UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA - EEL

BRENO HEINS BIMESTRE

**Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de
poli(tereftalato de etileno) reciclado**

Lorena - SP
2010

BRENO HEINS BIMESTRE

**Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de
poli(tereftalato de etileno) reciclado**

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais na Área de Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Dr. Clodoaldo Saron

Lorena - SP
2010

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Bimestre, Breno Heins

Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(tereftalato de etileno) reciclado / Breno Heins Bimestre; orientador Clodoaldo Saron. - Lorena, 2010.

119 p.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Reciclagem 2. PET 3. Extensores de cadeia 4. Extrusão reativa. I. Título.

CDU 678

Aos queridos pais Gino e Elza que
sempre se empenharam para a formação
e educação de seus filhos, incentivando a
nunca desistir.

Ao irmão Bruno que sempre deu forças
nos momentos difíceis.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Clodoaldo Saron, que aceitou o desafio de orientar e apoiou em todos os momentos deste projeto. Os estímulos e orientações recebidas ao longo do projeto foram de grande importância para o desenvolvimento acadêmico, profissional e pessoal.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) que incentivou o projeto através da concessão da bolsa de pesquisa.

Às empresas Fiberweb Bidim Ind. e Com. de Não-Tecidos Ltda., da Dow Corning do Brasil Ltda. e Ciba Especialidades Químicas Ltda. que incentivaram a pesquisa doando os materiais necessários para a execução do projeto.

A todo o pessoal da Universidade de São Paulo que acolheram com ternura e profissionalismo, orientando e auxiliando na solução dos inúmeros problemas.

À família que sempre esteve ao lado apoiando e incentivando.

RESUMO

BIMESTRE, B. H. **Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(tereftalato de etileno) reciclado** 2010. 119 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

A produção de mantas de tecido não tecido (TNT) por processo de extrusão a partir do poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado é uma forma interessante de reciclagem de polímeros adotada pela indústria que consegue conciliar viabilidade econômica com benefícios ambientais. Entretanto, durante a etapa de extrusão, muito material é perdido devido a entupimentos do equipamento ou outros motivos que acarretam na geração de uma quantidade considerável de rejeitos que não podem ser reaproveitados no sistema, devido à depreciação de propriedades ocorridas no material durante o processamento, levando ao descarte deste material geralmente em aterros sanitários.

Neste trabalho foi feito um estudo sobre a reciclagem de rejeitos de PET das linhas de produção de mantas de tecido não tecido (TNT), adotando aditivos do tipo extensores de cadeia, para recuperar as propriedades que haviam sofrido grande depreciação.

A incorporação de extensores de cadeia do tipo anidridos, isocianatos e fosforados, por meio de extrusão reativa, proporcionou melhorias consideráveis nas propriedades químicas, mecânicas e reológicas do rejeito de PET como aumento de massa molar, aumento de viscosidade no fundido e resistência à tração, facilitando o processamento e favorecendo a utilização do rejeito em novas etapas de reciclagem mecânica.

Para as indústrias, a possibilidade de converter custos relacionados às operações de descarte de rejeitos em lucros com a agregação de valor a estes rejeitos poliméricos é extremamente interessante. Da mesma forma, a diminuição do volume de materiais poliméricos depositados no meio ambiente significa menos poluição e menos contaminação a diversos ecossistemas, apoiando os esforços que estão sendo feitos para a preservação e redução de poluentes na natureza.

Palavras-chave: Reciclagem. PET. Extensores de cadeia. Extrusão reativa.

ABSTRACT

BIMESTRE. B. H. **Alternatives for recycling of industrial wastes of recycled poly(ethylene terephthalate)**. 2010. 119 p. Dissertation (Máster of Science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2010.

The production of nonwoven fabrics (NWF) by extrusion process from recycled poly(ethylene terephthalate) (PET) is an interesting way for polymer recycling used by industry which to allow conciliate economic viability with environmental benefits. However, during extrusion step, a fraction of material is lost due to equipment clogging or others factors, leading to production of considerable amount of wastes which can not reinserted in system, due to the depreciation of material properties that occurs during thermal-mechanical processing. These rejects are generally deposited in land wastes.

In this work was carried out a study about recycling of PET wastes from NWF production lines, using additives of chain extender kind to recoup properties that had been highly depreciated.

The incorporation of chain extenders of kind anhydride, isocyanate and phosphorous compounds by reactive extrusion improved considerably some chemical, mechanical and rheological properties of PET waste such as increase in molecular weight, melt viscosity and strain strength, easing the thermal-mechanical processing and making possible the use of PET waste in news steps of mechanical recycling.

The possibility to convert expenditures with wastes discarding operations into profits due to the values aggregation on these polymeric wastes is very interesting for the industries. Then, the decrease of amount of polymeric materials deposited in natural environment signifies less contamination to several ecosystems, supporting the works that have been realized to decrease pollutants and to preserve the nature.

