é originada principalmente devido este ser submetido a processos de moagem, secagem, extrusão e injeção, avaliou-se as mudanças ocorridas depois de cada ciclo de processamento por extrusão. Para a caracterização utilizou-se técnicas de análise térmica, propriedades mecânicas, ópticas, índice de fluidez, etc. procurou-se avaliar quais as melhores técnicas para determinar a degradação ocorrida.

2.2 PARTE EXPERIMENTAL

2.2.1 Preparação das amostras

O PET virgem (PETv) foi fornecido pela Rhodia-Ster S.A. (RHOPET® S 80) na forma de *pellets*. Ele apresenta boa estabilidade dimensional, elevada resistência ao impacto, resistência química, além de valores baixos de permeabilidade a gases e ao vapor de água. Na Tabela 2.1 estão representadas algumas propriedades do RHOPET® S 80.

Tabela 2.1: Características do RHOPET® S 80 fornecidas pelo fabricante

Característica	Especificação	Método	Unidade
Viscosidade Intrínseca	0,8000 (\pm) 0,030	ASTM D 2857	dL/g
Densidade	> 1,39	ASTM D 1505	g / cm ³
Acetaldeído Residual	< 3	ASTM D 4526	Ppm
Cristalinidade (medida por densidade)	> 48,00	*PD-12021	%
Peso Chips	1,5	*PD-12029	g /100 chips
Umidade	< 0,40	*PD-12012	% m
Temperatura de Fusão	240 (\pm) 5,0	ASTM D 3418	°C
Cor: L	79,0 (\pm) 3,0)	ASTM D 1925	CIE
A	-0,5 (\pm) 2,0)		CIE

* Método de análise RHODIA-STER

4,5kg de PETv foram secos à 160°C por 6h em estufa convencional antes de cada processamento. Nesta etapa utilizou-se uma rosca tipo Maddock Mixing Screw (Figura 2.1) ⁽³⁸⁾. O espaguete obtido foi resfriado em banheira com água e picotado na forma de *pellet*.

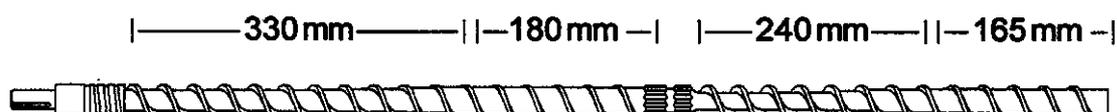
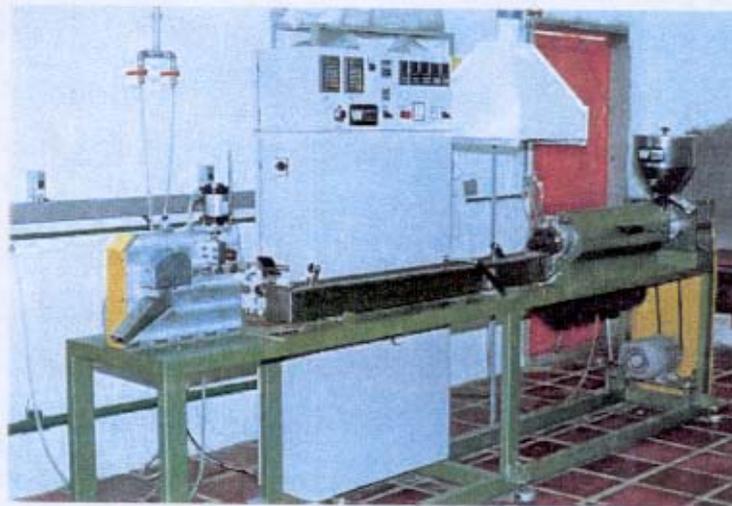


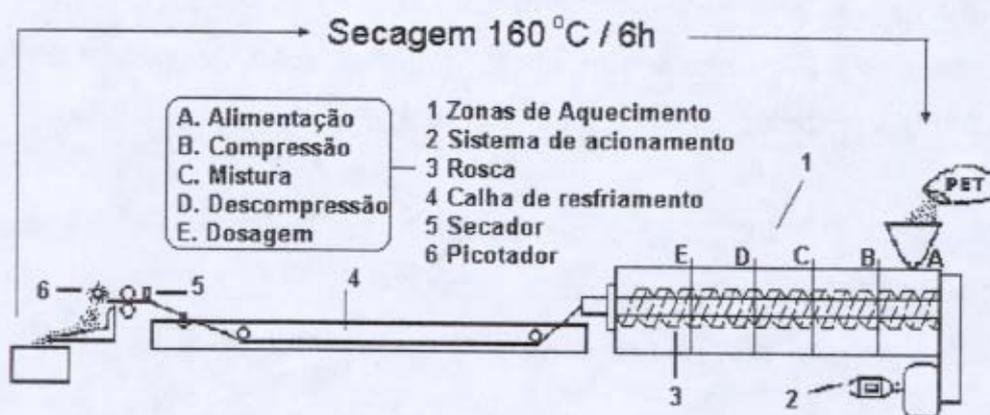
Figura 2.1: Reprodução da mono-rosca, mono filete tipo Maddock Mixing Screw ⁽³⁸⁾.

O material foi processado cinco vezes em uma extrusora mono-rosca Wortex ($L/D = 30$, $D = 32$ mm) com cinco zonas de aquecimento e saída para degasagem (Figura 2.2). A produtividade variou de 10 a 15kg/h do primeiro ao quinto ciclo de processamento.

Realizou-se extrusões com as seguintes características: a) perfis de temperatura **A** = 220, 260, 285, 290 e 295°C e **B** = 220, 260, 270, 275 e 280 °C, b) rotações 24, 51 e 102 rpm.



a)



b)

Figura 2.2: Extrusora mono-rosca Wortex: a) foto e b) representação esquemática.

A variação das propriedades térmicas, mecânicas dos *pellets* obtidos após cada ciclo de processamento foram acompanhadas através de medidas de DSC, TGA, ensaios de tensão - deformação, índice de fluidez do fundido (MFI), determinação da concentração de grupos carboxílicos terminais (GCT), índice de amarelecimento (I.A.) e determinação gravimétrica de oligômeros.

2.2.2 Caracterização das amostras:

2.2.2.1 Análise térmica

As medidas de DSC (TA Instruments 2100) foram realizadas na faixa de temperatura de 30 a 300 °C sob fluxo de 100 mLmin⁻¹ de argônio. Os valores das transições térmicas, temperatura de transição vítrea (T_g) e de fusão (T_m) foram obtidas do segundo aquecimento e a temperatura de cristalização (T_{cc}) foi obtida no resfriamento. Para determinação da T_m e T_{cc} foi utilizado rampa de aquecimento/resfriamento de 10 °C min⁻¹ e para a determinação da variação da (T_g) utilizou-se rampa de 20 °C min⁻¹. As medidas de TGA (2050 TA Instruments) foram realizadas na faixa de 25 a 800 °C com rampa de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de argônio ou ar sintético. O grau de cristalinidade (X_c) do PET foi determinado a partir da equação (Eq. 2.1). O ΔH_m^* é a entalpia de fusão para o PET 100% cristalino e o ΔH_m é a entalpia de fusão para as amostras de PET que foram obtidas através do DSC e ΔH_c é a entalpia de cristalização. A entalpia de fusão para o PET 100% cristalino utilizado foi de 135,8 J g⁻¹ (39).

$$X_c (\%) = 100 (\Delta H_m - |\Delta H_c|) / (\Delta H_m^*) \quad \text{Eq. 2.1}$$

2.2.2.2 Propriedades Mecânicas (Ensaio de tensão-deformação)

Foram injetadas amostras para obtenção de corpos de prova do Tipo I de acordo com a norma ASTM D638 na injetora PIC BOY 15 Petersen para realização de ensaios de tensão-deformação (norma ASTM D638) na máquina universal de ensaios EMIC DL2000 usando célula de carga de 500 N e velocidade

de deslocamento de 50 mmmin⁻¹. Para todas as medidas, foram ensaiados pelo menos, 10 corpos de prova e utilizados para o cálculo dos parâmetros os 6 resultados com o menor desvio.

2.2.2.3 Medidas de índice de fluidez (MFI)

As medidas de índice de fluidez do fundido (MFI) foram realizadas de acordo com a norma ASTM D1238 utilizando o procedimento B (típico para materiais que apresentam MFI > que 50g10min⁻¹) no plastômetro DSM Instrumentação Científica Ltda. Utilizou-se um peso de 2,160 kg à 280 °C.

2.2.2.4 Determinação da viscosidade intrínseca $[\eta]$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi determinada de acordo com a norma ASTM D4603. Ela é determinada a partir da medida do tempo de fluxo de uma solução do polímero de concentração conhecida e o tempo de fluxo do solvente puro em um viscosímetro capilar, em temperatura constante. A determinação foi feita em solução de fenol/1,1,2,2 - tetracloroetano (60 / 40 % m) à 30 °C. O PET foi moído (moinho Thomson) e seco a 160 °C por 4 h em estufa a vácuo (marca Tecnal modelo EDGCON 5P). Pesou-se entre 0,2475 e 0,2525 g de PET e dissolveu-se na solução com agitador com aquecimento à uma temperatura em torno de 110 °C. Posteriormente colocou-se a solução em viscosímetro *Cannon Ubbelohde* e deixou-se condicionando em banho termostaticado por 15 min para entrar em equilíbrio à 30 °C. Foram consideradas quadruplicatas com desvio inferior a 0,2s. A $[\eta]$ foi calculada a partir de apenas uma medida de uma solução diluída (0,5% de PET) a partir da viscosidade relativa, η_r , que é calculada de acordo com a relação de Billmeyer, mostrada na Eq. 2.2. na qual η_r = viscosidade relativa = t/t_0 , t = tempo de fluxo médio da solução polimérica (s), t_0 = tempo de fluxo médio do solvente (s) e C = concentração da solução polimérica (g/dL).

$$[\eta] = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C \quad \text{Eq. 2.2}$$

2.2.2.5 Determinação da Concentração de Grupos Carboxílicos Terminais (GCT)

Para a determinação da concentração de grupos carboxílicos terminais (GCT), os *pellets* foram moídos em moinho de facas (Thompson), peneirados (1mm) e secos a 160°C por 4 h em estufa a vácuo (marca Tecnal, modelo EDGCON 5P) e titulados segundo o método de Pohl ⁽⁴⁰⁾. Este método consiste das seguintes etapas:

1) **Purificação dos solventes:** antes de se iniciar a titulação, deve-se purificar os solventes utilizados (álcool benzílico P.A., Aldrich e clorofórmio P.A., Merck). O álcool benzílico foi destilado sob pressão reduzida (ponto de ebulição 204 °C), a fim de se eliminar contaminantes, e traços de ácidos, que podem influenciar na medida. O destilado obtido foi armazenado sob atmosfera inerte, para evitar a formação de ácidos livres. A destilação deve ser realizada preferencialmente um dia antes da medida. O álcool benzílico destilado deve ser usado em até 3 dias, pois após este período a titulação do branco excede o valor limite de 15 µL. O clorofórmio foi seco com cloreto de cálcio, por uma noite. Após este período, foi destilado e também guardado sob atmosfera inerte. O clorofórmio tem uma tolerância maior quanto à formação de ácidos, podendo ser utilizado até uma semana após a sua purificação desde que a titulação em branco de álcool benzílico com clorofórmio não exceda 15 µL.

2) **Preparação da solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH:** preparou-se uma solução 0,1 mol L⁻¹ de NaOH em álcool benzílico (previamente purificado). Pesou-se em um béquer de 100 mL, 0,41 ± 0,05 g de NaOH, adicionou-se 10 mL de metanol, e diluiu-se até 100 mL com álcool benzílico em um balão volumétrico. Padronizou-se esta solução com biftalato de potássio e fenolftaleína como indicador. O método original cita a adição de 0,4 mL de água para uma melhor dissolução do NaOH, entretanto conseguiu-se preparar esta solução sem a adição de água, colocando-se o balão que continha a solução em um banho de ultrasson.

3) **Preparação do indicador:** o indicador vermelho de fenol foi preparado em uma concentração de 0,1 % m em etanol (P.A., Merck).

4) **Titulação:** pesou-se de 0,100 a 0,200g de PET seco a 160 °C por 4 h em estufa a vácuo. Em um béquer de 100 mL, adicionou-se 10mL de álcool benzílico e aqueceu-se até 190 °C. Atingindo-se esta temperatura, adicionou-se o PET e aqueceu-se por 1 minuto e 50s. Colocou-se então, o bequer em um recipiente contendo água a 20-30°C por 10s. Adicionou-se 10mL de clorofórmio e duas gotas de vermelho de fenol. O clorofórmio tem a função de estabilizar a solução, evitando a formação de um gel. Titulou-se a solução, utilizando-se solução padronizada de NaOH 0,1 molL⁻¹ contida em uma microbureta de 2 mL (± 0,005). A titulação foi realizada sob agitação constante, e se encerrou quando uma coloração rosa persistiu por mais de 10s. Uma ótima condição de análise é atingida quando a análise é realizada num período não superior a 3min. Uma titulação em branco (álcool benzílico + clorofórmio) também deve ser realizada, e não deve exceder 15µL de uma solução 0,1 molL⁻¹ de NaOH. O resultado de grupos carboxílicos terminais (GCT) é calculado em equivalente grama/tonelada (eq.g/t), e é obtido através da relação mostrada na Eq. 2.3. Uma correção padrão de 1,6 eq.g/t é subtraída do resultado⁽⁴⁰⁾, devido à degradação que ocorre durante o processo.

$$GCT = \frac{(V_{\text{solução padrão}} - V_{\text{branco}}) \times 10^{-6} \times \text{mol.L}^{-1}_{\text{NaOH}}}{\text{massa de PET (g)}} \quad \text{Eq. 2.3}$$

As medidas foram realizadas em triplicata. A princípio a titulação foi realizada como descrito pelo método original, posteriormente algumas modificações foram realizadas como: a) manter o solvente em atmosfera inerte, b) preparar a solução de NaOH sem água para dissolução e c) controle e diminuição do tempo de análise.

2.2.2.6 Propriedades Ópticas (Índice de amarelecimento)

Foram realizadas medidas de índice de amarelecimento (Macbeth 1500 plus color measurement system) de acordo com a norma ASTM D 1925, utilizando

o iluminante C e 2 graus de abertura. As medidas foram realizadas nos corpos de prova utilizados para ensaios de tração, o PETv foi utilizado como padrão.

2.2.2.7 Determinação gravimétrica de oligômeros

Os oligômeros foram determinados quantitativamente por extração a quente em extrator soxhlet, utilizando clorofórmio (Merck, P. A.) como solvente. Cerca de 17 g de PETv, PETpc e amostras dos cinco ciclos de processamento na forma de *pellets* foram extraídos por 24 h. Após a extração o excesso do solvente foi removido utilizando-se o rotaevaporador. A seguir o extrato obtido foi seco em estufa, pesado e analisado por FTIR (BOMEN MB-series Modelo-B 100) através de pastilha de KBr na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

2.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente, processou-se o PETv em condições empíricas pois o equipamento estava sendo utilizado pela primeira vez para este tipo de material. Para tanto trabalhou-se utilizando o perfil de temperatura B (220, 260, 285, 290 e 295 °C) e a 102 rpm de rotação. Para verificar se as condições de processamento eram muito drásticas realizou-se alguns experimentos variando-se tanto a rotação como o perfil de temperatura. Estas variações foram acompanhadas através de medidas de MFI e GCT.

De modo geral observou-se que o MFI e a GCT aumentaram a medida que se diminuiu a rotação (Figura 2.3). Os valores de MFI e da GCT em função da rotação obtidos para os dois perfis de temperatura foram semelhantes para rotações de 50 e 102 rpm. No entanto, observou-se o comportamento oposto em baixa rotação (24 rpm), indicando que o tempo de residência tem uma influência direta na degradação do polímero. Como a 102 rpm obtivemos os menores valores de MFI, e não se observa variações significativas para os dois perfis utilizados decidimos nos próximos experimentos adotar o perfil de Temperatura B.

Após cada ciclo de processamento os *pellets* obtidos foram caracterizados utilizando as seguintes técnicas: MFI, GCT, DSC, TGA e ensaios de tensão-deformação em corpos de prova injetados. É importante ressaltar que foram realizados apenas cinco ciclos de processamentos. A partir do 5º ciclo tornou-se impossível o transporte do material da alimentação para as outras zonas da extrusora, pois o material “*patinava*”, devido ao alto grau de degradação.

As medidas de MFI são bons indicadores dos efeitos do processamento e, portanto, da história do polímero, no entanto, elas são usadas de modo comparativo.

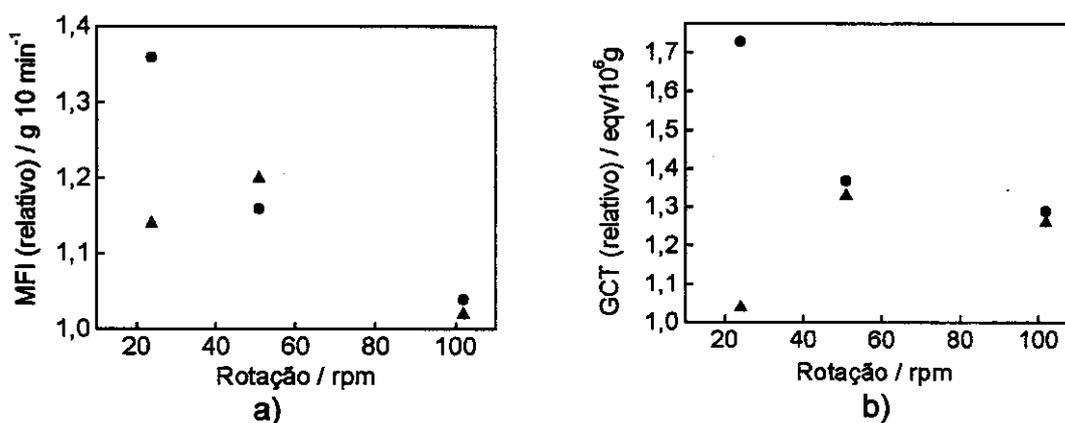


Figura 2.3: Variação relativa do a) MFI e b) GCT em função da rotação em dois perfis de temperatura: (● perfil A (220, 260, 270, 275 e 280 °C) e ▲ perfil B (220, 260, 285, 290 e 295 °C).

As indústrias normalmente fazem medidas de viscosidade intrínseca do PET utilizando solventes tóxicos como tetracloreto e fenol. A medida de MFI não utiliza solventes, e neste caso apresentou um erro máximo em torno de 3,5%. O MFI (Figura 2.4a) aumentou exponencialmente de 23 (PETv) para 80 g 10 min⁻¹ após 5 ciclos de processamentos. Este aumento é devido provavelmente à degradação termo-mecânica do material.

A hidrólise e a degradação termo-oxidativa ocorrem durante o processo de extrusão, e ambos produzem grupos carboxílicos terminais (GCT). A análise de

GCT é um método absoluto para se determinar a massa molar de polímeros obtidos por condensação. Observando a Figura 2.4b pode-se verificar que a GCT apresenta um aumento exponencial em função do número de ciclos de processamentos variando de 36 (PETv) para 100 eqv/10⁶g após 5 ciclos de processamentos. Este comportamento mostra a mesma tendência que as medidas de MFI, que é devido à uma combinação de processos de degradação térmica e hidrólise.

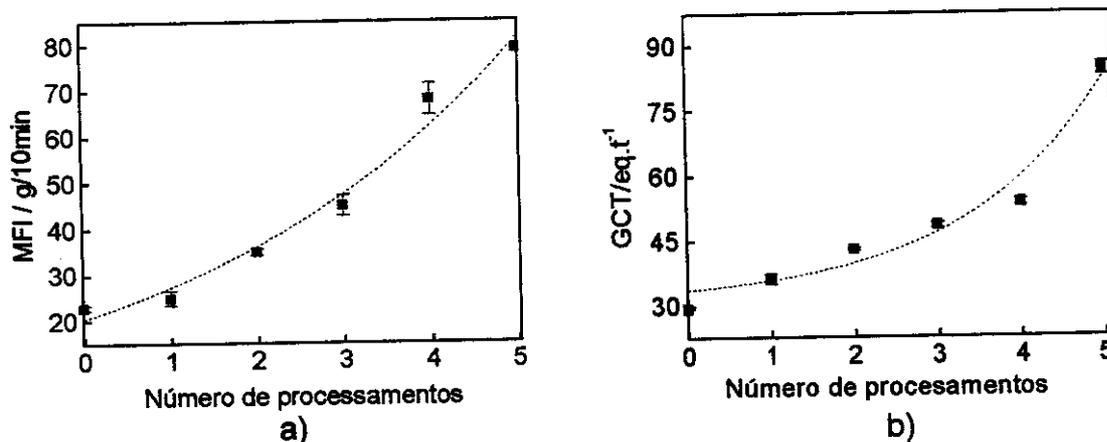


Figura 2.4: Variação de: a) MFI e b) GCT em função do número de ciclos de processamento.

O valores de viscosidade intrínseca obtidos para o PETv e reprocessados estão mostrados na Tabela 2.2. Pode-se observar que o valor da viscosidade intrínseca diminuiu linearmente cerca de 53% comparando o valor do PET virgem até o quinto ciclo de processamento, conseqüentemente a Massa Molar mássica média (M_w) também, pois esta foi calculada a partir da $[\eta]$ de acordo com a relação de Berkowitz ⁽⁴¹⁾, Eq. 2.3

$$M_w = 6,58 \times 10^{-4} [\eta]^{1,54} \quad \text{Eq. 2.3.}$$

A diminuição da Massa Molar já estava implícita, uma vez que os valores de MFI e da concentração de GCT aumentaram, como visto anteriormente.

Tabela 2.2: Viscosidade intrínseca e massa molar (M_w) obtida após os ciclos de processamento.

Ciclos de processamento	Viscosidade intrínseca/dLg ⁻¹	$M_w/g\ mol^{-1} \times 10^3$
0	0,7800 ($\pm 0,0021$)	45
1	0,6910 ($\pm 0,0019$)	37
2	0,6443 ($\pm 0,0044$)	33
3	0,6051 ($\pm 0,0011$)	30
4	0,5289 ($\pm 0,0047$)	25
5	0,4780 ($\pm 0,0006$)	21

A variação das temperaturas de fusão (T_m), de cristalização (T_{cc}) e de transição vítrea (T_g) para o PETv e para o PET processado em função dos ciclos de processamentos são mostradas na Figura 2.5 a. O PETv apresenta T_m , T_{cc} e T_g de 250, 160 e 80 °C, respectivamente. Após cinco ciclos de processamento não foi observado variação significativa no valor da T_m e da T_g . A T_{cc} aumentou 40 °C (de 160 para 200 °C).

Apesar do valor máximo da T_m não variar, pode-se observar na (Figura 2.5b) que ocorre a presença de um ombro no pico de fusão indicando uma variação na distribuição de tamanhos de cristais os quais fundem em temperatura inferior à do material virgem. Isto pode indicar a formação de uma fração com massa molar média mais baixa, ou a ocorrência de recristalização.

A cisão das cadeias causa uma diminuição da viscosidade, como já foi verificado pelos valores de MFI em função dos ciclos de processamento, favorecendo a cristalização do PET em temperaturas maiores.

Avaliou-se também a estabilidade térmica do PET após cada ciclo de processamentos (Figura 2.6). Sob atmosfera de argônio pode-se observar (Figura 2.6a) que todas as amostras de PET (virgem e reprocessadas) apresentam um processo predominante de perda de massa cuja temperatura inicial está em torno de 365 °C e provavelmente está relacionada com a quebra da cadeia principal.

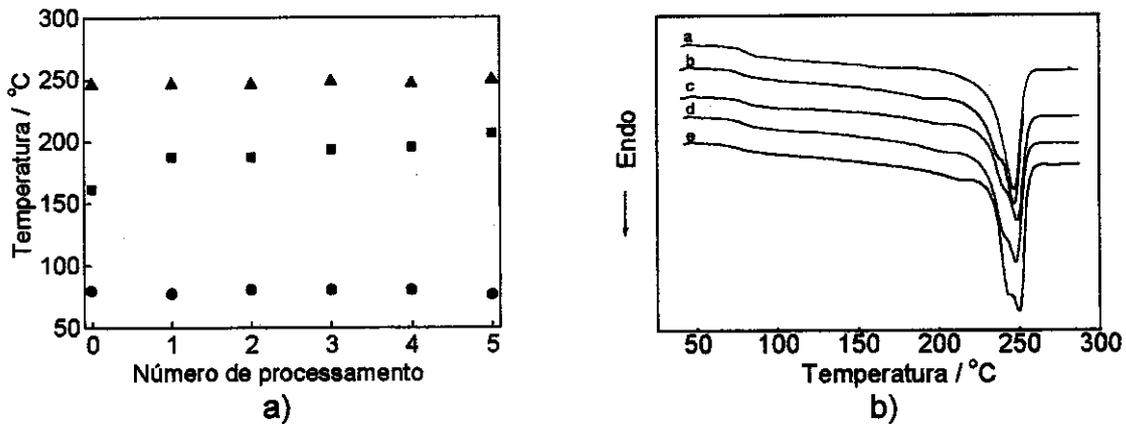


Figura 2.5 a) Variação da T_m (▲), T_{cc} (■) e T_g (●) em função do número de ciclos de processamento e b) Curvas de DSC do PET do primeiro ao quinto ciclo de processamento respectivamente (a - e).

Sob atmosfera de oxigênio (Figura 2.6b) pode-se verificar uma diminuição da temperatura inicial de perda de massa para cerca de 315°C, e o aparecimento de um segundo processo de perda de massa em torno de 500°C.

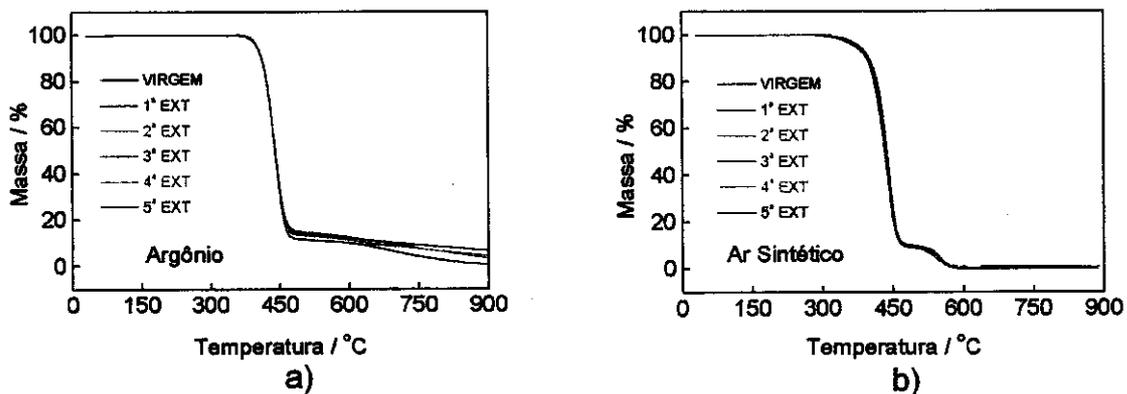


Figura 2.6. Curvas de TGA do PETv e reprocessado em atmosfera de a) argônio e b) ar sintético.

No entanto, observa-se que não ocorrem variações nas curvas termogravimétricas após os ciclos de processamento, portanto, a análise

termogravimétrica não é uma técnica sensível para diagnosticar o grau de degradação do PET, pois como visto anteriormente ocorre uma diminuição de cerca de 53% da Massa Molar do PET em função dos ciclos.

As propriedades mecânicas dos corpos de prova injetados com PETv e com o material reprocessado estão apresentados na Tabela 2.3. A tensão de tração na ruptura (σ_R) e a deformação de tração na ruptura (ϵ_R) são drasticamente afetadas pelo número de ciclos de processamento. O valor de σ_R para o PETv é de 25 MPa e mantém-se constante até o segundo ciclo de processamento, depois este valor aumenta assintoticamente para 55 MPa (Figuras 2.7 e 2.8).

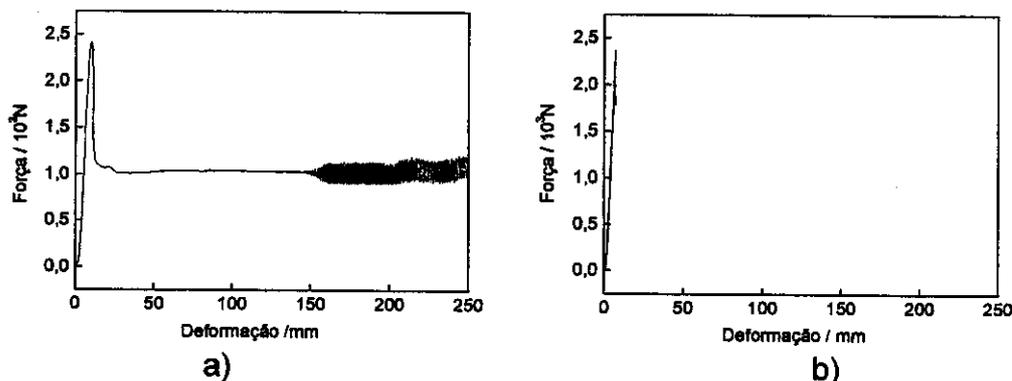


Figura 2.7. Curvas de força em função da deformação para: a) PETv e b) PET reprocessado 3 vezes.

Após o terceiro ciclo de processamento ocorre uma redução na ϵ_R diminuindo de $112(\pm 23)$ % para $6,0(\pm 0,3)$ % (Tabela 2.3). Estas mudanças são devidas provavelmente a variações do grau de cristalinidade. Este comportamento já foi reportado na literatura. ^(21, 22)

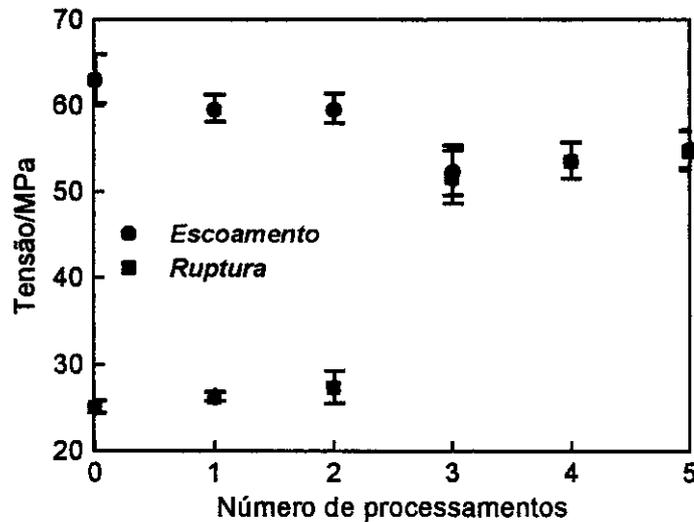


Figura 2.8: Tensão de tração no escoamento (σ_e) e na ruptura (σ_R) para o PETv e reprocessado.

O grau de cristalinidade (X_c) aumenta em função do número de ciclos de processamento, variando de 24 (PETv) para 38 % até o terceiro ciclo e depois permanece constante. Assim, a partir do terceiro ciclo de processamento o material torna-se duro e quebradiço (Tabela 2.3) devido aos processos de degradação termo-oxidativo e hidrólise das cadeias.

O PETv é transparente e o material reprocessado apresenta um aumento gradativo de amarelecimento, observado visualmente, após cada ciclo de processamento. Isto ocorre devido à presença de grupos cromóforos que são difíceis de serem isolados devido à baixa concentração presente. Trabalhos contraditórios tem sido publicados à respeito da composição destes cromóforos.^(42, 43) Acredita-se que estes sejam moléculas alifáticas altamente insaturadas com massa molar de 300 a 1000 g mol⁻¹⁽²³⁾. Duas possibilidades são discutidas na literatura: 1) Goodings⁽⁴²⁾ supõe a formação de polienoaldeído a partir de acetaldeído, 2) Zimmermann⁽⁴³⁾ tem mostrado que moléculas insaturadas são formadas a partir de ésteres polivinílicos. Posteriormente, Buxbaum⁽⁴⁴⁾ mostrou que ambas reações contribuem para formação de cor e as condições de polimerização determinarão que seqüência predominará.

Tabela 2.3: Grau de cristalinidade (X_c), Tensão de tração na ruptura (σ_R), Deformação de tração na ruptura (ϵ_R) e Tensão de tração no escoamento (σ_e) para o PETv e para o material processado.

Ciclos de Processamento	Propriedades			
	X_c / %	σ_R / Mpa	ϵ_R / %	σ_e / MPa
0	24	25,0 (\pm 0,7)	112 (\pm 23)	63,0 (\pm 2,9)
1	27	26,0 (\pm 0,6)	167 (\pm 42)	60,0 (\pm 1,6)
2	35	27,0 (\pm 1,9)	140 (\pm 45)	60,0 (\pm 1,7)
3	38	52,0 (\pm 3,1)	6,0 (\pm 0,7)	52,0 (\pm 2,9)
4	38	54,0 (\pm 2,1)	6,0 (\pm 0,2)	54,0 (\pm 2,0)
5	38	55,0 (\pm 2,3)	6,0 (\pm 0,3)	55,0 (\pm 2,2)

Foram realizadas medidas de índice de amarelecimento para quantificar a variação de cor das amostras em função do número de ciclos de processamento. Os resultados estão apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Valores de Luminância (L), a, b e índice de amarelecimento (I.A.) para as amostras de PET em função dos ciclos de processamento.

Ciclos de processamentos	L	a	b	I.A.
0	80,43	-0,05	3,79	8,63
1	77,55	0,02	5,93	13,63
2	76,25	-0,23	7,39	16,73
3	71,53	-0,06	11,64	27,04
4	61,59	0,92	20,04	48,27
5	64,06	1,38	20,78	51,58

Ocorre um aumento no índice de amarelecimento de cerca de seis vezes e uma redução de 20% no valor da luminância, que está relacionada ao brilho e transparência do material (Figura 2.10). Luminância equivalente a 100 significa que é um material que se comporta como um perfeito transmissor de luz, quanto mais branca a amostra mais próxima deste valor. As variáveis a e b são chamadas de coordenadas opostas e definem o “amarelecimento” quando o b é positivo, o “azulamento” quando o b é negativo, “avermelhamento” quando o a é positivo e “esverdeamento” quando o a é negativo.

A opacidade do PET nos últimos ciclos provavelmente é devida às cisões das cadeias favorecendo o empacotamento das mesmas e conseqüentemente aumentando o grau de cristalinidade e o tamanho dos cristais, confirmado pela determinação do grau de cristalinidade.

A fração de oligômeros contida no PET reprocessado foi determinada gravimetricamente. A presença destes em algumas aplicações específicas é indesejável. Por exemplo, em artefatos confeccionados com PET, os quais tem contato com soluções que possam extrair estes oligômeros, acarretando um aumento de sua concentração na solução. A presença destes poderia influenciar no desempenho do artefato.

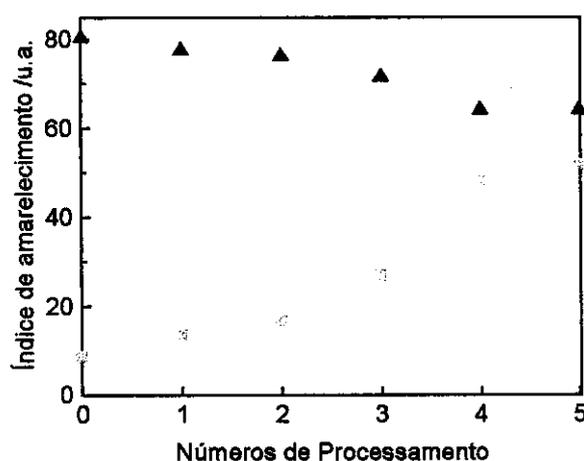


Figura 2.10: Valores de Índice de amarelecimento (▲) e Luminância (■) em função do número de ciclos de processamento.

Observou-se um aumento na concentração de oligômeros em função dos ciclos de processamentos. Ocorreu um aumento da concentração de oligômeros no material reprocessado de cerca de dez vezes em relação ao PETv (Figura 2.11).

Os espectros de FTIR dos oligômeros extraídos (Figura 2.12, Tabela 2.5) do PET virgem e reprocessado são similares indicando que não há variações de estrutura decorrente da mudança de grupos funcionais, pelo menos, não detectáveis por infravermelho. No entanto, observou-se visualmente que o extrato torna-se amarelado com o aumento do número de ciclos de processamento. Com certeza existe uma mistura de oligômeros lineares e cíclicos que depois de separados poderiam ser detectados, por HPLC, cromatografia de permeação em gel (GPC), espectrometria de massas, de ^1H ^{13}C RMN. ⁽⁴⁵⁻⁴⁹⁾ Outra técnica que seria indicada para verificar este amarelecimento seria a espectroscopia Raman. No entanto, o objetivo desta determinação foi apenas quantitativa para investigar a possibilidade de novas aplicações para o material reciclado, nas quais os oligômeros influenciem.

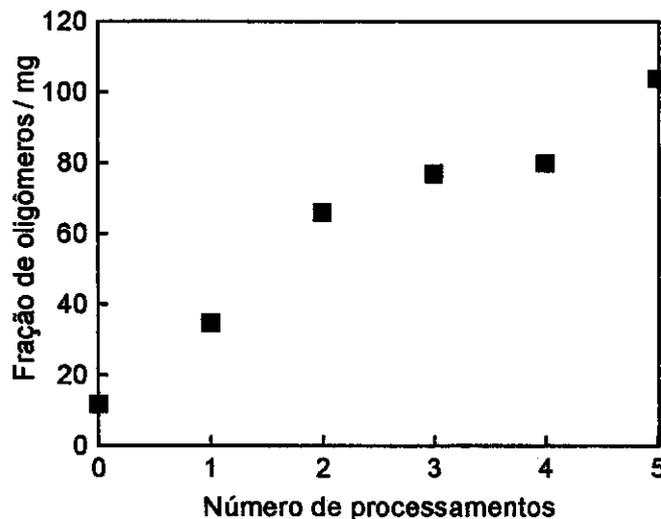


Figura 2.11: Fração de oligômeros obtida após extração, em função do número de ciclos de processamento do PET.

Os valores dos principais modos vibracionais dos espectros de FTIR do PETv e reprocessado estão mostrados a seguir (Tabela 2.5).

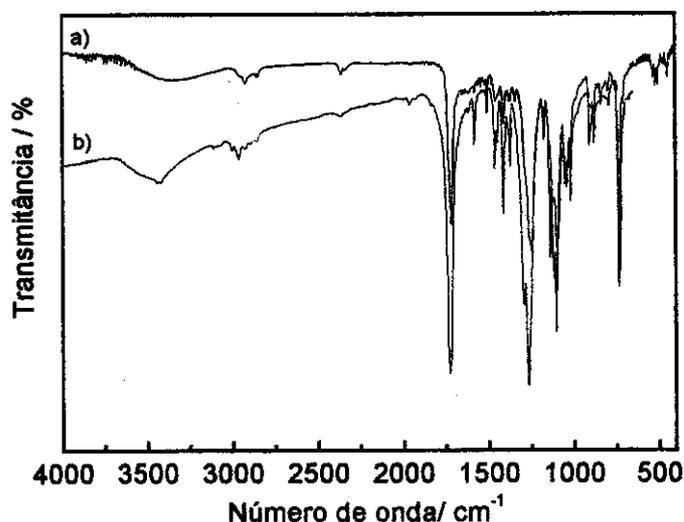


Figura 2.12: Espectro de FTIR: a) da fração do oligômero extraído do PET reprocessado 5 vezes e b) do PETv.

Pode-se observar que os oligômeros apresentam grupos funcionais semelhantes ao do polímero.

Tabela 2.5: Principais modos vibracionais dos oligômeros extraídos do PETv e reprocessado.

Tipo de Vibração	Frequência (cm ⁻¹)
ν aromático (substituição orto/para)	728
ν C-O (álcoois e éster)	1097 – 1457
ν C=O (éster)	1726
δ CH ₂	1368 – 1455
ν CH	2851 – 2959, 2918
ν OCH ₂	874

2.4 CONCLUSÕES

O PET sofre alterações significativas em suas propriedades após ser submetido a vários ciclos de processamento. Estas alterações são mais drásticas a partir do segundo ciclo de processamento e são facilmente detectadas através de medidas químicas, mecânicas, ópticas. A degradação do PET torna o material duro, quebradiço e amarelado.

Observou-se um aumento exponencial da concentração dos grupos carboxílicos terminais que variou de 36 (PETv) para 100 eqv/10⁶g para o material depois de 5 ciclos de processamentos. O índice de fluidez também apresentou o mesmo comportamento, ou seja, um aumento exponencial variando de 23 para 80 g 10 min⁻¹. Conseqüentemente, ocorreu uma diminuição de cerca de 53 % da massa molar em massa média (M_w). Apesar destas variações, a estabilidade térmica não é afetada, portanto a análise termogravimétrica não é um bom indicativo do grau de degradação do PET.

Com relação às propriedades mecânicas observou-se que tanto a tensão como a deformação de tração na ruptura são drasticamente afetadas principalmente após o segundo ciclo de processamento. Após o terceiro ciclo de processamento ocorre uma redução na deformação de tração na ruptura de 112 (\pm 23) % para 6,0 (\pm 0,3) %.

O grau de cristalinidade aumentou de 24 para 38% por isso o material tornou-se quebradiço. Ocorreu um aumento do índice de amarelecimento de cerca de seis vezes e uma redução de 20% no valor da luminância.

Estas características afetam diretamente seu uso prático: um material muito amarelado e opaco, por exemplo, é indesejável para utilização em embalagens, mesmo que suas propriedades reológicas permitam o seu processamento.

capítulo 3

Cinética de cristalização

3.1	INTRODUÇÃO.....	48
3.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	52
3.2.1	Preparação das amostras.....	52
3.2.2	Medidas de DSC.....	53
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	54
3.3.1	Tratamento de Avrami.....	54
3.3.2	Tratamento de Ozawa.....	59
2.4.	CONCLUSÕES.....	64

3.1 INTRODUÇÃO

Através da análise das propriedades térmicas do PET em função do número de ciclos de processamento, observou-se que ocorrem apenas variações nas temperaturas de cristalização, elas aumentam cerca de 40 °C em função dos ciclos. E estas variações estão relacionadas, provavelmente, com mudanças no comportamento de cristalização do material. Para verificar esta hipótese avaliou-se a cinética de cristalização do PET em função do número de ciclos de processamento.

As propriedades finais de polímeros semicristalinos dependem muito do grau de cristalinidade. O estudo da cinética de cristalização tem uma considerável importância prática. Os tratamentos da cinética de cristalização podem ser usados para elucidar o mecanismo de nucleação e o crescimento dos cristais poliméricos.⁽⁵⁰⁾ O PET é um polímero que apresenta uma baixa razão de cristalização e baixo grau de cristalinidade, comparado à outros polímeros como o polipropileno (PP) e o polietileno (PE). Foi reportado que o crescimento radial máximo do cristal de PET é de dez micrômetros por minuto, sendo esta taxa muito lenta quando comparada a do PE que é de 5000 micrômetros por minuto, por exemplo.^(51, 52) Por outro lado, esta baixa taxa de cristalização e a lenta nucleação apresenta vantagens na manufatura de materiais transparente.⁽⁵¹⁾ A cinética de cristalização do PET virgem sintetizado em reator depende primeiramente da temperatura, massa molar, resíduo de catalisador e da presença de dietileno glicol formado durante a síntese industrial.

Para produzir polímeros com alto grau de cristalinidade e excelente estrutura esferulítica, concomitantemente com a melhora nas propriedades mecânicas e aumento na taxa de cristalização, sais inorgânicos ou substâncias orgânicas conhecidas como agentes nucleantes são adicionados em pequenas concentrações (<1 % em massa). Isto resulta num aumento da densidade dos núcleos e diminuição do tempo de ciclo de injeção proporcionando vantagens econômicas. ⁽⁵¹⁾

Várias teorias são utilizadas para explicar a cinética de cristalização. Por exemplo, Avrami ⁽⁵³⁻⁵⁵⁾ derivou uma equação para cinética de cristalização isotérmica em termos da dependência do tempo de cristalização e da fração em volume do material cristalizado. As medidas de cristalização isotérmica são normalmente usadas para estudar o comportamento de cristalização de materiais, desde que a análise teórica destes seja simples. A equação de Avrami (Eq. 3.1) é utilizada para descrever a cinética de cristalização isotérmica na qual o $X(T)$ é a fração cristalina, n é o expoente de Avrami, k é a constante de velocidade de crescimento.

$$1 - X(T) = \exp(-kt^n) \quad \text{Eq.3.1.}$$

O valor de n se relaciona com o mecanismo de nucleação e crescimento e k é função da taxa de nucleação e crescimento. A fração cristalina é definida como função do tempo de cristalização como mostrado na Eq. 3.2, onde dH_c/dt é a taxa de evolução de calor e t_0 e t_∞ representam o tempo inicial e final de cristalização.

$$X(T) = \frac{\int_{t_0}^t (dH_c/dt)dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} (dH_c/dt)dt} \quad \text{Eq. 3.2.}$$

A análise de Avrami pode ser estendida para cristalização dinâmica. Existem trabalhos na literatura ⁽⁵⁰⁻⁶⁰⁾ que determinam o expoente de Avrami, para vários polímeros convencionais e de interesse tecnológico através da investigação

da cinética de cristalização dinâmica. A Eq. 3.2 pode ser re-escrita (Eq. 3.3), onde T é a temperatura de cristalização, T_0 e T_∞ representam as temperaturas inicial e final de cristalização.

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c / dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT} \quad \text{Eq.3.3}$$

A temperaturas de cristalização (T e T_0) na Eq. 3.3 podem ser convertidas para tempo de cristalização (t e t_0). A relação entre t e T pode ser expressa como mostrado na Eq. 3.4; onde S é a taxa de resfriamento empregada na cinética de cristalização não-isotérmica.

$$t = \frac{T_0 - T}{S} \quad \text{Eq.3.4.}$$

Os parâmetros de Avrami (n e k) podem ser estimados através da inclinação da reta obtida a partir do gráfico de $\log[-\ln(1-X(T))]$ em função do $\log t$ (Eq. 3.5).

$$\log[-\ln(1-X(T))] = \log k + n \log t \quad \text{Eq. 3.5.}$$

A taxa de cristalização não-isotérmica depende da taxa de resfriamento, conseqüentemente, a constante da taxa de cristalização, k , pode ser correlacionada adequadamente. Assumindo uma taxa de resfriamento constante, é possível obter a constante de velocidade de cristalização final corrigida, k' , de acordo com a Eq. 3.6.

$$\log k' = \frac{\log k}{S} \quad \text{Eq. 3.6.}$$

Além disso, o meio tempo de cristalização, $t_{1/2}$, que é definido como o tempo necessário para que ocorra 50% da cristalização, pode ser determinado a partir de k' como é mostrado na Eq. 3.7.

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{k'}\right)^{1/n} \quad \text{Eq. 3.7.}$$

Ozawa ^(61,62) estendeu a teoria de Avrami para cristalização isotérmica aplicando-a em condições não-isotérmicas. No modelo proposto assume-se que a cristalização ocorre a uma velocidade de resfriamento constante partindo-se do estado fundido e a variável tempo utilizada na teoria de Avrami é substituída pela taxa de resfriamento. A fração cristalina, $X(T)$, é descrita como função da taxa de resfriamento, S , onde $K(T)$ é um parâmetro que é função da velocidade de cristalização no resfriamento na temperatura T e m é o expoente de Ozawa (Eq. 3.8)

$$1 - X(T) = \exp\left(\frac{-K(T)}{S^m}\right) \quad \text{Eq. 3.8}$$

O expoente de Ozawa é similar ao de Avrami, o qual depende do mecanismo de nucleação e crescimento. A Eq 3.8 pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\log[-\ln(1 - X(T))] = \log K(T) - m \log S \quad \text{Eq. 3.9}$$

O modelo é válido quando se obtém retas a partir do gráfico de $\log[-\ln(1 - X(T))]$ em função do $\log S$ em diferentes temperaturas. Os parâmetros m e K podem ser obtidos da inclinação e da interseção das retas com os eixos das ordenadas, respectivamente.

É importante ressaltar que o modelo de Avrami apresenta limitações as quais estão relacionadas à determinação da morfologia. Como este modelo se baseia em medidas feitas em diferentes taxas de resfriamento é difícil determinar a morfologia pois esta varia em função deste parâmetro.

3.2 PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 Preparação das amostras

Foram realizados cinco ciclos de processamento com PETv similar ao item 2.2.1, com as seguintes alterações no processamento: 1) utilização de rosca com duplo filete, tipo Davis Standard Barrier Screw ⁽⁶³⁾ (Figura 3.1), 2) fechamento da degasagem, 3) alteração do perfil de temperatura nas cinco zonas de aquecimento para 220, 260, 275, 280 e 280°C. Como a próxima etapa do trabalho foi avaliar o comportamento de misturas de PETv com estabilizante e PET pós-consumo, mudou-se o perfil da rosca para melhorar a homogeneidade do material obtido. As alterações 2) e 3) foram realizadas para evitar um aumento do grau de degradação do material.

É importante ressaltar que este perfil com um misturador na ponta é adequado para processar as misturas apenas com PET de diferentes graus de degradação, ou com aditivos. A presença deste misturador para processamentos de misturas do PET com outros polímeros que tenham índice de fluidez muito menor que a dele, poderia aumentar a degradação por cisalhamento

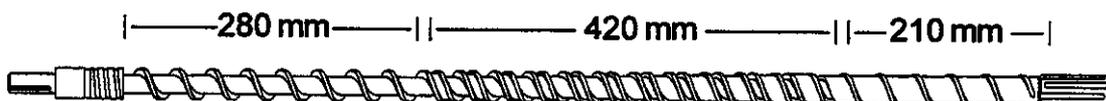


Figura 3.1: Reprodução da mono-rosca duplo filete tipo Davis Standard Barrier Screw.⁽⁶³⁾

Depois de cada ciclo de processamento foi retirada uma amostra que foi moída em moinho de facas (Thompson) até obtenção de granulometria de 1 mm. Posteriormente as amostras foram secas por 4 h a 160°C em estufa á vácuo (marca Tecnal modelo EDGCON 5P) para a realização de medidas de DSC.

3.2.2 Medidas de DSC

Foram realizadas medidas de DSC (TA Instruments 2100) para acompanhamento da cinética de cristalização através do método não-isotérmico. Utilizou-se cerca de 10 mg de amostra de PET moído (100 μm) e faixa de temperatura de 30 a 300 $^{\circ}\text{C}$. O material foi aquecido rapidamente até 300 $^{\circ}\text{C}$ (acima da temperatura de fusão) e foi mantido nesta temperatura por 5 min para eliminar a história térmica. Após foi resfriado e aquecido a 6, 8, 10, 12, 14 e 16 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob fluxo de argônio a 100 mL min^{-1} . A Figura 3.2 mostra o perfil das medidas de DSC obtidas para cada ciclo de processamento, onde foi variada a taxa de aquecimento/resfriamento de 6 até 16 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Os dados foram utilizados para se determinar os parâmetros de Avrami, Ozawa e a energia de ativação envolvida de acordo com a relação de Kissinger ⁽⁶⁴⁾.

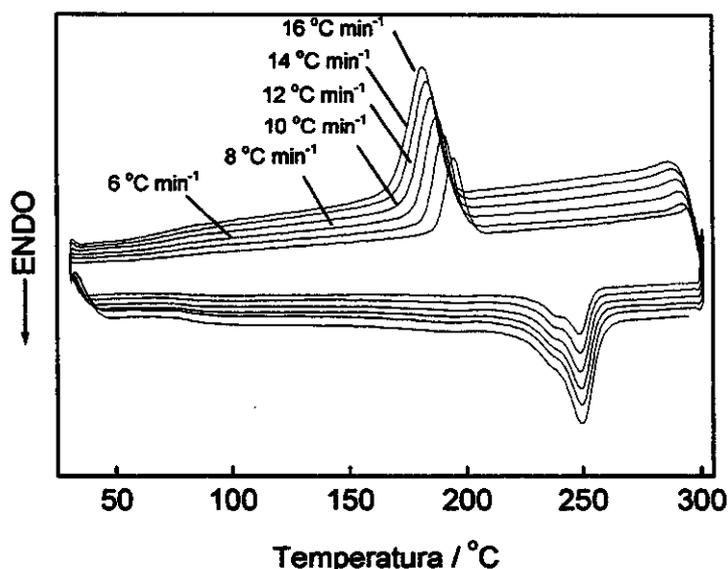


Figura 3.2: Curvas de DSC para o PET após 5 ciclos de processamento com taxas de aquecimento/resfriamento de 6, 8, 10, 12, 14 e 16 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ (fluxo de argônio).

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Tratamento de Avrami

O comportamento de cristalização não-isotérmico do PET reprocessado foi avaliado no estado fundido através das medidas de DSC, utilizando-se taxas de aquecimento/resfriamento entre 6 a 16 °C min⁻¹, pois em taxas maiores ocorre a cristalização no aquecimento, causando um erro nos cálculos que foram baseados na cristalização ocorrida no resfriamento. As curvas de DSC da cristalização exotérmica ocorrida no resfriamento obtidas destes materiais são típicas. Pode-se observar uma dependência da temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) em função da taxa de resfriamento. A T_{cc} é deslocada para valores menores à medida que se aumenta a taxa de resfriamento (Figura 3.3., Tabela 3.1) este comportamento é similar para todos os materiais reprocessados.

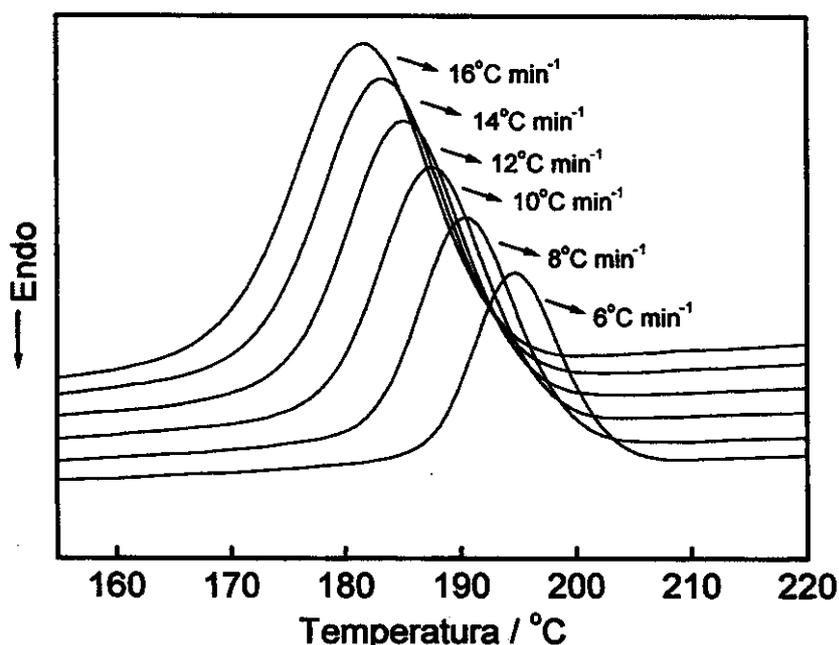


Figura 3.3: Curvas da cristalização não-isotérmica do PET reprocessado 5 vezes com taxas de resfriamento variando de 6 a 16 °C min⁻¹.

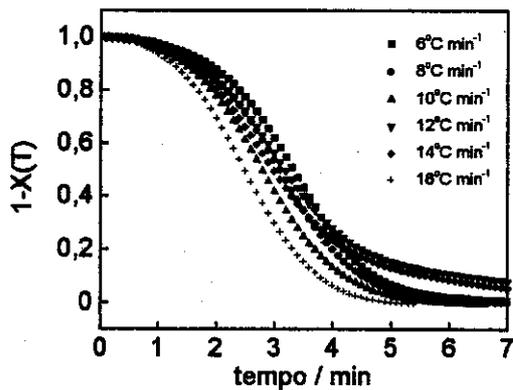
A cinética de cristalização não isotérmica relaciona a fração do material cristalizado com o tempo de cristalização. Calcula-se então a fração amorfa e a relacionamos com o tempo de cristalização (Figura 3.4).

Tabela 3.1: Valores de temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) e calor de cristalização (ΔH_c) obtidos para o PET reprocessado nas várias taxas de resfriamento utilizadas.

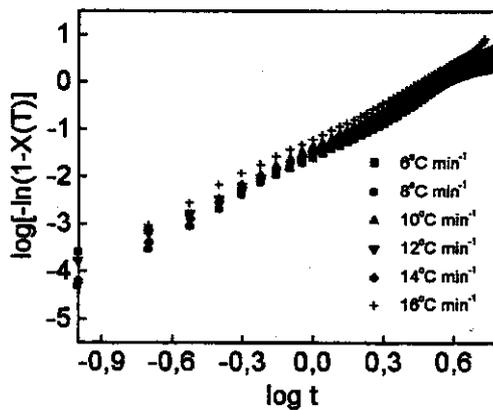
Taxa (°C min ⁻¹)	1º Ciclo		2º Ciclo		3º Ciclo		4º Ciclo		5º Ciclo	
	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)	T_{cc} (°C)	ΔH_c (J/g)
6	182	59	195	61	198	68	201	67	202	69
8	179	59	190	64	195	69	198	69	199	71
10	169	57	187	66	193	67	196	69	197	69
12	163	54	185	62	191	67	194	69	194	68
14	160	49	183	62	188	65	192	69	192	66
16	157	45	182	62	188	65	190	68	190	65

Os valores da fração amorfa, $1-X(T)$ são determinados para cada taxa de resfriamento utilizada. Quando o $\log[-\ln(1-X(T))]$ é graficado em função de $\log t$, observa-se uma variação linear e dois estágios com inclinações diferentes, conseqüentemente apresentando comportamento de duplo regime. Comportamento similar é observado para as medidas realizadas nas outras taxas de resfriamento (8, 10, 12, 14, 16° C).

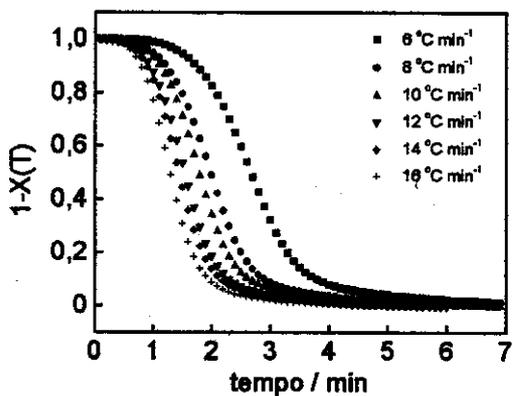
A inclinação do primeiro regime é relativamente maior que o segundo, independentemente da taxa de resfriamento. O segundo regime observado pode ser devido a cristalização secundária que é causada pela colisão dos esferulitos ocorrido no estágio final de cristalização. Normalmente, o segundo estágio de cristalização está relacionado com a perfeição do cristal. Por outro lado, o primeiro regime está relacionado com a nucleação e o crescimento chamado de cristalização primária. A análise de Avrami é válida apenas para o primeiro regime.



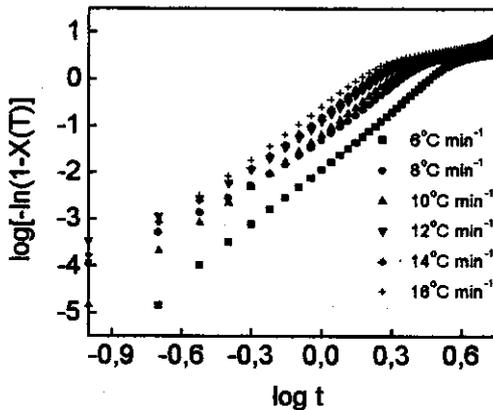
a)



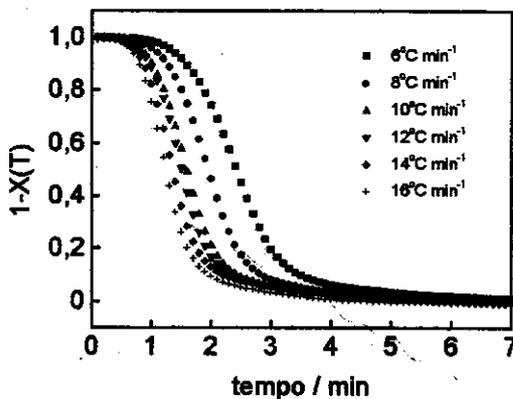
b)



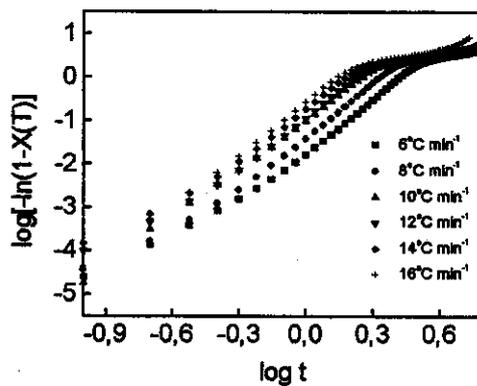
c)



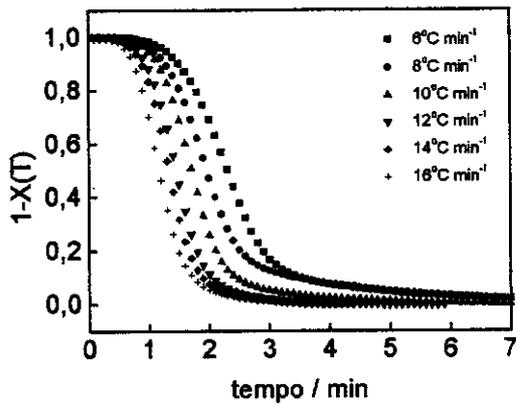
d)



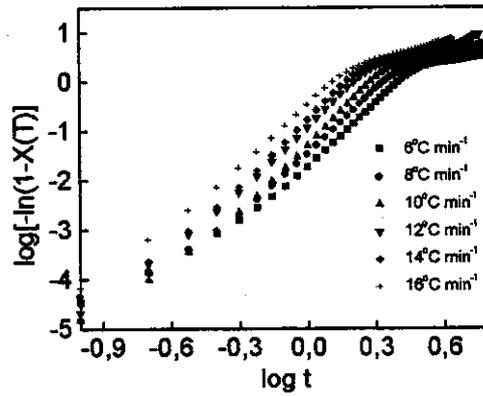
e)



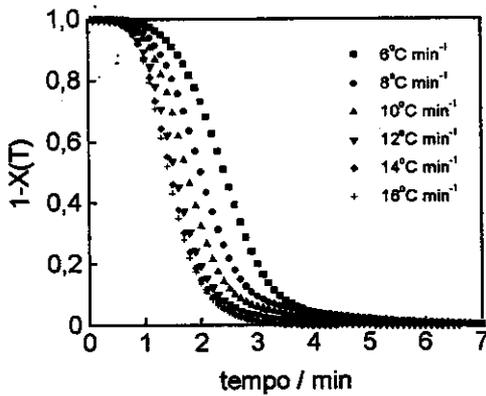
f)



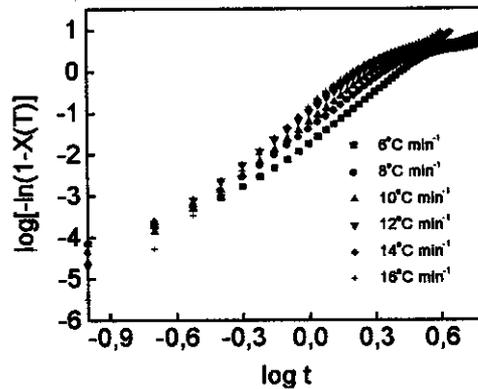
g)



h)



i)



j)

Figura 3.4: Gráficos referentes ao tratamento de Avrami: a e b) primeiro, c e d) segundo, e e f) terceiro, g e h) quarto e i e j) quinto ciclo de processamento respectivamente.

Para cada taxa de resfriamento os valores dos parâmetros de Avrami (n , k' e $t_{1/2}$) foram estimados da inclinação e interceptação da curva obtida a partir de $\log[-\ln(1-X(T))]$ versus $\log t$. Os resultados estão apresentados na Tabela 3.2. Para todos os materiais reprocessados observou-se que o expoente de Avrami, n , depende da taxa de resfriamento. Para o primeiro ciclo de processamento o valor estimado de n variou de 2,3 a 2,7 (Tabela 3.2) os quais são comparáveis aos obtidos por Jeziorny⁽⁶⁵⁾ que obteve valores de $n = 2,35$ a 2,65 para taxas de

resfriamento variando de 8,5 a 17 °C min⁻¹. Estes valores são característicos de nucleação heterogênea seguida de crescimento esferulítico tridimensional. Para o segundo e terceiro ciclos o valor médio aumenta para cerca de 3,6-3,7, enquanto que para o quarto e quinto ciclos o valor médio é cerca de 4,0. Pode-se observar de modo geral que o expoente de Avrami tem uma tendência a aumentar em função dos ciclos de processamentos. Os valores fracionados de n são, provavelmente, devido a formação simultânea de unidades com crescimento semelhante, porém, a partir de núcleos esporádicos e/ou instantâneos ⁽⁵⁷⁾.

Tabela 3.2: Parâmetros de Avrami para o PET reprocessado do primeiro ao quinto ciclo.

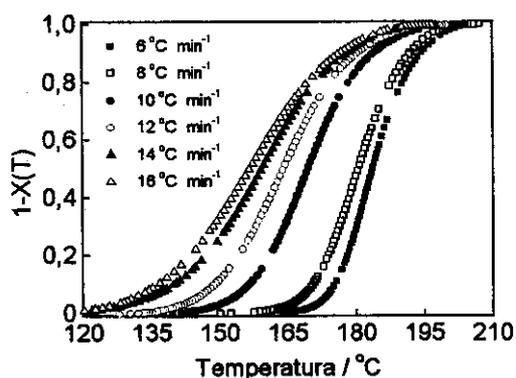
Ciclos	Parâmetros	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)					
		6	8	10	12	14	16
1º	n	2,4	2,7	2,7	2,3	2,7	2,5
	K	0,55	0,64	0,73	0,75	0,79	0,84
	$t_{1/2}$	1,09	1,03	0,98	0,97	0,95	0,93
2º	n	4,0	3,4	3,8	3,5	3,4	3,6
	K	0,48	0,70	0,75	0,85	0,88	0,92
	$t_{1/2}$	1,09	0,99	0,98	0,94	0,93	0,92
3º	n	3,8	3,7	3,7	3,7	3,7	3,8
	K	0,52	0,68	0,80	0,84	0,89	0,92
	$t_{1/2}$	1,08	1,00	0,96	0,950	0,935	0,93
4º	n	4,2	4,2	4,3	4,3	4,1	3,7
	K	0,52	0,66	0,74	0,84	0,87	0,92
	$t_{1/2}$	1,07	1,01	0,98	0,95	0,94	0,93
5º	n	3,9	3,9	4,0	3,8	4,0	4,7
	K	0,52	0,68	0,75	0,82	0,84	0,88
	$t_{1/2}$	1,10	1,00	0,98	0,96	0,95	0,95

A constante de velocidade de cristalização, k' , é dependente da taxa de resfriamento, para todos os ciclos. Os valores de k' do primeiro ao quinto ciclo de processamento para taxa de resfriamento de 6 °C min⁻¹ apresentam um valor

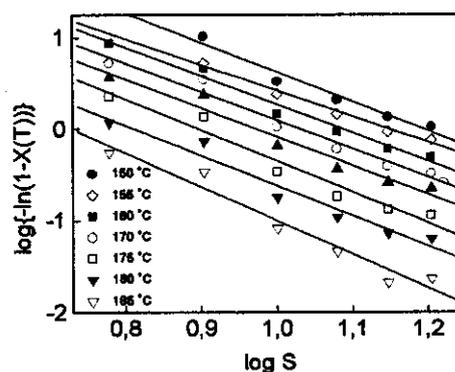
médio de 0,518, e este valor aumenta para cerca de 0,897 para $16^{\circ}\text{C min}^{-1}$. No entanto, o $t_{1/2}$ diminui com o aumento da taxa de resfriamento, variando de 1,07 para 0,93 para taxa de resfriamento de 6 e $16^{\circ}\text{C min}^{-1}$, respectivamente. Portanto, k' e $t_{1/2}$ apresentam tendência contrária em função dos ciclos de processamento.

3.3.2 Tratamento de Ozawa

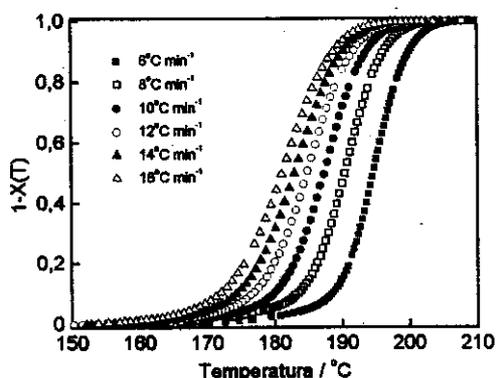
Este tratamento envolve o cálculo da fração do material cristalizado, da medida das áreas parciais das exotermas obtidas no resfriamento do polímero, na faixa de temperatura que ocorre a cristalização. A fração amorfa calculada é analisada em função da temperatura para as diferentes velocidades de resfriamento.



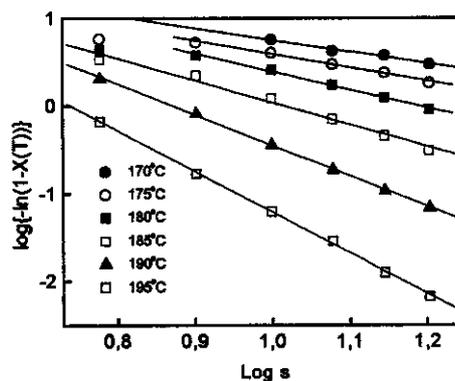
a)



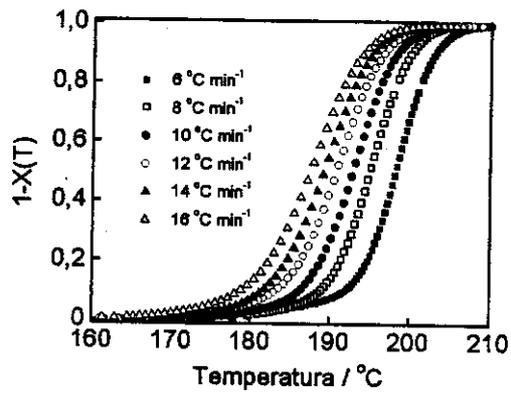
b)



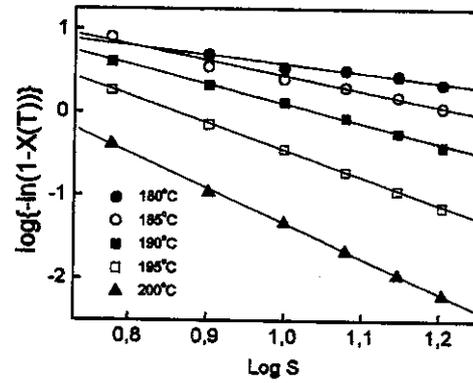
c)



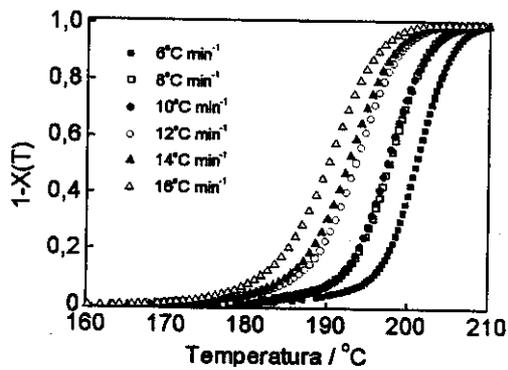
d)



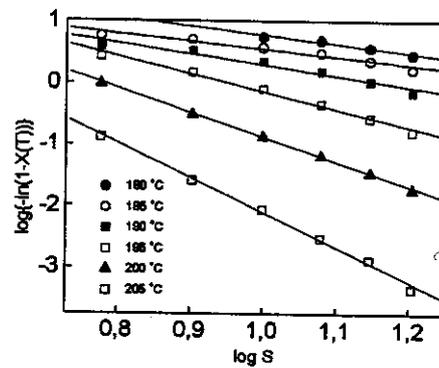
e)



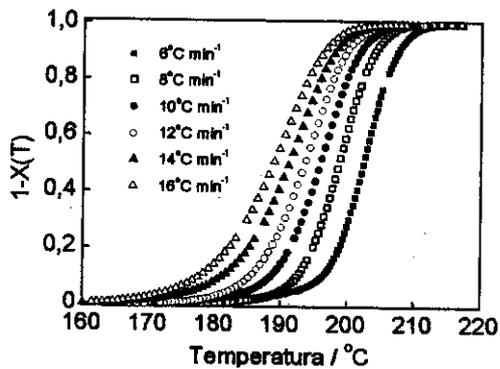
f)



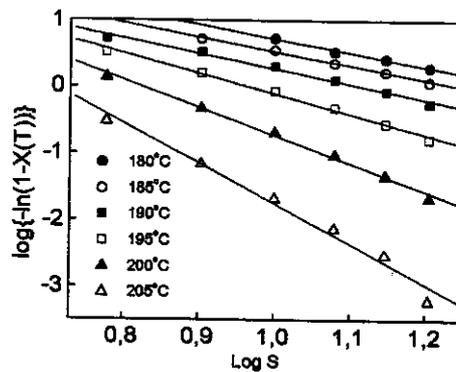
g)



h)



i)



j)

Figura 3.5: Gráficos referentes ao tratamento de Ozawa: a e b) primeiro, c e d) segundo, e e f) terceiro, g e h) quarto e i e j) quinto ciclo de processamento, respectivamente.

Quanto maior a taxa de resfriamento, a faixa de temperatura em que a cristalização ocorre é deslocada para valores menores (Figura 3.5).

A cristalização é controlada pela nucleação, ou seja em baixas velocidades de resfriamento há tempo suficiente para que os núcleos sejam ativados.

Foi observado que o expoente de Ozawa, m , para o primeiro ciclo de processamento diminui em função da temperatura e para os outros ciclos de processamento ocorre o comportamento oposto.

Tabela 3.3: Parâmetros de Ozawa (m e $\log K$) para o PET reprocessado.

Temp./°C	1º ciclo		2º ciclo		3º ciclo		4º ciclo		5º ciclo	
	m	Log K								
165	3,0	3,10	-	-	-	-	-	-	-	-
170	3,1	3,14	2,1	1,33	-	-	-	-	-	-
175	3,0	3,37	2,1	1,53	-	-	-	-	-	-
180	2,7	3,28	2,4	2,05	-	-	-	-	-	-
185	2,7	3,66	2,5	2,50	2,3	1,87	1,8	1,23	2,7	2,11
190	-	-	3,0	3,49	2,5	2,37	2,0	1,74	2,6	2,27
195	-	-	3,5	4,66	2,8	3,28	2,5	2,84	2,9	3,02
200	-	-	-	-	2,9	4,21	3,1	3,97	3,4	4,17

As mudanças na inclinação das retas indicam que m não é constante com a temperatura durante a cristalização primária (Figura 3.5). De modo geral os valores de m flutuam entre 1,8 e 3,5 para temperaturas entre 165 e 200°C (Tabela 3.3). Se considerarmos um valor médio de m para os ciclos de processamento podemos verificar que estes valores não apresentam uma tendência em função do número de ciclos de processamento. Para o primeiro e o segundo ciclo é constante ($m = 2,9$ e $3,1$), depois diminui no terceiro e quarto ciclo ($m = 2,6$ e $2,3$) e finalmente aumenta para $m = 2,9$ no quinto ciclo. Ozawa^(61,62) obteve valores de $m = 3,4 - 3,6$ para o PET homopolímero cristalizado com taxa de resfriamento entre 1,0 a 4,0 K min⁻¹ e sugeriu que na cristalização não-isotérmica do PET

homopolímero ocorre nucleação homogênea e crescimento esferulítico tridimensional. Por outro lado, Jabarin ⁽⁶⁶⁾ obteve valores de $m = 2,5$ a $2,8$ para cristalização não isotérmica com taxa de resfriamento entre 5 e 20 K min^{-1} concluindo que ocorre nucleação heterogênea seguida de crescimento esferulítico tridimensional.

Através da cristalização não-isotérmica é possível determinar também a energia de ativação (E_a) do processo de cristalização através da variação da temperatura de cristalização no resfriamento (T_{cc}) e da taxa de resfriamento, S , de acordo com o tratamento de Kissinger (Eq. 3.10.), onde o R é a constante universal dos gases.

$$\frac{d(\ln(S/T_{cc}^2))}{d(1/T_{cc})} = -\frac{E_a}{R} \quad \text{Eq. 3.10}$$

Podemos verificar que, para os cinco ciclos de processamento as curvas de $\ln(S/T_{cc}^2)$ em função de $10^3 T_{cc}^{-1}/\text{K}^{-1}$ apresentaram uma boa linearidade (Figura 3.6).

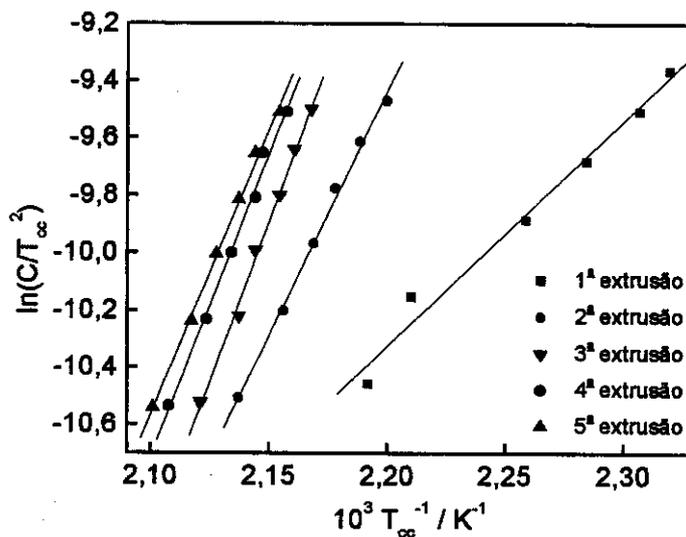


Figura 3.6: Gráfico de Kissinger para amostras de PET reprocessadas.

A E_a foi estimada a partir da inclinação das retas. Para o primeiro ciclo de processamento o valor estimado da E_a foi de $-229.8 \text{ kJmol}^{-1}$ e do segundo ao quinto ciclo o valor estimado foi de -400 kJmol^{-1} . Como a cristalização é um processo exotérmico, a E_a é negativa. A E_a estimada para o primeiro ciclo é próximo do valor para o PET virgem, no entanto para os outros ciclos ela é cerca de duas vezes menor. Do ponto de vista cinético a E_a pode ser correlacionada a taxa de cristalização, portanto quando menor, maior é a taxa de cristalização. Isto indica que, a partir do segundo ciclo as cadeias são empacotadas mais facilmente que no primeiro. Por isto ocorre um aumento de 40°C na temperatura de cristalização como comentado no Capítulo 2 (*item 1.2*).

3.4 CONCLUSÕES

Em um estudo cinético realizado pela técnica de DSC, foi possível avaliar a cinética de cristalização dinâmica tanto através do modelo de Avrami, como o de Ozawa. Este estudo é importante e de grande interesse tecnológico, pois a maioria dos polímeros são processados sob condições não isotérmicas, se aproximando muito das condições reais de processamento de polímeros tais como extrusão, moldagem e fiação no estado fundido. A análise de Avrami indicou que o processo de cristalização é composto por dois estágios; o primário e o secundário. No primeiro estágio, n depende da taxa de resfriamento e variou de 2,3 a 2,7 para o primeiro ciclo; de 3,4 a 4,0 para o segundo ciclo; de 3,7 a 3,8 para o terceiro ciclo; de 3,7 para 4,1 para o quarto ciclo e de 3,8 para 4,7 para o quinto ciclo. Portanto é observado uma tendência de aumento deste valor (n) em função do número de ciclos de processamento. Não foram obtidos valores inteiros de n indicando que não ocorre um mecanismo de nucleação simples e que nucleação homogênea e heterogênea são geradas simultaneamente, o que ocorre para a maioria dos polímeros. A razão de cristalização é influenciada pela taxa de resfriamento. Os valores do parâmetro de Ozawa, m , não apresentam uma tendência como os de Avrami, e sim um comportamento aleatório. A E_a estimada pela teoria de Kissinger para o primeiro ciclo de processamento é similar ao valor obtido por Lee e cols. ⁽⁶⁰⁾ para o PET homopolímero; porém para os outros ciclos de processamento este valor diminui cerca de duas vezes.

capítulo 4

Efeito do Estabilizante

4.1	INTRODUÇÃO.....	66
4.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	68
4.2.1	Preparação das amostras.....	68
4.2.2	Caracterização das amostras.....	70
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	72
4.5	CONCLUSÕES.....	79

4.1 INTRODUÇÃO

A questão da redução dos resíduos plásticos é séria e sempre são discutidas alternativas para minimizar estes resíduos. Uma das sugestões feita por profissionais da área de reciclagem é diluir o resíduo de plástico pós-consumo no plástico virgem. No entanto, existem poucos trabalhos aqui no Brasil mostrando como variam as propriedades desta mistura em função da concentração do material pós-consumo. Como nas etapas anteriores analisou apenas o material virgem reprocessado, decidiu-se então introduzir o material pós-consumo para avaliar a influencia das impurezas nele contido sobre as propriedades da mistura obtida.

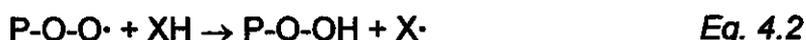
Além da avaliação de misturas do PETv com material pós-consumo resolveu-se também adicionar um estabilizante específico para PET, pois assim estaríamos contribuindo no sentido de mostrar para empresas da área como e quanto adicionar tanto de material pós-consumo quanto de estabilizante. Portanto esta etapa surgiu para avaliar um problema que ocorre nas empresas que são resolvidos empiricamente.

Durante o processamento de polímeros ocorre sua degradação devido ao aumento da temperatura, esforço por cisalhamento, presença de oxigênio, etc. A fim de minimizar esta degradação são colocados aditivos durante o processamento. Neste caso, os aditivos mais utilizados são estabilizantes térmicos, antioxidantes, plastificantes e para modificar as propriedades dos polímeros são colocados, por exemplo, modificadores de impacto, agentes de reforço, pigmentos, etc. Como a utilização de aditivos é habitual no

processamento de polímeros decidimos avaliar o efeito do aditivo que é indicado para o processamento de PET reciclado.

Os antioxidantes ou sistemas de antioxidantes são adicionados para inibir ou retardar a degradação oxidativa, e se limitam a evitar a propagação do processo. Os estabilizantes térmicos funcionam interrompendo uma reação em cadeia. Atuam na etapa de propagação, pois, seria impossível evitar a iniciação. Deste modo, a maioria dos estabilizantes ou anti-oxidantes são captadores de radicais livres ou desativadores de hidroperóxidos. Eles são classificados dependendo do modo de ação como *primários* ou *secundários*. Os estabilizantes que atuam na primeira etapa do processo, os supressores de radicais livres, são chamados de *estabilizantes primários*. Os estabilizantes primários mais comuns são derivados do *di-tert-butil-p*-hidroxitolueno (comercialmente conhecido como BHT), com diferentes substituintes na posição *para* do anel aromático. Estes estabilizantes são chamados comumente de “fenóis impedidos”. Aqueles que atuam sobre os produtos da oxidação, decompondo hidroperóxidos por exemplo, são chamados de *estabilizantes secundários*.

Um estabilizante primário XH atua segundo a seguintes reações:



Nas equações 4.1 e 4.2, o $P\cdot$ e $POO\cdot$, representam um macroradical alquílico e um macroradical peroxílico, respectivamente. O radical livre X é um produto com um radical pouco reativo, com um forte impedimento estérico ou com um baixo coeficiente de difusão. A reação acima, com o estabilizante, compete com a reação de propagação, abaixo:



Normalmente é necessário combinar dois estabilizantes que atuam em cada uma das etapas. Caso o efeito dos dois combinados seja maior que a adição dos dois efeitos em separado, se diz que há um *efeito sinérgico*.

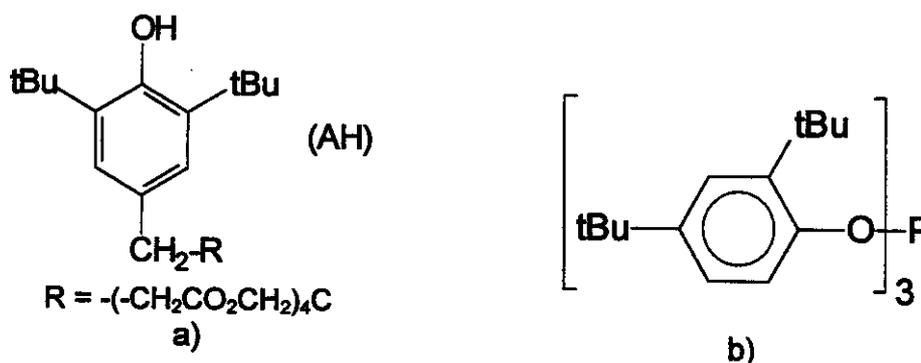


Figura 4.1: Estrutura química do a) Irganox[®]1010 e b) Irgafos[®]168.

Para minimizar os efeitos causados pela degradação ocorrida durante o processamento adiciona-se estabilizantes durante esta etapa e no caso específico do PET, o Reciclostab[®] 441, que é uma mistura de Irganox[®] 1010 e Irgafos[®] 168 .

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 Preparação das amostras:

Utilizou-se PETv (RHOPET[®] S 80) cujas características estão apresentadas no Capítulo 2 (*item 2.2.1*) e o PET pós-consumo (PETpc) grau garrafa foi fornecido pela RECIPET na forma de *flake* transparente previamente separado, moído e lavado. Foi utilizado o aditivo Reciclostab[®] 441 fornecido pela CIBA-GEIGY QUÍMICAS S.A.

Antes da preparação das misturas, preparou-se cerca de 3 kg de *masterbatch* com o PETv e o Reciclostab[®] 441 (2,5% em massa) na extrusora dupla rosca corotatória interpenetrante (Baker Perkins Chemical Machinery Limited,

modelo MPC/V30). Utilizou-se um perfil de temperatura de 250, 260, 270 e 280 °C da alimentação até o cabeçote e rotação da rosca de 50 rpm. Utilizou-se extrusora dupla rosca nesta etapa para melhorar a homogeneidade do máster. Antes do processamento o Reciclostab[®] 441 foi seco a 150 °C por 2 h e o PETv foi seco a 160 °C por 6 h em estufa.

Primeiramente, processou-se misturas de PETv/PETpc em duplicata nas composições de 0, 25, 50, 75 e 100 % m de PETv sem e com 0,25 % m de Reciclostab[®] 441 cada. As condições de extrusão foram similares aos ciclos de processamento descritas no Capítulo 2 (*item 2.2.1*). Os *pellets* obtidos nos processamentos de PETpc, PETv e as misturas foram avaliadas através de medidas de MFI e GCT da mesma forma como descrito anteriormente (Capítulo 2, *itens 2.2.2.3 e 2.2.2.4*).

Posteriormente foram processadas misturas de PETv/PETpc variando-se a composição e a concentração de Reciclostab[®] 441 de acordo com a Figura 4.2. O PETpc, o PETv e as misturas (A até S, Figura 4.2) foram processadas na extrusora mono-rosca Wortex de forma similar ao descrito no *item 3.2.1*. Foram injetados corpos de prova do tipo I de acordo com a norma ASTM D638, das misturas (A até S), na injetora ARBURG 270V, perfil de temperatura da rosca: 260, 265, 270, 270 e 280 °C, tempo de resfriamento do molde 28s e temperatura do molde 25 °C. Os ensaios de tensão-deformação foram realizados de acordo com a norma ASTM D638 na máquina universal de ensaios EMIC DL2000. Após os ensaios de tensão-deformação, os corpos de prova, utilizados para o cálculo da média da deformação de tração na ruptura (ϵ_R) foram moídos (1 mm, moinho de facas Thonsom) e caracterizados.

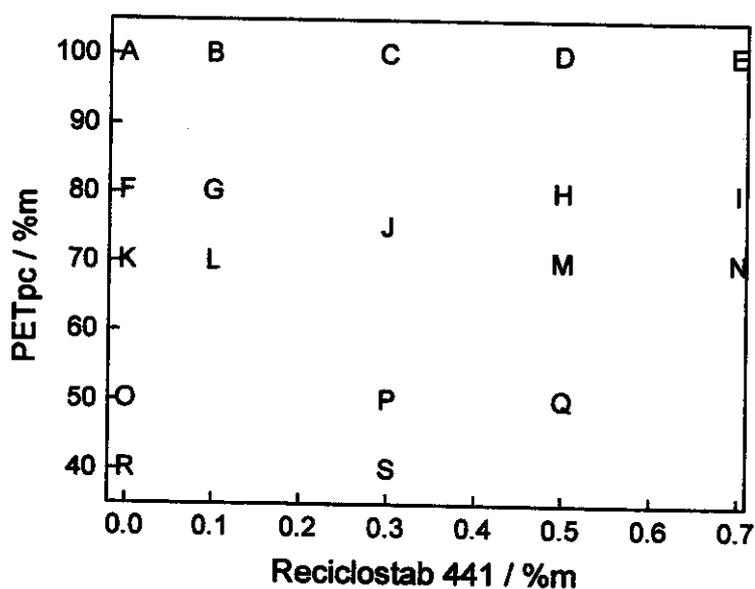


Figura 4.2: Variação da composição das misturas de PETpc/PETv em função da concentração de Reciclostab ©441.

4.2.2 Caracterização das amostras:

4.2.2.1 Medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$

As medidas de viscosidade intrínseca $[\eta]$ em solução de fenol/tetracloroetano (60/40%*m*) à 30 °C foram realizadas de acordo com a norma ASTM D4603 (descrita no item 1.1.2.4.)

4.2.2.2 Medidas de tempo de indução oxidativa (OIT)

Realizaram-se medidas de tempo de indução oxidativa (OIT) no equipamento DSC TA Instruments 2910 (Figura 4.3). As amostras (10 ± 1 mg e 1 mm) foram aquecidas a $20^\circ\text{C}\text{min}^{-1}$ sob atmosfera inerte até 250°C, então, deixou-se em isoterma nesta temperatura sob atmosfera oxidativa até se observar um pico exotérmico de degradação oxidativa. ^(10, 13)

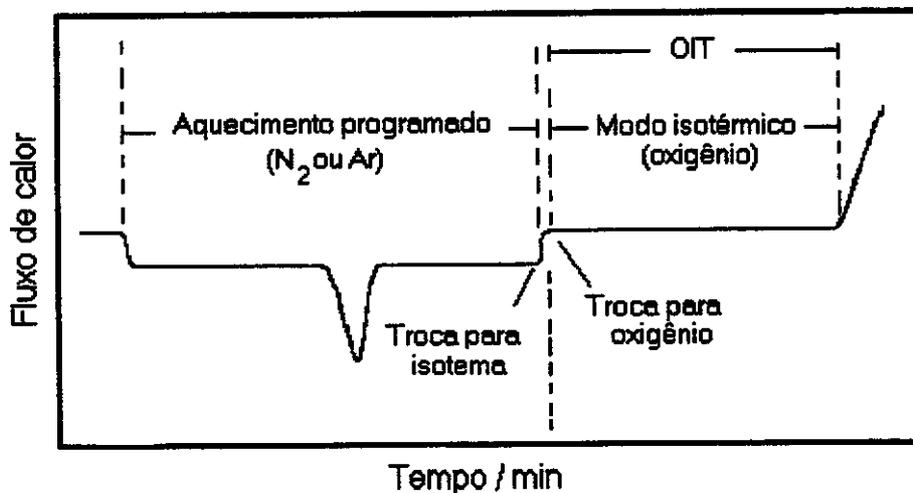


Figura 4.3: Esquema da medida de OIT.

4.2.2.3 Medidas de FTIR acoplado ao microscópio dos corpos de prova das misturas de PETv/PETpc com impurezas

Foram feitas medidas de FTIR por ATR da região fotografada através do equipamento Nicolet modelo Magna 550 acoplado ao microscópio Inspect IR Spectra-Tech com ponteira de cristal de silício e penetração $2,3\mu m$. Realizou-se 60 varreduras com resolução de $4cm^{-1}$. Estas regiões estão mostradas nas micrografias da Figura 4.6. Foram escolhidas três regiões: a) sobre a impureza, b) afastada da impureza e c) nas regiões da amostra das gravatas onde a ruptura foi induzida por impurezas.

4.2.2.4 Determinação da concentração de Reciclostab® 441

A determinação da concentração do Reciclostab® 441 nas misturas foi realizado nos laboratórios da Ciba-Geigy Ltd (AMS 02 Ver. 01) em duas etapas: 1) *Preparação das amostras*: pesou-se cerca de 10 g de PET adicionou-se 10 mL de uma solução de hexafluoroisopropanol e tolueno (9/1) e deixou-se em refluxo até

dissolução do material. Após esfriar por cerca de 10 min, adicionou-se 40 mL de metanol. Depois filtrou-se em filtro descartável de 0,45 micras e injetou-se em cromatógrafo líquido; 2) *Análise cromatográfica*: A análise foi feita de acordo com método Ciba (ASTMS10032 Ver. 01). Utilizou-se coluna C-18 de 5 micras, temperatura da coluna de 45°C com fase móvel gradiente que iniciou-se com 90/10 e a 25 min com 0/100 de A/B, onde, A = metanol/água (75/25, p/v) e B = acetato de etila/acetonitrila (50/50, p/v); com fluxo de 1,5 mLmin⁻¹ e avaliação através da área com padrão externo. A curva de calibração foi construída em três níveis 0,004, 0,020 e 0,040 mg/mL.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Reciclostab[®] 441 é uma mistura de Irganox[®] 1010 (antioxidante fenólico) e Irgafos[®] 168 (organofosfito) como estabilizante de processo, e foi desenvolvido especificamente para o processamento de PET reciclado, segundo o fabricante. Ele tem a finalidade de manter a viscosidade intrínseca e evitar o aumento do amarelecimento durante o processamento, além de prolongar a estabilidade térmica do material. Portanto, a adição do mesmo durante o processamento deveria minimizar a cisão das cadeias, o que ocasiona a diminuição da massa molar afetando principalmente as propriedades mecânicas. Os *pellets* das misturas de PETpc/PETv (0, 25, 50, 75 e 100 % m de PETpc) sem e com 0,25 % m de Reciclostab[®] 441 foram caracterizados através da determinação da concentração de GCT (Figura 4.4). Apesar da grande dispersão dos resultados, provavelmente devido à heterogeneidade da amostragem pois as medidas foram realizadas nos *pellets* de PET, observa-se que nos materiais contendo o Reciclostab[®] 441 ocorre uma diminuição de ~ 20% na concentração de GCT.

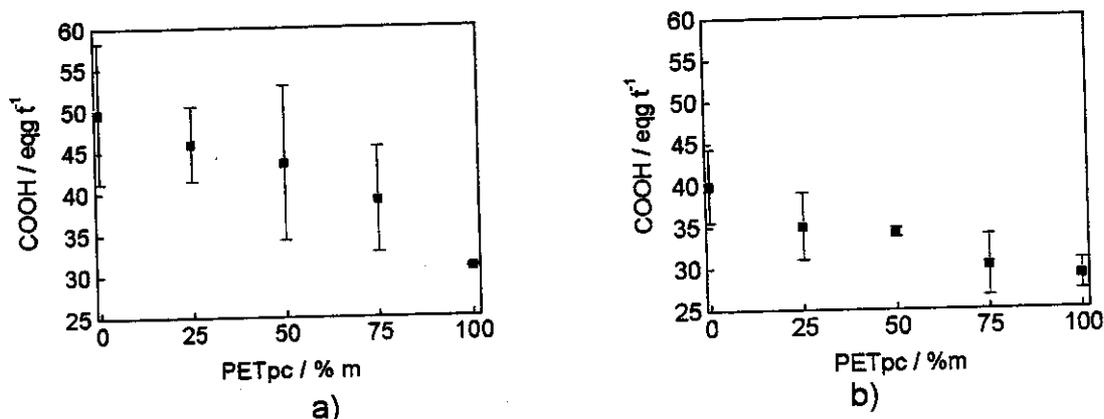


Figura 4.4: Medidas da concentração de GCT dos pellets das misturas de PETpc/PETv a) sem e b) com 0,25 % m de Reciclostab[®] 441.

Na etapa seguinte do trabalho variou-se tanto a concentração do PETv quanto à do Reciclostab[®] 441. A princípio tentou-se fazer um planejamento quimiométrico utilizando as composições PETpc/PETv de 80, 75 e 70% m de PETpc. No entanto, os valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$ e a deformação de tração na ruptura (ϵ_R) permaneceram praticamente constantes (dentro do erro das medidas, Tabela 4.1).

Tabela 4.1: Viscosidade intrínseca $[\eta]$, deformação de tração na ruptura (ϵ_R) para amostras de PETv, e misturas de PETpc/PETv com Reciclostab[®] 441.

Amostra (PETpc/PETv/Reciclostab [®] 441)	$[\eta]$ (g dL ⁻¹)	(ϵ_R) (%)
H (80/20/0,5)	0,5700 (\pm 0,0040)	241,2 (\pm 12,8)
J ₁ (75/25/0,3)	0,5632 (\pm 0,0014)	241,6 (\pm 10,8)
J ₂ (75/25/0,3)	0,5517 (\pm 0,0032)	240,9 (\pm 13,0)
L (70/30/0,1)	0,5539 (\pm 0,0055)	248,4 (\pm 5,9)
M (70/30/0,5)	0,5527 (\pm 0,0021)	237,7 (\pm 18,9)
PETv (0/100/0)	0,7812 (\pm 0,0017)	302,5 (\pm 12,8)

A seguir, ampliou-se a amostragem variando a concentração de Reciclostab® 441 (de 0,1 até 0,7 % m) para cada composição e a concentração do PETv (de 20 a 60 % m).

O PETv na forma de *pellets* apresenta um valor de $[\eta] = 0,78 \text{ g dL}^{-1}$ que é cerca de 18% maior que o valor do PETpc ($[\eta] = 0,64 \text{ g dL}^{-1}$) na forma de *flakes*. Após um ciclo de processamento valor de $[\eta]$ para o PETv diminui cerca de 13% para $0,68 \text{ g dL}^{-1}$. O PETv e o PETpc apresentam valores de $(\epsilon_R) = 302,5 (\pm 12,8)$ e $255,3 (\pm 14,8) \%$ após um ciclo de processamento, se considerarmos os desvios não ocorre variação significativa desta propriedade para estes materiais.

Para se avaliar a estabilidade termo-oxidativa de formulações contendo o Reciclostab® 441, realizou-se ensaios de tempo de indução oxidativo (OIT). O tempo de indução oxidativo medido por DSC/DTA de polímeros no estado fundido tem sido usado há muito tempo na indústria de polímeros para avaliar a estabilidade térmica de poliolefinas ⁽⁶⁷⁾, no entanto existem poucos trabalhos reportados na literatura citando a utilização desta técnica para o PET ⁽⁶⁸⁾.

As poliolefinas geralmente apresentam um comportamento linear entre o OIT e a concentração de antioxidantes fenólicos não voláteis. O PET também degrada durante o processo de fusão na presença de ar, mas em comparação com as poliolefinas é mais estável à auto-oxidação. Para a realização das medidas manteve-se a granulometria das amostras constante (1 mm) e foi utilizado uma rampa de aquecimento de $20^\circ\text{C min}^{-1}$ para garantir a reprodutibilidade dos resultados. ⁽⁶⁹⁾

O PETv apresenta um valor baixo de OIT (1,66 min) e após um processamento o valor é zero, isto indica que o material virgem contém aditivo antioxidante como todos os polímeros virgens que se encontram no mercado.

Como pode-se observar na Figura 4.5, o tempo de indução oxidativo é proporcional ao aumento da concentração de aditivo independente da composição da mistura. O comportamento linear do OIT em função da concentração do aditivo é um resultado importante, pois é possível relacionar a concentração do aditivo com o tempo de vida do produto acabado.

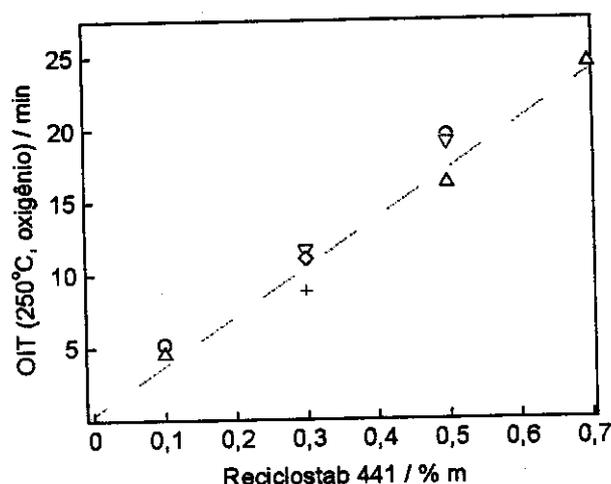


Figura 4.5: OIT para misturas de PETpc/PETv com 80 (O), 75 (+), 70 (Δ), 50 (∇) e 40 (\diamond) % m de PETpc em função da concentração de Reciclostab[®] 441.

A influência do aditivo sobre a propriedade mecânica foi avaliada comparando-se as misturas com 100, 80, 70, 50 e 40% m de PETpc variando-se a concentração de Reciclostab[®] 441 (Tabela 4.2).

Tabela 4.2: Deformação de tração na ruptura (ϵ_R) para misturas de PETpc/PETv

Amostra	Concentração de Reciclostab [®] 441 (% m)				
	0	0,1	0,3	0,5	0,7
PETpc					
100	255,3 (\pm 14,8)	6,18 (\pm 0,97)	135,32 (\pm 70,90)	45,8 (\pm 20,0) 134,5 (\pm 14,5)	183,7 (\pm 20,0)
80	6,31 (\pm 0,31) 83,36 (\pm 5,40) 164,6 (\pm 16,7)	240 (\pm 9)	-	241,2 (\pm 12,8)	5,97 (\pm 0,22) 117,7 (\pm 25,6) 231,07 (\pm 17,24)
75	-	-	241,6 (\pm 10,8)	-	-
70	243 (\pm 3,45)	248,4 (\pm 5,9)		237,7 (\pm 18,9)	191,8 (\pm35,2)
50	275,0 (\pm 8,6)	-	296 (\pm 5,6)	291,5 (\pm 28,7)	-
40	44,40 (\pm 1,2) 89,57 (\pm 10,26) 190,9 (\pm 30,0)	-	298,3 (\pm 11,8)	-	-

Observou-se que para cada composição estudada o aditivo atua de forma diferente. Para algumas composições ocorre uma distribuição trimodal com valores de ϵ_R distintos, onde nestes grupos o ϵ_R varia de 6 até cerca de 200 % de deformação (Tabela 4.2, colunas marcadas).

Foi feita também uma avaliação da concentração de estabilizante nas misturas para verificar qual a porcentagem de perda durante o processo.

Observando a Tabela 4.3 verificamos que ocorre uma perda de 60 % do *master-batch* e em torno de 35 a 65 % para as misturas, no entanto, a proporção entre as concentrações adicionadas foi mantida.

Esta perda é significativa e para evitá-la provavelmente seria necessário modificar a forma de preparo e homogeneização das misturas antes da extrusão, principalmente do *master-batch*.

Tabela 4.3: Concentração de Reciclostab® 441 determinado nas misturas de PETpc/PETv (realizadas pelo laboratório da Ciba-Geigy Química S.A.).

Amostra (% m) (PETpc/PETv/ Reciclostab® 441)	Quantidade de estabilizante (% m)			
	Irganox® 1010 (%)	Irgafos® 168 (%)	Fosfato (%)	Total (%)
G (80/20/0,1)	0,01	0,04	0,02	0,07
L (70/30/0,1)	0,01	-	0,05	0,05
J (75/25/0,3)	0,03	0,12	0,02	0,17
S (40/60/0,3)	0,04	0,12	0,04	0,20
H (80/20/0,5)	0,07	0,14	0,02	0,23
M (70/30/0,5)	0,04 ± 0,01	0,02	0,12 ± 0,05	0,23
Q (50/50/0,5)	0,06 ± 0,02	0,13 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,24
I (80/20/0,7)	0,09	0,11	0,05	0,24
N (70/30/0,7)	0,08	0,12	0,06	0,25
Master-batch (0/100/2,5)	0,32 ± 0,1	0,62 ± 0,07	0,04	0,98

Os corpos de prova apresentaram pontos escuros correspondente à impurezas (material carbonizado que a peneira no cabeçote não retém, Figura 4.6) e a ruptura ocorre nestes pontos para as amostras que rompem com $\epsilon_R = 6\%$.

Através das micrografias (Figuras 4.6 e 4.7) pode-se observar que o material carbonizado presente nos corpos de prova induz a ruptura devido a falta de adesão na matriz polimérica independente da sua forma.

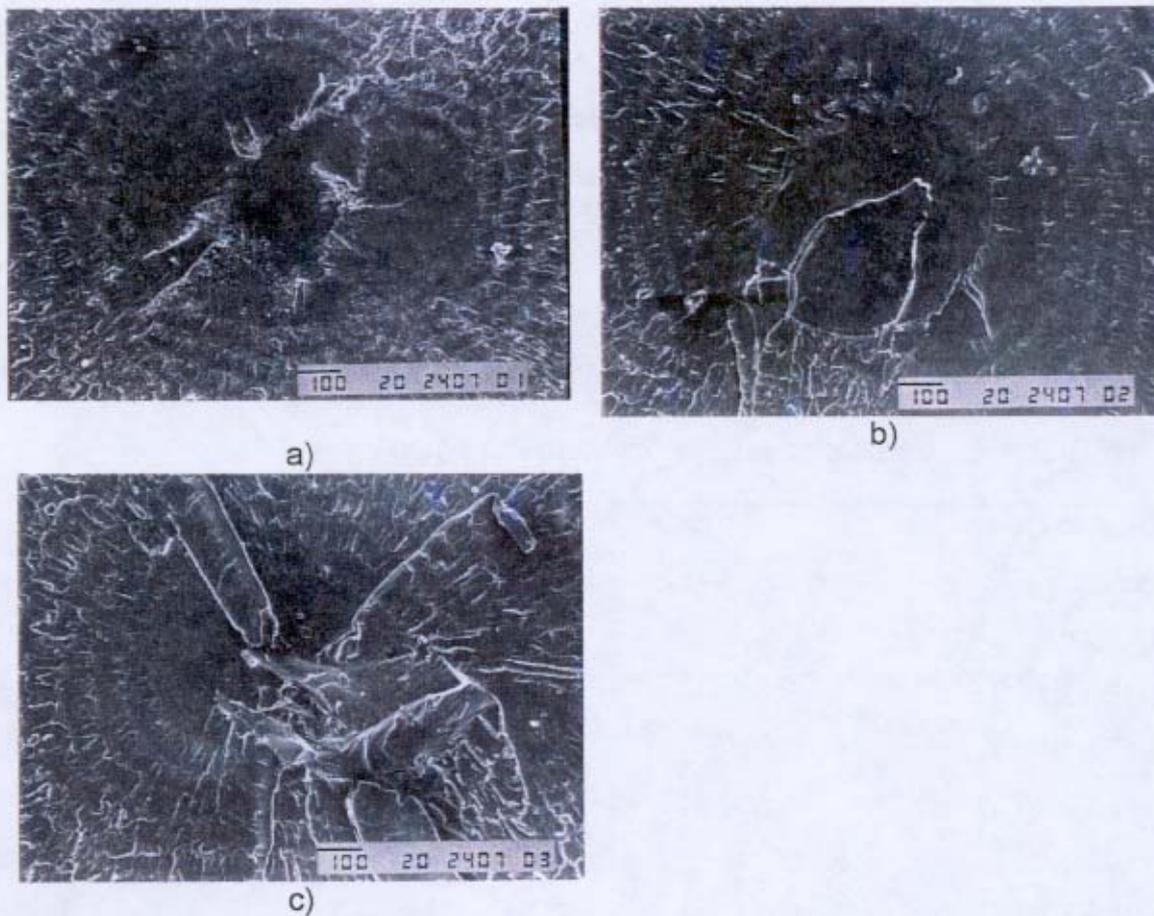


Figura 4.6. Micrografias de varredura dos pontos de impurezas (material carbonizado) presentes onde ocorreram a ruptura nos corpos de prova: a e b) mistura com 80 %m de PETpc e c) mistura com 70 %m de PETpc e 0,7 %m de Reciclostab® 441

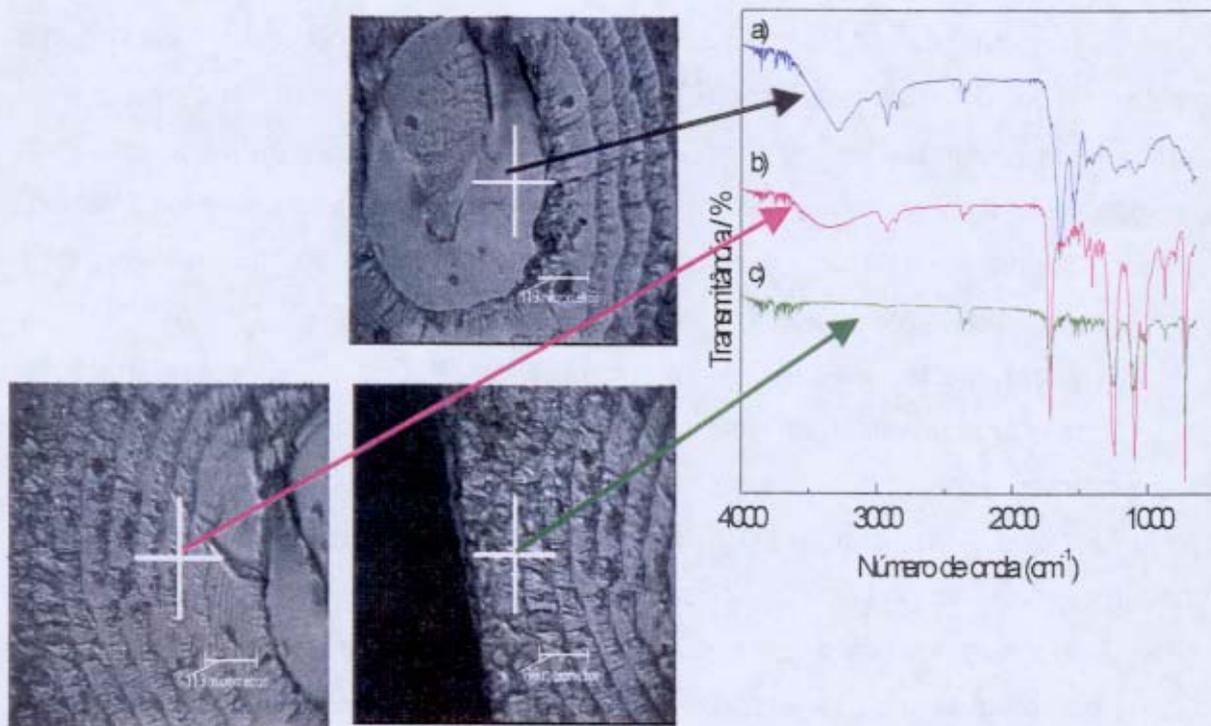


Figura 4.7. Micrografias óptica dos pontos de impurezas (material carbonizado) presentes onde ocorreram a ruptura nos corpos de prova da mistura com 80 %m de PETpc e 0,7 %m de Reciclostab® 441 e espectros de FTIR por ATR do centro da impureza e regiões mais distantes da impureza.

Foram realizadas medidas de FTIR por ATR das regiões próximas das impurezas para verificar se ocorria uma degradação localizada que pudesse favorecer a ruptura nas regiões próximas das impurezas, mas como pode ser observado na Figura 4.7 apenas a impureza apresenta um espectro deslocado, ou melhor diferente do PET que provavelmente se refere à material carbonizado. Portanto, ocorre apenas uma falta de adesão da impureza com a matriz polimérica.

Os valores obtidos de viscosidade intrínseca para as amostras de A até S e os gráficos de deformação de tração na ruptura das misturas em função da concentração de Reciclostab® 441 estão apresentadas no *anexo I*.

4.4 CONCLUSÕES

O Reciclostab[®] 441 atua como estabilizante de processo, pois numa concentração de 0,25 % diminuiu cerca de 20 % a concentração de grupos carboxílicos terminais em misturas e PETpc/PETv comparado às misturas sem o estabilizante. Apresentou bons resultados em relação à estabilidade termo-oxidativa, pois o OIT aumentou linearmente em função do aumento da concentração do estabilizante.

As propriedades mecânicas de misturas de PETpc e PETv apresentaram resultados que impossibilitam uma conclusão sobre o efeito da concentração dos estabilizantes e da concentração de PETv nas misturas. Os resultados obtidos indicaram que é importante a melhoria da etapa de limpeza do material pós consumo, pois as impurezas contidas no material pós-consumo podem ter influenciado este resultado. É necessário um estudo mais aprofundado a respeito destes efeitos avaliando-se através de metodologias de amostragem, a avaliação das propriedades dos lotes de material pós-consumo. Além disso, é importante estudar o seu efeito nos ciclos de processamentos.

Capítulo 5

Metodologia de Caracterização

5.1	INTRODUÇÃO.....	81
5.5.1.	Utilização da Análise Multivariada para . determinação de GCT e $[\eta]$	82
5.2	PARTE EXPERIMENTAL.....	88
5.2.1	Amostragem.....	88
5.2.2	Aquisição de espectros.....	89
5.2.3	Tratamento de espectros.....	89
5.2.4	Métodos de referência.....	91
5.2.5	Seleção de variáveis.....	91
5.2.6	Modelagem.....	93
5.2.7	Otimização.....	94
5.3	CONCLUSÕES.....	100.

5.1 INTRODUÇÃO

Foram realizadas várias técnicas de caracterização para avaliar o grau de degradação PET (Capítulo 2.), e partir daí percebeu-se que os métodos utilizados atualmente são demorados e geram resíduos. Portanto, resolveu-se desenvolver uma metodologia de caracterização mais rápida e sem a geração de resíduos, como mostrado neste capítulo.

A determinação da concentração de grupos carboxílicos terminais (GCT) e a viscosidade intrínseca $[\eta]$ são sensíveis indicações da degradação do material. A determinação da concentração de grupos carboxílicos terminais podem ser feitas por método químico como o método de Pohl⁽⁷⁰⁾ ou por espectroscopia na região do infravermelho.⁽⁷¹⁻⁷⁴⁾ Devido à insolubilidade do PET na maioria dos solventes à temperatura ambiente, no método de Pohl⁽⁷⁰⁾ o PET é dissolvido em álcool benzílico à alta temperatura (203 °C) e posteriormente titulado com solução alcóolica de NaOH.

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ da solução de polímeros é relacionada com a massa molar viscosimétrica média (M_v). Ela é aplicável para polímeros lineares e não muito dispersos e, portanto, M_v e M_w são muito próximos. A relação entre viscosidade intrínseca e massa molar é expressa pela relação mostrada na Eq. 5.1, onde K e α são a constantes para um dado polímero, solvente e temperatura.

$$[\eta] = KM_v^\alpha \quad \text{Eq.5.1}$$

Flory ⁽⁷⁵⁾ mostrou que para polímeros de condensação envolvendo compostos bifuncionais a razão de várias massas molares médias são praticamente independentes do grau de polimerização. Pode-se considerar que a Eq. 5.1 é aplicável quando é representado o logaritmo da $[\eta]$ em função da M_n e obtém-se uma correlação linear. Para o PET esta relação é válida.

Portanto, após a determinação dos valores da concentração dos GCT por titulação e $[\eta]$ estes serão relacionados com as medidas de FTIR usando a análise multivariada, e conseqüentemente, haverá possibilidade de se determinar o valor de M_n . A utilização do FTIR é de suma importância, pois não utiliza solvente e nem ocorre geração de resíduos, além de ser uma medida rápida. A caracterização física de polímeros empregando técnicas espectroscópicas na região do infravermelho tornou-se rápida e de fácil utilização desde o surgimento das técnicas de reflexão.⁽⁷⁶⁾

5.1.1 Utilização de análise multivariada para determinação de grupos carboxílicos terminais e viscosidade.

Uma nova metodologia de caracterização visando a quantificação, análise funcional e análise de propriedades físico-químicas tem sido empregada através do crescente desenvolvimento da Quimiometria. Como ferramentas para o desenvolvimento destas metodologias são empregadas técnicas de reflexão no infravermelho associadas a métodos de calibração multivariada, visando a obtenção de modelos de regressão que permitam estimar a composição, bem como diversas propriedades relacionadas aos polímeros. Os métodos de análise multivariada são assim chamados, pois permitem manipular dados transformados em absorbância espectral associados à uma ou mais frequências ao mesmo tempo. Estes métodos tem tornado possível modelar propriedades químicas e físicas de sistemas simples e complexos a partir de seus dados espectroscópicos. A base da calibração multivariada é estabelecer uma relação entre duas matrizes de dados químicos, quando houver dependência entre as propriedades que descrevem cada uma delas.⁷⁷

Três métodos de reflexão no infravermelho têm apresentado aplicações práticas na aquisição de espectros que contenham informações químicas de determinada matriz. São eles: o método por reflexão especular (ou externa), por reflexão difusa e por reflexão interna. A técnica de reflexão difusa está bem fundamentada na literatura ⁽⁷⁸⁻⁸¹⁾ sendo amplamente associada aos equipamentos que operam no infravermelho próximo, e geralmente é designada de espectroscopia de reflexão no infravermelho próximo (NIRS ou NIRR); ou associada àqueles que operam na região do infravermelho médio, sendo conhecida por espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho médio com transformada de Fourier (DRIFTS). A reflexão difusa ocorre em superfícies não totalmente planas, podendo o substrato ser contínuo ou fragmentado (na forma de pó). Neste processo de reflexão o feixe incidente penetra a superfície interagindo com a matriz. Em seguida, parte do feixe retorna a superfície contendo as informações do substrato. É importante salientar que a radiação que retorna de forma difusa de um substrato é geralmente muito inferior em magnitude que a radiação incidente, em função disso a maior parte dos acessórios de reflexão difusa apresentam esquemas óticos que visam concentrar a radiação, para posteriormente a mesma ser focada sobre o sistema de detecção dos instrumentos (Figura 5.1).

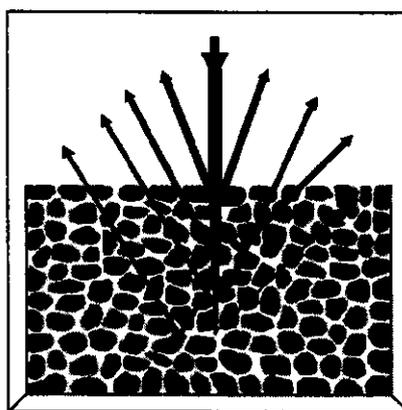


Figura 5.1: Representação da reflexão especular e difusa de uma onda eletromagnética em uma amostra particulada. ⁽⁸²⁾

Outro aspecto importante é a ocorrência simultânea da reflexão especular (reflexão que se dá na superfície do substrato e que é igual ao ângulo de incidência), que pode ser mais ou menos pronunciada em função das características da matriz com a qual o feixe incidente interage. Em geral, este processo pode ser visualmente detectado ao se examinar o espectro de reflexão difusa no infravermelho, e constatar a presença de sinais em forma de derivada. A ocorrência simultânea da reflexão especular é mais freqüente em regiões do espectro onde a absorção da radiação é mais intensa. Outra consequência da ocorrência da reflexão especular é o deslocamento das bandas.

Do ponto de vista da análise quantitativa, merece ainda destaque o efeito que os diferentes tamanhos de partículas podem ter sobre o espectro, além das anomalias que podem ser atribuídas à presença do fenômeno da reflexão especular. Estas anomalias estão amplamente descritas nos trabalhos publicados por Olinger e Griffiths. ⁽⁸³⁻⁸⁵⁾ Para reduzir o efeito do tamanho de partícula, a exemplo de Devaux e cols. ⁽⁸⁶⁾, muitos autores têm proposto transformações no espectro, tais como a primeira e a segunda derivadas ou correção do espalhamento multiplicativo (MSC). As derivadas removem parte da deformação das linhas de base, além de revelar os picos de pequena intensidade e inflexões.

5.1.1.1 Análise Multivariada:

Métodos de análise multivariada visando a caracterização de compostos poliméricos têm sido apresentados na literatura. ⁽⁸⁷⁻⁸⁹⁾ Em particular o emprego da espectroscopia FT-Raman tem apresentado resultados satisfatórios tanto nas análises qualitativas, quanto nas análises quantitativas, onde são empregados métodos de regressão multivariada.

5.1.1.2 Métodos de regressão multivariada

Os métodos de regressão multivariada são assim chamados pois permitem manipular dados de um sinal espectral associados à uma ou mais freqüências ao mesmo tempo. Esses métodos têm recentemente tornado possível estimar

propriedades químicas e físicas de diversas matrizes a partir de seus espectros de infravermelho. Nestes métodos a sensibilidade da detecção de pontos divergentes, *outliers*, é geralmente aumentada pelo acréscimo do número de frequências usadas na análise. O número de impurezas que pode ser avaliado pela análise é também aumentado pelo aumento do número de frequências usadas. Os métodos de calibração multivariada podem ser usados mesmo quando há sobreposição de informações espectrais de vários componentes sobre todas as regiões espectrais medidas. Ao contrário dos métodos de calibração univariada, técnicas multivariadas obtêm maior precisão a partir de informações redundantes no espectro, podendo minimizar variações da linha de base e/ou *outliers*. Os métodos de regressão por componentes principais (PCR) e de regressão por mínimos quadrados parciais (PLS) são dois métodos baseados em análise fatorial. ⁽⁹⁰⁻⁹⁴⁾ O método de análise fatorial é usado para decompor a matriz dos dados espectrais em um produto de duas matrizes menores com o objetivo de simplificar (compactar) a representação dos dados.

5.1.1.3 Método por mínimos quadrados parciais (PLS)

Esta técnica foi desenvolvida na década de 70 por Herman Wold. ^(95, 96) Foi usada primeiramente na região do infravermelho próximo, onde é difícil atribuir bandas para componentes particulares. No modelo PLS há algumas suposições feitas em torno dos dados que serão analisados. Na fase de calibração as informações espectrais e as informações das concentrações são usadas ao mesmo tempo.

Uma matriz contendo os espectros dos padrões (X) é relacionada com outra matriz que armazena dados sobre suas concentrações (Y), resultando as equações nas quais os elementos de T e U são chamados de *scores* de R e C respectivamente, e os elementos de P e Q são denominados de *loadings*. Já as matrizes E e F representam os erros da modelagem de X e Y .

$$X = TP^T + E$$

Eq. 5.2

$$Y = UQ^T + F \quad \text{Eq. 5.3}$$

O resultado deste procedimento é uma equação linear de uma curva de calibração semelhante à Eq. 5.4 onde R é uma matriz de resposta (assim como um conjunto de espectros) para uma série de amostras de calibração, c é um vetor com a concentração de todas estas amostras, b é um vetor contendo os parâmetros do modelo, e e é um vetor que representa o ruído do espectro e os erros do modelo.

$$c = Rb + e \quad \text{Eq.5.4}$$

5.1.1.4 Critérios de avaliação de modelos

Para que um modelo seja eficiente, é necessário que ele descreva da melhor forma possível a situação real, levando-se em conta o maior número possível de variações. Quanto maior o número de fatores no modelo menor o desvio da reta de calibração. Porém, o aumento de fatores também aumenta o ruído e os erros de modelagem. O número ótimo de fatores a ser usado num modelo será o número de fatores que corresponda ao ponto no qual a diminuição do erro (produzida pelo aumento da complexidade do modelo) é compensada pelo aumento do erro de superavaliação. Na Figura 5.2 este ponto ótimo é representado pelo mínimo na curva para o qual um erro mínimo na previsão é produzido.

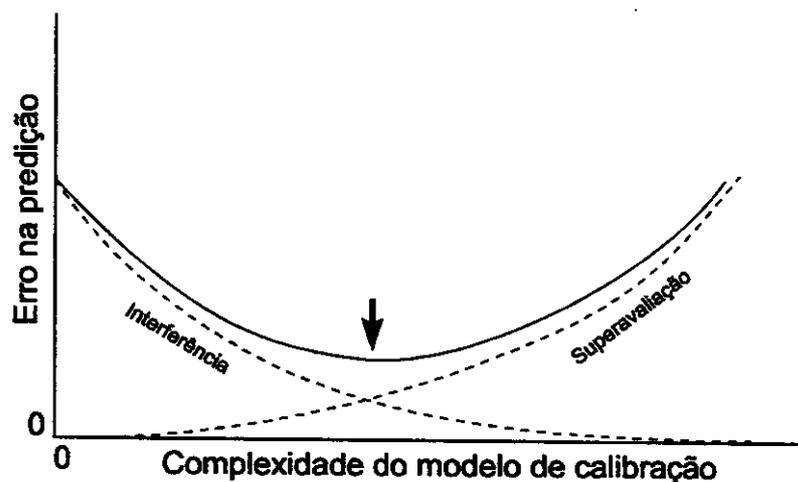


Figura 5.2: Seleção do ponto ótimo para o modelo de calibração multivariada.

A matriz c contém os espectros de calibração e a matriz e contém os espectros residuais. O número apropriado de fatores, variáveis latentes (VL), na calibração PLS pode ser determinada pelo PRESS (*predictive residual errors sum of squares*), que é a soma dos desvios quadrados para os valores estimados em relação aos valores atuais. Na Eq. 5.5, y_i é o valor de referência para a i -ésima amostra, e \hat{y}_i é a previsão para o valor desta amostra.

$$\text{PRESS} = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 \quad \text{Eq. 5.5}$$

Um decréscimo no PRESS indica um modelo com aperfeiçoada habilidade de previsão (robusto). O modelo otimizado é formado usando o número mínimo de fatores que tem um PRESS com um erro padrão mínimo.

Outra medida que é empregada para avaliar a habilidade de previsão de um modelo é o SEC (*standard error of calibration*), que apresenta informações semelhantes aos do PRESS. Na avaliação do conjunto de amostras de validação podemos ajustar a expressão empregada para determinar o SEC, sendo denominada de SEV. Este critério é bastante útil quando deseja-se avaliar se o

modelo tende a superdimensionar o número de variáveis latentes a serem empregados.

$$SEV = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad \text{Eq.5.6}$$

Os valores de SEV (Eq. 5.6), são calculados com os y_i de referência e os valores estimados com o conjunto de validação.

5.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.1 Amostragem

Foram utilizados pellets de PETv provenientes dos cinco ciclos de processamento obtidos como descrito no *item 1.2*. Uma parte do material picotado (~150 g) foi moído em um moinho de facas Thomson. O material moído foi separado com três granulometrias diferentes 0,149, 0,300 e 0,212mm para se avaliar o aumento do sinal dos espectros. Deve-se ter muito cuidado quanto ao tamanho das partículas, pois a largura da banda diminui e as intensidades relativas são grandemente alteradas com a diminuição do tamanho das partículas, além de favorecer o empacotamento e a diminuição da reflexão especular que pode deformar a banda. O restante do material foi processado novamente. Foram realizados 5 ciclos de processamento em triplicata, chegando a um total de 15 amostras: 1ª extrusão, 2ª extrusão, 3ª extrusão, 4ª extrusão e 5ª extrusão. Utilizou-se um outro conjunto de 5 extrusões de PET CS-260 ($[\eta] = 0,845$, Rhodia Ster S.A.) somando mais 5 amostras para completar a nova série de dados. Obteve-se espectros de FTIR por refletância difusa do conjunto de 20 amostras. Foram realizadas medidas de $[\eta]$ e concentração de GCT de acordo com os itens já descritos no Capítulo 2 (itens 2.2.2.4 e 2.2.2.5).

5.2.2 Aquisição dos espectros

Os espectros na região do infravermelho foram coletados com 256 varreduras em triplicata de cada amostra e resolução de 4 cm^{-1} . Utilizou-se apodização Happ-genzel e desdobrador de feixe de KBr. Os espectros foram medidos utilizando a técnica DRIFTS no Espectrofotômetro Nicolet 520 com o acessório de reflectância difusa Jasco na região de $450 - 4.000\text{ cm}^{-1}$.

5.2.3 Tratamento dos espectros

Foram medidos os espectros em triplicata para cada amostra, todos os espectros foram normalizados e das triplicatas foram obtidos espectros médios que também foram normalizados. Todos os espectros normalizados foram utilizados posteriormente na construção dos modelos de regressão. Neste tratamento foi empregado o software Omnic E.S.P. 4.1 da Nicolet. Foram utilizados tanto os espectros das triplicatas como os médios no tratamento dos dados para posterior comparação.

Nas Figuras 5.3 e 5.4 podem ser observados os conjuntos de espectros DRIFTS antes e depois da seqüência de etapas descritas anteriormente. O conjunto de espectros apresentado na Figura 5.4 é bem mais uniforme, além de estar com seus sinais compreendidos entre 0 e 1.

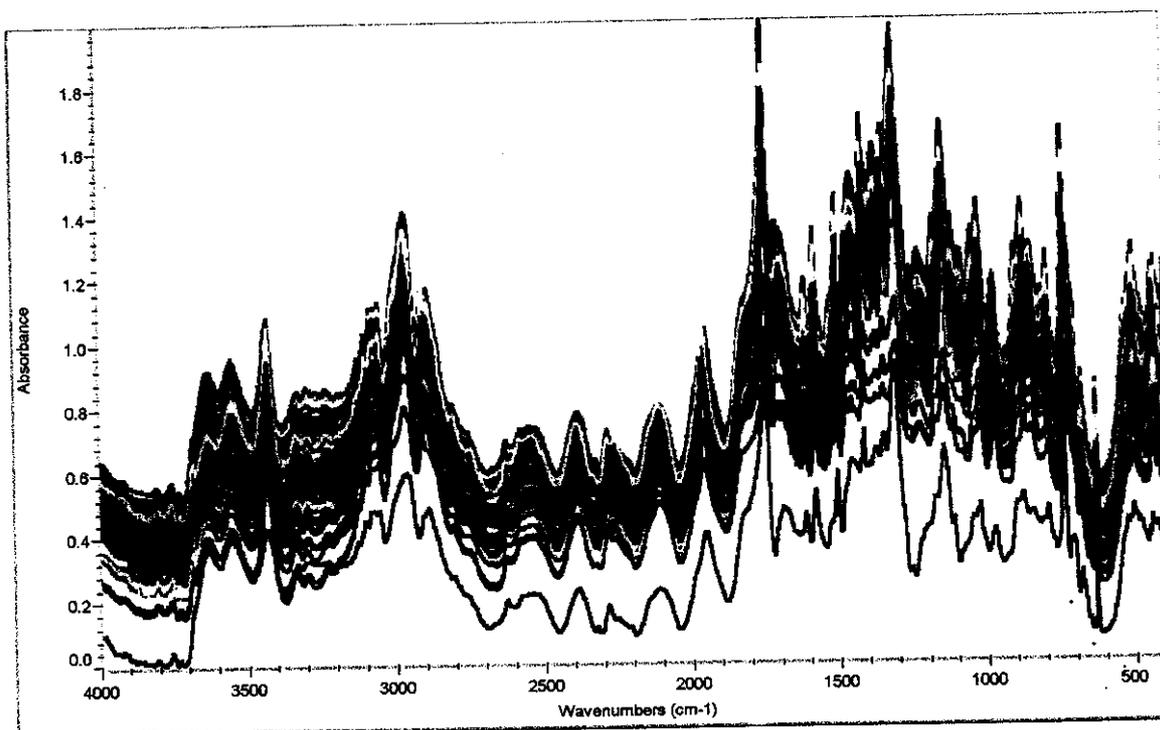


Figura 5.3: Conjunto de espectros DRIFTS antes do tratamento (espectro bruto).

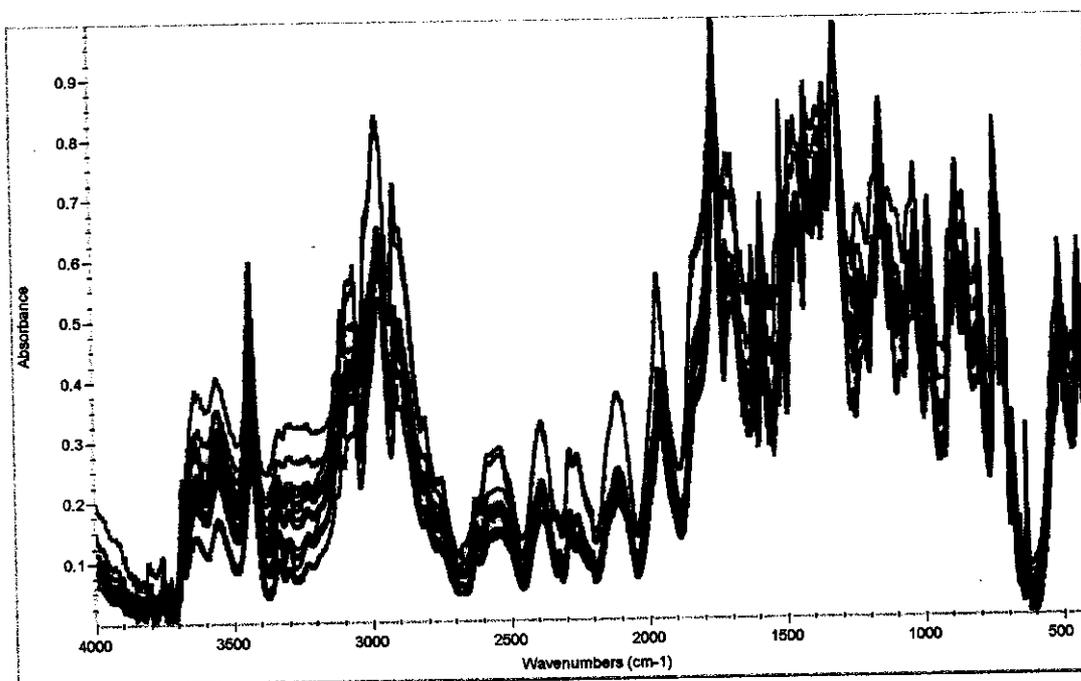


Figura 5.4: Conjunto de espectros DRIFTS depois do tratamento (espectros médios normalizados).

5.2.4 Métodos de referência

As análises de referência foram realizadas segundo os métodos apresentados na Tabela 5.1, onde também é apresentado o número de réplicas realizadas. Para os métodos onde foram realizadas triplicatas, os valores de referência foram considerados como a média.

Tabela 5.1: Métodos de referência empregados e o número de replicatas.

Parâmetro	Método	Réplicas
GCT	Titulação/Pohl	Três
Viscosidade Intrínseca $[\eta]$	ASTMD4603	Quatro

5.2.5 Seleção de variáveis

Estudos preliminares empregando modelos de regressão evidenciaram que a utilização de todas as regiões espectrais (treze regiões) apresentadas na Tabela 5.2, resultaram em modelos com boa correlação entre os espectros e os parâmetros de interesse, ($R^2 = 0,998$ com $NF = 5$ para GCT e $R^2 = 0,999$ com $NF = 6$). No entanto, resolvemos otimizar os modelos para melhorar a previsão das amostras externas. Para tanto, Utilizou-se conjuntos de variáveis (número de onda) que diminuam os antagonismos e realcem os efeitos sinérgicos resultantes da aplicação da análise multivariada. Desta forma, os efeitos que determinados espectros, ou parte de espectros, conferem aos modelos são atenuados. Diversos métodos de seleção de variáveis, como rede neural, algoritmo genético, *simulated annealing*, método da subtração, etc. têm sido descritos na literatura ao longo dos anos. ⁽⁹⁷⁻¹⁰⁰⁾

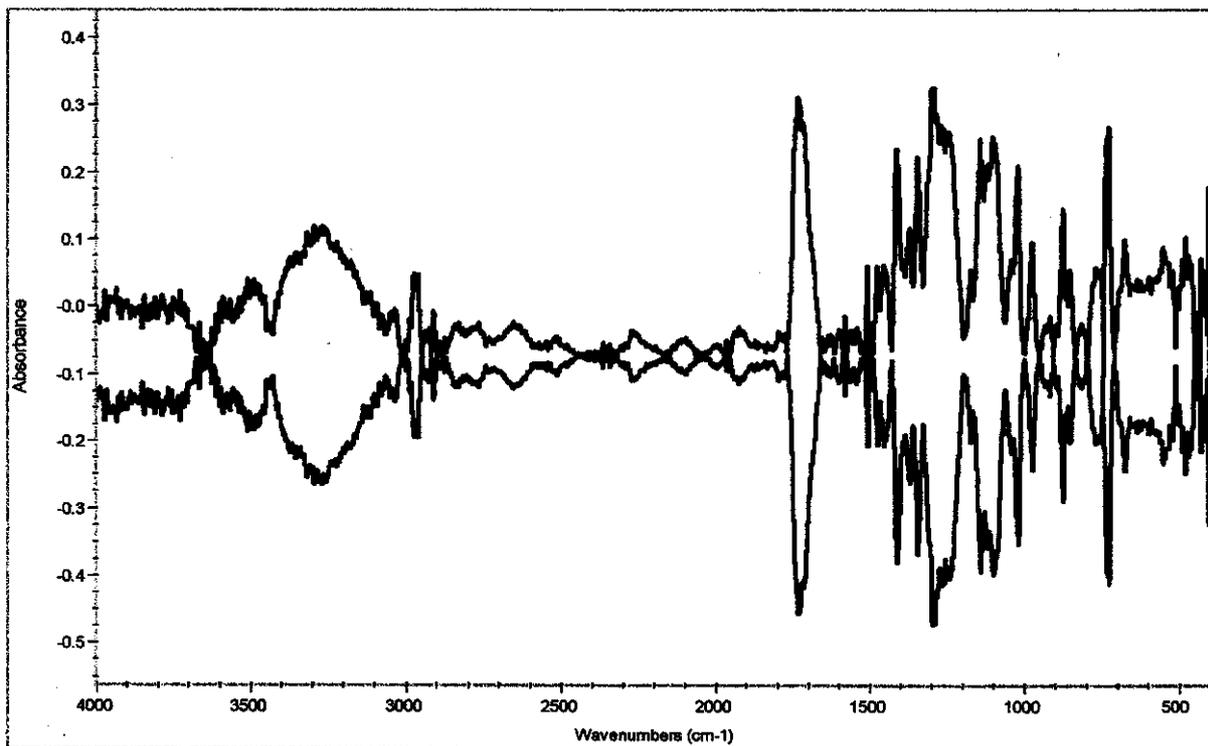


Figura 5.5: Perfil do espectro obtido do método da subtração.

No método da subtração os espectros médios de amostras com valores extremos de determinada propriedade são subtraídos (foram utilizadas a amostra do primeiro e do quinto ciclo de processamento, Figura 5.5) e a partir do perfil resultante, dividiu-se em sub-regiões que foram posteriormente modeladas, buscando a otimização dos modelos para cada parâmetro estudado.

Foram selecionadas 13 regiões que apresentaram mudanças espectrais mais significativas, Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Regiões selecionadas pelo método da subtração de espectros.

Regiões	DRIFTS (cm⁻¹)
1	3573 – 3497
2	3477 – 3395
3	3128 – 3043
4	3023 – 2933
5	2889 – 2923
6	1773 – 1657
7	1627 – 1491
8	1420 – 1329
9	1493 – 1420
10	1330 – 1200
11	1200 – 1000
12	1000 – 768
13	751 – 718

5.2.6 Modelagem

Na construção dos modelos de regressão foi empregado o método dos mínimos quadrados parciais (PLS) disponível no software Turbo Quant - Nicolet. Como pré-processamentos os dados foram centrados na média e escalados pela variância simultaneamente.

5.2.7 Otimização

Visando dar uma maior robustez aos modelos de regressão, experimentou-se otimizar os conjuntos de regiões espectrais (variáveis) selecionados anteriormente empregando um algoritmo de análise combinatória ⁽¹⁰⁰⁾, baseado na crescente seleção das regiões, avaliando-se uma a uma, com base nos valores de R^2 , SEV e número de variáveis latentes selecionados pelo PRESS.

Neste algoritmo, inicialmente apenas uma das sub-regiões (regiões de 1 a 13, Tabela 5.2) é modelada por vez, até que todas elas tenham sido individualmente modeladas. Avaliam-se então todos os modelos resultantes e seleciona-se aquele que dentre os demais apresenta melhores resultados. No passo seguinte, combina-se a sub-região anteriormente selecionada, com cada uma das remanescentes. De forma análoga a anterior, seleciona-se o modelo mais ajustado e prossegue-se a combinação crescente de novas sub-regiões até que os valores de R^2 e SEV não apresentem melhora (Tabela 5.3). As Tabelas com todos os modelos otimizados estão nos *anexos III a VIII*.

Tabela 5.3: Conjunto das regiões, número de fatores (NF) e regressão linear R^2 das modelagens otimizadas.

Modelo	NF	R^2	Regiões												
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2 ^a	8	0,999	#					#							
	4	0,955	#								#				
3 ^a	7	0,999	#	#				#							
	4	0,966	#		#					#					
4f	6	0,999	#	#				#					#		
	4	0,962	#		#					#			#		

A primeira linha se refere a GCT e a segunda a $[\eta]$.

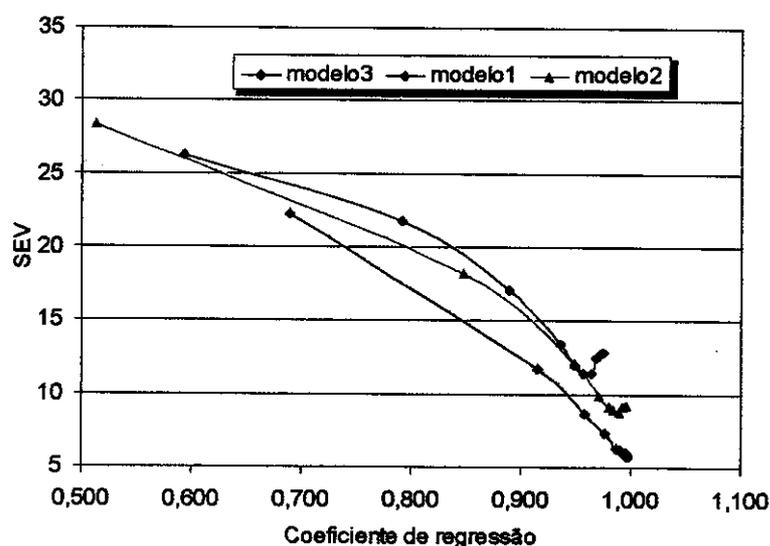
Após ter otimizado e encontrado os 3 melhores modelos, comparou-se os mesmos em função do SEV. Este procedimento foi feito para as triplicatas dos espectros e para os espectros médios verificou-se então que o modelo três

apresentou os melhores resultados (Figuras 5.6 e 5.7). Portanto, construiu-se curvas de calibração a partir deste modelo utilizando o NF (número de fatores) que apresentou o menor SEV. Os valores de NF, R^2 e SEV utilizados para a construção das curvas de calibração estão mostradas na Tabela 5.4.

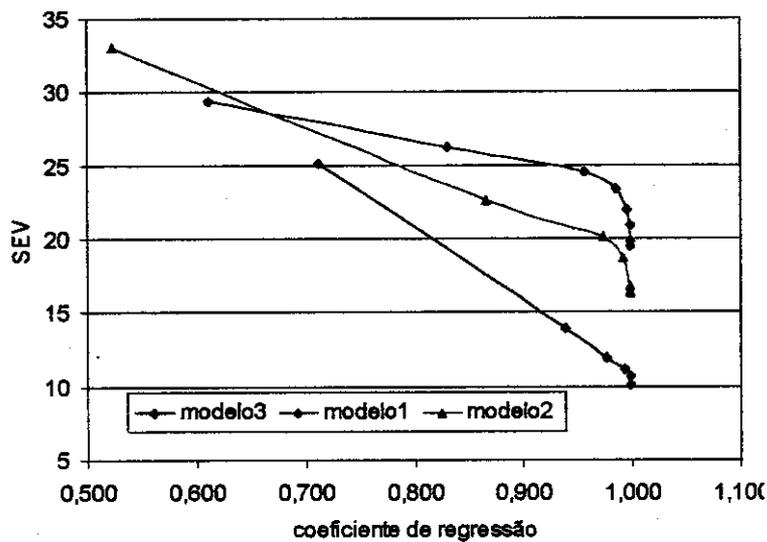
Tabela 5.4: Valores de NF, R^2 e SEV obtidos do modelo 3 para GCT e $[\eta]$

Método Químico	Modelo	NF	R^2	SEV
GCT	3	5	0,9875	6,38
GCT (média)	3	4	0,9938	11,23
$[\eta]$	3	6	0,9752	0,038
$[\eta]$ (média)	3	4	0,9627	0,066

Após a otimização dos modelos obteve-se três modelos (Tabela 5.4) que apresentaram melhores resultados, e estes foram comparados para se verificar qual apresenta a melhor estimativa dos valores de viscosidade intrínseca e a concentração de grupos carboxílicos terminais.



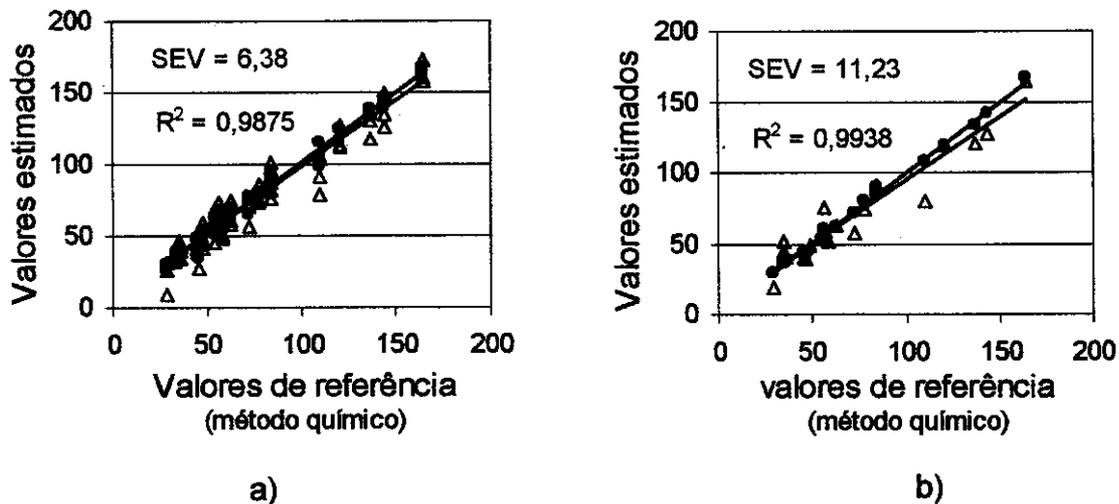
a)



b)

Figura 5.6: Modelos construídos para estimar valores de GCT para: a) as triplicatas dos espectros e b) os valores médios dos espectros

Construiu-se então curvas de calibração para os dois parâmetros a serem medidos (Figuras 5.7 e 5.8).

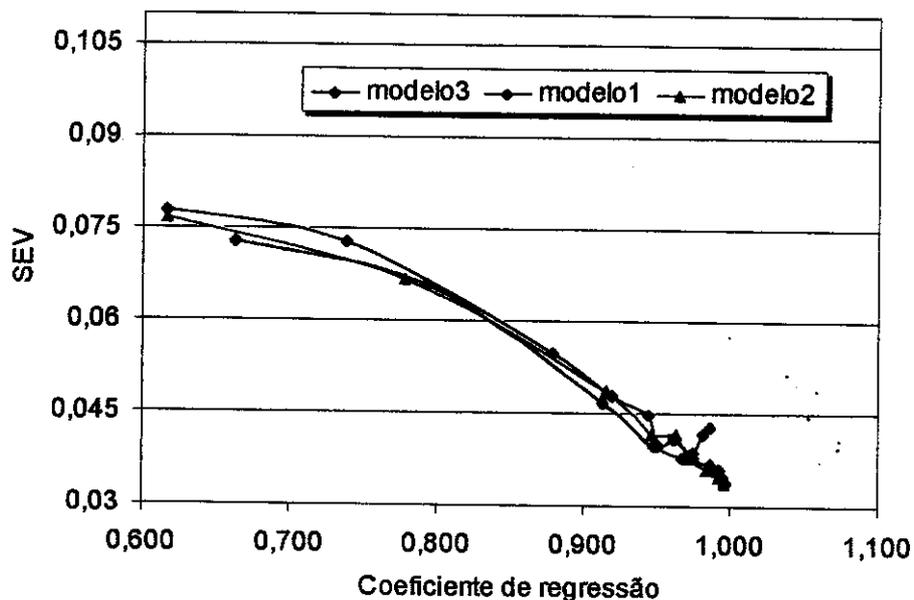


a)

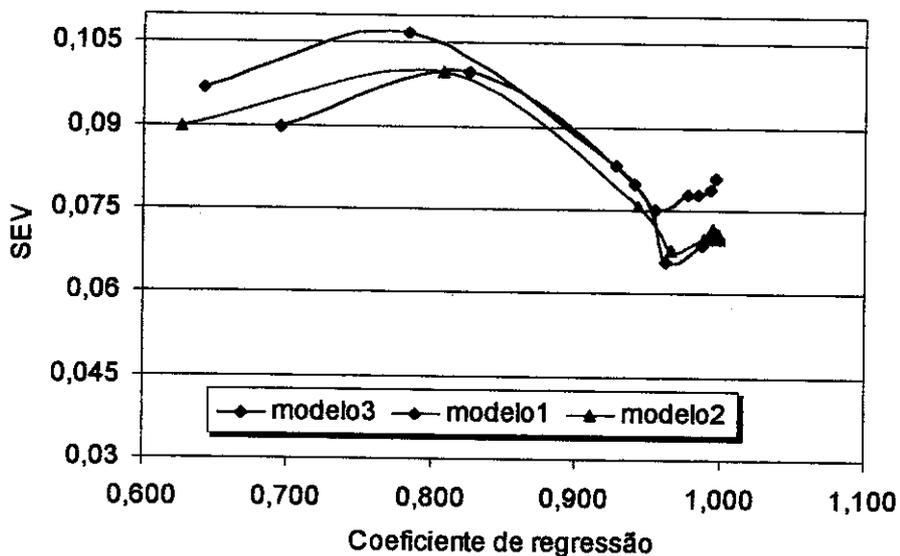
b)

Figura 5.7: Curvas de calibração construídas para GCT baseadas no modelo 3, com: a) 5 fatores utilizando as triplicatas dos espectros e b) 4 fatores utilizando os valores médios dos espectros; onde: • amostras de calibração e Δ amostras de validação.

Observando a Figura 5.7 pode-se verificar que os dois modelos apresentam uma boa habilidade de previsão (SEV) e uma boa correlação (R^2) para uma amostra desconhecida.



a)



b)

Figura 5.8: Modelos construídos para estimar a viscosidade intrínseca para: a) as triplicatas dos espectros e b) os valores médios dos espectros.

No entanto, o modelo no qual foi utilizado as triplicatas dos espectros apesar de apresentar um coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9875$ e $SEV = 11,23$, Figura 6a) menor que o modelo utilizando os valores médios dos espectros ($R^2 = 0,9938$, $SEV = 6,38$, Figura 5.6b) apresenta metade do erro do SEV. Consequentemente, este modelo tem maior habilidade de previsão comparado ao outro.

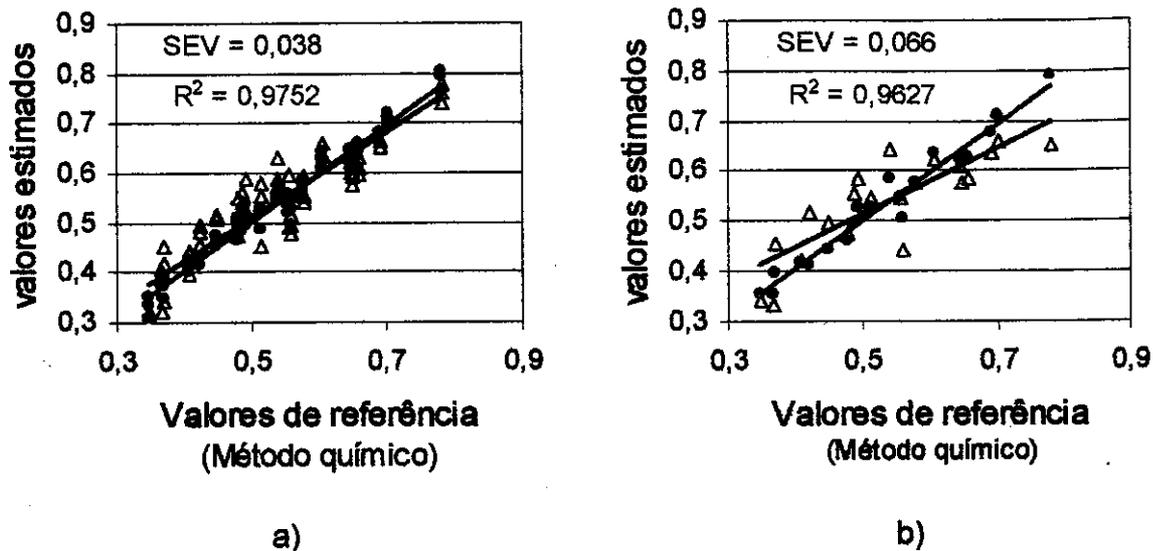


Figura 5.9: Curvas de calibração construídas para viscosidade intrínseca baseadas no modelo 3, com a) 6 fatores utilizando as triplicatas dos espectros e b) 4 fatores utilizando os valores médios dos espectros; onde: • amostras de calibração e Δ Amostras de validação.

Através da Figura 5.9 observa-se o mesmo comportamento em relação aos modelos previstos para os GCT, onde o modelo que utiliza as triplicatas dos espectros apresenta melhor habilidade de previsão, neste caso tanto o coeficiente de correlação como o SEV são menores.

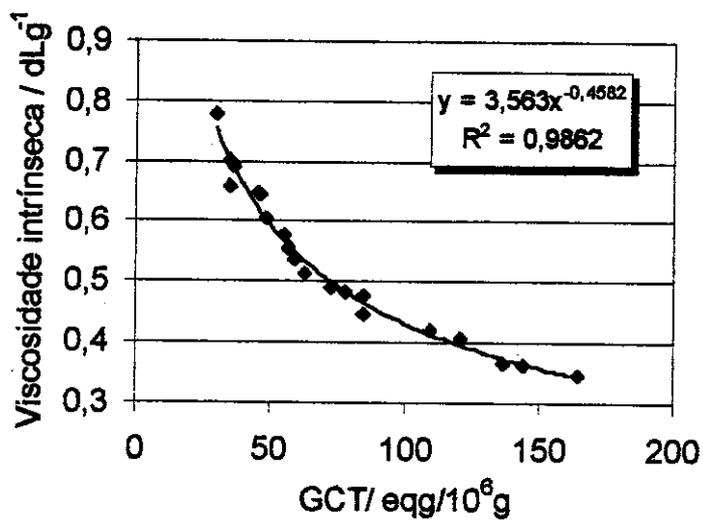


Figura 5.10: Curva de GCT em função da viscosidade intrínseca.

Pode-se verificar também através da Figura 5.10 que existe uma correlação inversamente proporcional entre a viscosidade intrínseca e a concentração dos GCT. Portanto, para uma amostra desconhecida uma incoerência entre os valores estimados para cada propriedade pode indicar um problema na aquisição do espectro ou na adequação do modelo para esta amostra.

5.3 CONCLUSÕES

O principal problema para a realização das medidas de viscosidade intrínseca é a mistura de solventes utilizada (fenol/tetracloroetano), que são extremamente tóxicos e perigosos, pois ambos são cancerígenos, portanto, sua manipulação exige a utilização de equipamentos de segurança.

Neste trabalho combinou-se as potencialidades das técnicas de Calibração Multivariada e as facilidades de obtenção de espectros através da técnica de espectroscopia por reflexão no infravermelho com transformada de Fourier (DRIFTS) visando a previsão dos valores de viscosidade intrínseca e da concentração de grupos carboxílicos terminais para uma amostra desconhecida.

A substituição dos métodos químicos pela técnica de FTIR é interessante, pois demanda pouco tempo de análise, utiliza um equipamento de fácil operação e não gera resíduos. A aplicação de métodos estatísticos de predição e calibração multivariada para a espectroscopia FTIR tem estendido o potencial da espectroscopia no infravermelho possibilitando a resolução de problemas quantitativos. Deste modo, tanto a indústria de resina virgem como a de reciclagem de PET, poderiam caracterizar e controlar o grau de degradação do material através deste método.

As curvas de calibração obtidas apresentaram uma correlação acima de 0.97, e a otimização dos modelos mostrou que o modelo 3 apresentou os melhores resultados tanto para previsão da viscosidade intrínseca como para a concentração de grupos carboxílicos terminais. Portanto, é possível a substituição dos métodos químicos por medidas de FTIR associados à análise multivariada para determinação da viscosidade intrínseca e a concentração de grupos carboxílicos terminais em amostras de PET.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através do reprocessamento do PET por extrusão observou-se que a partir do terceiro ciclo ocorrem variações significativas principalmente nas propriedades mecânicas e ópticas. O material torna-se duro, quebradiço, amarelado e há um aumento da concentração de grupos carboxílicos terminais, do índice de fluidez no fundido e da concentração de oligômeros. No entanto, a estabilidade térmica não varia.

O estudo da cinética de cristalização não-isotérmica mostrou que o processo de cristalização tem um comportamento de duplo regime. No primeiro regime o expoente de Avrami (n) depende da taxa de resfriamento para todos os ciclos de processamento e mostrou uma tendência crescente em função dos ciclos de processamento. Não foram obtidos valores inteiros de n indicando que ocorre nucleação homogênea e heterogênea simultaneamente. O expoente de Ozawa (m) mostrou um comportamento aleatório em função dos ciclos de processamento. Os valores obtidos de n e m indicaram que ocorre crescimento esferulítico tridimensional.

A partir do terceiro ciclo de processamento o PET apresenta variações em suas propriedades que impossibilitam sua utilização em aplicações similares às do PET virgem.

A adição de Reciclostab[®] 441 em misturas com PETv/PETpc apresentou uma diminuição da concentração de grupos carboxílicos terminais e um aumento no tempo de indução oxidativo. No entanto, nas formulações estudadas não foi possível fazer uma análise conclusiva a respeito de sua influência nas propriedades mecânicas. Indicando a necessidade de melhoria do processo de separação de impurezas do PET, pois provavelmente este resultado aleatório está relacionado com as impurezas presentes no PET pós-consumo.

Foi desenvolvida uma metodologia para determinar a concentração de grupos carboxílicos terminais e viscosidade intrínseca através da utilização de métodos estatísticos de predição e calibração multivariada aplicados a espectroscopia de FTIR. As curvas de calibração obtidas a partir da otimização de

modelos apresentaram uma correlação acima de 0,97. Portanto, este método pode substituir os métodos químicos, com a vantagem de um menor tempo de análise além de não gerar resíduos.

REFERÊNCIAS

- ¹ M. R Furtado, *Plástico Moderno*, junho (1996) 8
- ² C. Hendricksin, L. Lave, F. McMichael, *Chemtech*, **25** (1995) 56
- ³ F. W. Mader, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57** (1992) 15
- ⁴ N. Basta, K. Fouthy, S. Moore, *Chem. Eng.*, **102** (1995) 31
- ⁵ D. Freitag, *Progr. Polym. Sci.*, **19** (1994) 995
- ⁶ *Plastivida News*, São Paulo, 5, (1996).
- ⁷ S. Oliveira, *Gestão dos Resíduos Sólidos Urbanos na Microregião Homogênea Serra de Botucatu - Caracterização Física dos RSD na Cidade de Botucatu / SP*, Dissertação de Mestrado, 127, UNESP, 1997.
- ⁸ J. A. M, Agnelli, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **4** (1996) 9.
- ⁹ C. Sammarco, L. Delfini, *Plástico Industrial*, **3** (1999) 106
- ¹⁰ J., Brandrup, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **57** (1992) 57
- ¹¹ A Aguiar, A Philippi Jr., *Reciclagem de Polímeros de Resíduos Domésticos: Problemas e Soluções*, Anais do XXVI Congresso Ibero-americano de Engenharia Ecológica e Ambiental, Lima/Peru, 1998
- ¹² M. F. M. Almeida, M O Paixão, *Gerenciamento do lixo plástico da Universidade Estadual de Feira de Santana*, Anais do XXVI Congresso Ibero-americano de Engenharia Ecológica e ambiental, Lima/Peru, 1998.
- ¹³ R.J, Ehrig, e M.J., Curry., em *Plastics Recycling: Products and Processes*, R.J., Ehrig, ed., Oxford University Press, New York, 1992, cap. 1, p. 6.
- ¹⁴ R.J, Ehrig, e J. Milgron, em *Plastics Recycling: Products and Processes*, Ehrig, R.J., ed., Oxford University Press, New York, 1992, cap. 3, p. 59.
- ¹⁵ H.R., Thorhein, D.J., Armstrong, *Chemtech*, **23** (1992) 55
- ¹⁶ *Chemistry in Britain*, **31** (1995) 107
- ¹⁷ G. Sandani, *Chem. Eng.*, **102** (1995) 15
- ¹⁸ <http://www.abepet.com.br/>
- ¹⁹ J. Brandrup, M., Bittner, W. Michaeli and G. Menges, *Reprocessing Technology*, em *Recycling and Recovery of Plastics*, B. Willenberg, ed., Hanser Publishers, New York, 1996, cap. 3, p.193.

-
- ²⁰ C. Besendorter, *Chem. Eng.*, (1996) 108
- ²¹ J.-M., Charrier, *Processing Techniques: Extrusion, in Polymeric Materials and Processing: plastics, elastomer and composites*, Oxford University Press, 1990, p.380-399.
- ²² R.G. Griskey, *Polymer Processes: Extrusion in Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall, p.278-310, 1995.
- ²³ M. J, Stevens, J. A., Covas, *Extruder - Principles and Operation*, 2^aed., 1995.
- ²⁴ C., Tzoganakis, *Advances in Polymer Technology*, 9 (1989) p. 321
- ²⁵ J.R Whinfield., J. T Dickinson, Patente nº 578079, p.1946
- ²⁶ <http://www.cempre.org.br>
- ²⁷ G., Karayannidis I., Sideridou D., Zamboulis G., Stalidis D., Bikiaris A., Wilmes *Angew. Makromol. Chem.*, 208 (1993) 117
- ²⁸ Bikales M. H. F., Overberger N. M., Menges C. G, Kroschwitz J. I., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2^a ed., John Wiley & Sons, New York, 1988, p. 635
- ²⁹ S. Ferro, *Plástico Moderno*, maio (1999) 8
- ³⁰ M. A. S. Reto, R. Moraes, *Plástico Moderno*, julho, (1999) 34
- ³¹ <http://www.datamark.com.br>
- ³² D. M Cruz, *Gazeta Mercantil Interior Paulista*, n. 215, 2 e 3 outubro (1999)
- ³³ <http://www.rhodia-ster.com.br/empresa/defesa.htm>
- ³⁴ L. B. Buxbaum, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 7 (1968) 182
- ³⁵ A. Launay, F. ThomINETTE, J. Verdu, *Polym. Degrad. Stab.*, 46 (1994) 319
- ³⁶ A. S. Ravens, I.M., Ward, *Trans Faraday Soc.*, 57 (1961) 150.
- ³⁷ Macmahon, I, *Chem. Eng. Data*, 4 (1959) 57
- ³⁸ Griskey, R.G. *Polymer Processes: Extrusion in Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall, 1995, p.278-310.
- ³⁹ H W., Starkweather, P., Zoller, G.A., Jones, *J. Polym. Sci, Polym Phys Ed.*, 21 (1983) 295.
- ⁴⁰ H. A., Pohl, *Anal. Chem.*, 26 (1954) 1614
- ⁴¹ S.A., Berkowitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29 (1984) 4353

-
- ⁴² E. P. Goodings., *Soc. Chem. Ind.*, **13** (1961) 211
- ⁴³ H. Zimmerman, E., Leibnitz, *Faserforsch u. Textil-techn*, **16** (1965) 282
- ⁴⁴ L.H Buxbaum., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **7** (1968) 182
- ⁴⁵ V. Dulio, R. Po, R., Borrelli, A., Guarini, C., Santini, *Angew. Makromol. Chem.*, **225** (1995) 109
- ⁴⁶ J.Y., Chen, C.F., Ou, Y.C., Hu, C.C. Lin, *J. Appl. Polym. Sci*, **42** (1991) 1501
- ⁴⁷ R. Pétiand, H., Waton, Q.-T., Pham, *Polymer*, **33** (1992) 3155
- ⁴⁸ T.H., Mourey, T.G., Bryan, J. Greener, *J. Chromatography A*, **657** (1993) 377
- ⁴⁹ A.G., Harrison, M.J. Taylor, J.H., Scrivens, H. Yates, *Polymer*, **38**, (1997) 2549
- ⁵⁰ R. Juana, A. Jauregui, E. Calahorra, M. Cortázar, *Polymer*, **37** (1996) 3339
- ⁵¹ M. Xanthos, B.C. Baltzis, P.P. Hsu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64** (1997) 1423
- ⁵² M. Ye, X. Wang, W. Huang, J. Hu e H. Bu, *J. Thermal Analysis*, **46** (1996) 905
- ⁵³ M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **7** (1939) 1103
- ⁵⁴ M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **8** (1940) 212
- ⁵⁵ M. Avrami, *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 177
- ⁵⁶ J. C. A.Martins, K. M. Novack, A. S. Gomes, *Polímeros: ciência e Tecnologia*, **2** (1998) 76.
- ⁵⁷ S. H. Kim, S. W. Park, E. S. Gil, *J. Appl. Polym. Sci.* **67** (1998) 1383.
- ⁵⁸ Y. Zhang, L. Gu, *Eur. Polym. J.*, **36** (2000) 759.
- ⁵⁹ K. P. Chuah, S. N. Gan, K. K. Chee, *Polymer*, **40** (1998) 253.
- ⁶⁰ S.W. Lee, M. Ree, C.E., Park, Y.K. Jung, C.-S. Park, Y.S. Jin, D. C. Bae, *Polymer*, **40** (1999) 7137
- ⁶¹ T. Ozawa, *Polymer*, **11** (1970) 150
- ⁶² T. Ozawa, *Polymer*, **12** (1971) 149
- ⁶³ Griskey R. G., *Polymer Process Engineering*, Chapman & Hall, New York, Cap. 7, 1995, p. 284
- ⁶⁴ H.E. Kissinger, *J. Res. Natl. Stand.*, **57** (1956) 217
- ⁶⁵ A. Jeziorny, *Polymer*, **19** (1978) 1142.
- ⁶⁶ S.A. Jabarin , *J. Appl. Polym. Sci*, **34** (1987) 97.
- ⁶⁷ J. R., Pauquet, R. V., Todesco, W. O., Drake, *International Wire & Cable Symposium Proceedings*, (1993) 77

-
- ⁶⁸ G., Karayannidis I., Sideridou D., Zamboulis G., Stalidis D.N., Bikiaris A., Wilmes
Polym. Degrad. Stab., **44** (1994) 9
- ⁶⁹ L.R., Mason, A.B., Reynolds, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66** (1997) 1691
- ⁷⁰ H. A., Pohl, *Anal. Chem.*, **26** (1954) 1614.
- ⁷¹ I. M. Ward, *Trans Faraday Soc.*, **53** (1957) 1406
- ⁷² H., Zhang A., Rankin I. M., Ward, *Polymer*, **37** (1996) 1079
- ⁷³ N. S Allen., Edge M., Mohammadian M., Jones K., *Polym. Degrad. Stab.*, **43**
(1994) 229
- ⁷⁴ P.J., Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **58** (1936) 1877.
- ⁷⁵ K.A.B. Lee, *Appl. Spect. Rev.*, **28** (1993) 321
- ⁷⁶ R.H., Wilson, *Anal. Chem.*, **9** (1990) 127.
- ⁷⁷ Schonherr, S. L., Huning, M.F., Ferrão, A., Jandrey, *Tecnológica*, **2** (1998) 9
- ⁷⁸ F.R. Van De Voort, *Food Res. Intern.*, **25**, (1992) 397
- ⁷⁹ J.Coates, *Appl. Spect. Rev.*, **33** (1998) 267
- ⁸⁰ R.H., Wilson, & H. S., Tapp, *Trends Anal. Chem.*, **18** (1999) 85
- ⁸¹ J.M., Olinger, & P.R., Griffiths, *Anal. Chem.*, **60** (1988) 2427
- ⁸² D.L., Wetzel, *Anal. Chem.*, **55** (1983) 1165A.
- ⁸³ J.M., Olinger, & P.R., Griffiths, *Appl. Spect.*, **47** (1993) 687
- ⁸⁴ J.M., Olinger, & P.R., Griffiths, *Appl. Spect.*, **47** (1993) 695
- ⁸⁵ M.F., Devaux, N.N., Dufour, T.P., Robert & D. Bertrand, *Appl. Spect.*, **49** (1995)
84
- ⁸⁶ D., Jouan-Rimbaud; D.L., Massart; R., Leardi & O.E., De Noord, *Anal. Chem.*, **67**,
(1995) 4295.
- ⁸⁷ J.M. Chalmers & N.J., Everall, *Trends Anal. Chem.*, **15** (1996) 18
- ⁸⁸ H., Swierenga, A.P., De Weijer, J.; Van Wijk & L.M.C Buydens, *Chem. Intell.
Lab. Sys.*, **49** (1999) 1
- ⁸⁹ K.R., Beebe & B.R., Kowalski, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 1007A
- ⁹⁰ D.L., Massart, B.G.M., Vandeginste; S.N., Deming; Y. Michotte & L. Kaufman,
Chemometrics: A textbook, 1988, vol.2, ed. Elsevier,

-
- ⁹¹ S.D., Brown, *Appl. Spect.*, **49** (1995) 14A
- ⁹² D.M., Haaland, *Multivariate calibration methods applied to quantitative FT-IR analysis*. In: J.R Ferraro, *Practical Fourier transform infrared spectroscopy: industrial and laboratory chemical analysis*, Academic Press, 1990
- ⁹³ C., Osborne, *Internat. Statist. Rev.*, **59** (1991) 309
- ⁹⁴ S. Wold, *Technometrics*, **20** (1978) 397
- ⁹⁵ M.;Sjöström, S., Wold, W.; Lindberg, J.A. Persson, & H. Martens, *Anal. Chim. Acta*, **150**, (1983) 61
- ⁹⁶ A. Lorber, & B.R., kowalski, *J. Chemometrics*, **2** (1988) 67
- ⁹⁷ B.R., Kowalski, *Chem. Intell. Lab. Sys.*, **9** (1990) 177
- ⁹⁸ J.M. Sutter, & J.H Kalivas, **47** (1993) 60
- ⁹⁹ J.M.; Brenchley, U. Hörchner, & J.H. Kalivas, *Appl. Spect.*, **51**, (1997) 689
- ¹⁰⁰ K.N., Berk, *Technometrics*, **20** (1978) 1

ANEXO I

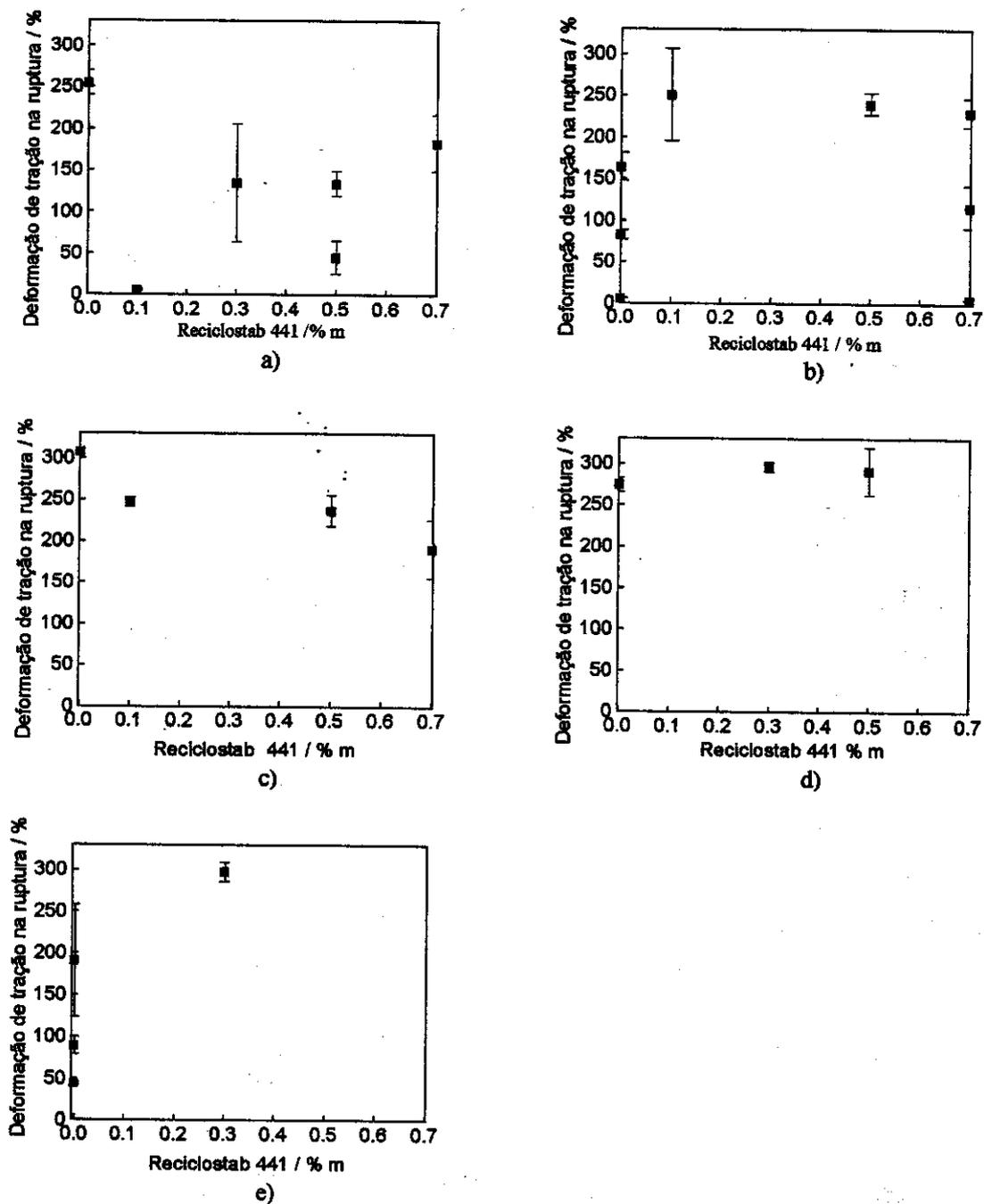


Figura1: Deformação de tração na ruptura (ϵ_R) em função da concentração de Reciclostab[®] 441 para misturas de PETpc/PETv com a) 100, b) 80, c) 70, d) 50, e) 40 % m de PETpc.

ANEXO II

Tabela I: Valores de viscosidade intrínseca $[\eta]$, e tempo de indução oxidativo (OIT) para amostras de PETv, PETpc, e misturas de PETpc/PETv sem e com Reciclostab[®] 441.

Amostra (PETpc/ PETv/Reciclostab [®] 441)	$[\eta]$ (g dL ⁻¹)	OIT (min)
A (100/0/0)	0,64	< 1,0
B (100/0/0.1)	*	4,92
C (100/0/0.3)	*	8,70
D (100/0/0.5)	*	19,2
E (100/0/0.7)	*	23,9
F (80/20/0)	*	< 1,0
G (80/20/0.1)	0,55	5,19
H (80/20/0.5)	0,57	19,5
I (80/20/0.7)	*	25,0
J₁ (75/25/0.3)	0,56	8,11
J₂ (75/25/0.3)	0,55	9,72
K (70/30/0)	0,57	< 1,0
L (70/30/0.1)	0,55	4,58
M (70/30/0.5)	0,55	16,2
N (70/30/0.7)	*	24,5
O (50/50/0)	0,64	< 1,0
P (50/50/0.3)	0,65	11,7
Q (50/50/0.5)	0,66	19,1
R (40/60/0)	0,66	*
S (40/60/0.3)	0,67	11,2
PETv (0/100/0)	0,78	1,66

* Valores não determinados

ANEXO III

Tabela II: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 1a a 1m.

Modelo	Regiões													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1a	#													
	#													
1b		#												
		#												
1c			#											
			#											
1d				#										
				#										
1e					#									
					#									
1f						#								
						#								
1g							#							
							#							
1h								#						
								#						
1i									#					
									#					
1j										#				
										#				
1k											#			
											#			
1l												#		
												#		
1m													#	
													#	

A primeira linha corresponde ao GCT e a segunda a [1].

ANEXO IV

Tabela III: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 2a a 2l.

Modelo	Regiões												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
2a	*				*								
	*						*						
2b		*			*								
		*					*						
2c			*		*								
			*				*						
2d				*	*								
				*			*						
2e					*								
					*		*						
2f					*	*							
						*	*						
2g					*		*						
							*						
2h					*			*					
							*	*					
2i					*				*				
							*		*				
2j					*					*			
							*			*			
2k					*						*		
							*				*		
2l					*							*	
							*						*

A primeira linha corresponde ao GCT e a segunda a [17].

ANEXO V

Tabela III: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 3a a 3k.

Modelo	Regiões												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
3a	#	#			#								
	#		#				#						
3b	#		#		#								
		#	#				#						
3c	#			#	#								
			#	#			#						
3d	#				#	#							
			#		#		#						
3e	#				#		#						
			#			#	#						
3f	#				#								
			#				#						
3g	#				#								
			#				#						
3h	#				#			#					
			#				#	#					
3i	#				#				#				
			#				#		#				
3j	#				#					#			
			#				#			#			
3k	#				#						#		
			#				#				#		

A primeira linha corresponde ao GCT e a segunda a [17].

ANEXO VI

Tabela V: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 4a a 4j.

Modelo	Regiões												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
4a	*	*			*								
	*		*				*						
4b	*		*		*								
	*	*	*				*						
4c	*			*	*								
	*		*	*			*						
4d	*				*	*							
	*		*		*		*						
4e	*				*		*						
	*		*			*	*						
4f	*				*								
	*		*				*						
4g	*				*								
	*		*				*						
4h	*				*			*					
	*		*				*	*					
4i	*				*				*				
	*		*				*		*				
4j	*				*						*		
	*		*				*				*		

A primeira linha corresponde ao GCT e a segunda a [1].

ANEXO VII

Tabela IVI: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 5a a 5i.

Modelo	Regiões												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5a	*	*	*	*	*								
	*	*	*				*		*				
5b	*	*	*		*	*							
	*		*	*			*		*				
5c	*	*	*		*		*		*				
	*		*		*		*		*				
5d	*	*	*		*			*					
	*		*			*	*		*				
5e	*	*	*		*				*				
	*		*				*	*	*				
5f	*	*	*		*					*			
	*		*				*		*	*			
5g	*	*	*		*				*		*		
	*		*				*		*		*		
5h	*	*	*		*			*				*	
	*		*				*		*			*	
5i	*	*	*		*				*			*	*
	*		*				*		*				*

A primeira linha corresponde ao GCT e a segunda a $[\eta]$.

ANEXO VIII

Tabela VI: Avaliação das regiões 1 a 13 usando os modelos 6a a 1h.

Modelo	Regiões												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
6a	*	*	*	*	*				*				
6b	*	*	*		*	*			*			*	
6c	*	*	*	*	*		*		*			*	
6d	*	*	*		*			*	*			*	
6e	*	*	*		*				*	*		*	
6f	*	*	*		*		*		*	*		*	
6g	*	*	*		*			*	*		*	*	
6h	*	*	*		*				*		*	*	*

A primeira linha corresponde ao GCT e a Segunda à [7]