Keys words: Recycling. PET. Chain extender. Reactive extrusion.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. TERMOPLÁSTICOS ENCONTRADOS NO LIXO URBANO - BRASIL (FARIA; PACHECO, 2009).	29
FIGURA 2. SIMBOLOGIA UTILIZADA PARA IDENTIFICAÇÃO DE EMBALAGENS POLIMÉRICAS [ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT) NORMA NBR 13.230]	32
FIGURA 3. MAPEAMENTO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS POR DENSIDADE (KIPPER, 2005).....	33
FIGURA 4. MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE O PET E O PMDA (KILIARIS ET AL., 2007).	48
FIGURA 5. MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE GRUPOS TERMINAIS CARBOXÍLICOS DO PET E O MDI (TANG ET AL., 2007).	49
FIGURA 6. MECANISMO DE REAÇÃO ENTRE OS GRUPOS TERMINAIS HIDROXÍLICOS DO PET E O MDI (TANG ET AL., 2007).....	50
FIGURA 7. FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES NA CADEIA PRINCIPAL DO PET (TANG; ET AL., 2007).....	51
FIGURA 8. REPRESENTAÇÃO DO POLIFENILISOCIANATO DE POLIMETILENO (DOW CORNING, 2001).	61
FIGURA 9. REPRESENTAÇÃO DO DIFOSFITO DE BIS(2,4-DI-TERC-BUTILFENIL)PENTAERITRITOL (CIBA, 2007).	61
FIGURA 10. REPRESENTAÇÃO DO DIANIDRIDO 1,2,4,5-BENZENOTETRACARBOXÍLICO (ACROS ORGANICS, 2001).	62
FIGURA 11. SISTEMA PARA DETERMINAÇÃO DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA DO PET.	69
FIGURA 12. DISPOSITIVO DE PRATOS PARALELOS PARA ANÁLISE REOLÓGICA.	73
FIGURA 13. CURVAS DE TG E DSC DA AMOSTRA R-PET COM 0,05% DE ADITIVO FOSFORADO.....	77
FIGURA 14. COMPARAÇÃO DE CURVAS DE TG DOS MATERIAIS.	77
FIGURA 15. COMPARAÇÃO DE CURVAS DE DSC DOS MATERIAIS.	78
FIGURA 16. ÁREA DOS PICOS DE FUSÃO EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ADITIVO.	79
FIGURA 17. COMPARAÇÃO ENTRE AS TEMPERATURAS DE FUSÃO ENTRE OS MÉTODOS DE (A) TG/DSC E (B) DSC.....	81
FIGURA 18. GRAU DE CRISTALINIDADE DO PET EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ADITIVO.....	83

FIGURA 19. REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA DO R-PET SEM E COM ADITIVOS, NAS CONCENTRAÇÕES 0,05, 0,15 E 0,30 % A 30 °C.	85
FIGURA 20. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO.....	88
FIGURA 21. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ANIDRIDO.....	88
FIGURA 22. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO.....	89
FIGURA 23. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ISOCIANATO.	89
FIGURA 24. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ANIDRIDO.....	90
FIGURA 25. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO.....	91
FIGURA 26. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ISOCIANATO.	91
FIGURA 27. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO: A) SEM PURIFICAÇÃO E B) APÓS PURIFICAÇÃO. ...	93
FIGURA 28. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ANIDRIDO.....	94
FIGURA 29. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ISOCIANATO.	94
FIGURA 30. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO.....	95
FIGURA 31. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ANIDRIDO.....	96
FIGURA 32. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO ISOCIANATO.	97
FIGURA 33. COMPARAÇÃO ENTRE ESPECTROS DE FTIR DO REJEITO DE PET CONTENDO O ADITIVO FOSFORADO.....	97
FIGURA 34. COMPARAÇÃO ENTRE A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CADEIA.	99
FIGURA 35. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISTRIBUIÇÃO DOS PONTOS.....	100
FIGURA 36. COMPARAÇÃO ENTRE O MÓDULO DE YOUNG DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CADEIA.	101

FIGURA 37. COMPARAÇÃO ENTRE A VISCOSIDADE APARENTE DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CADEIA.	103
FIGURA 38. COMPARAÇÃO ENTRE A ENTALPIA DE FUSÃO CONTRA A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CAREIA.	105
FIGURA 39. COMPARAÇÃO ENTRE A ÁREA DE FUSÃO CONTRA O MÓDULO ELÁSTICO DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CAREIA.	106
FIGURA 40. COMPARAÇÃO ENTRE A MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA CONTRA A RESISTÊNCIA À TRAÇÃO DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CAREIA.	107
FIGURA 41. COMPARAÇÃO ENTRE A MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA CONTRA A VISCOSIDADE APARENTE EM BAIXAS TAXAS DE CISLHAMENTO DO REJEITO DE PET COM DIFERENTES EXTENSORES DE CAREIA.....	108

LISTA DE TABELAS

TABELA 1- MERCADO DE EMBALAGENS NO BRASIL – PLÁSTICOS EM REVISTA, 2006.	28
TABELA 2- PROPRIEDADES DO POLIFENILISOCIANATO DE POLIMETILENO (DOW CORNING, 2001).	61
TABELA 3- PROPRIEDADES DO DIFOSFITO DE BIS(2,4-DI-TERC-BUTILFENIL)PENTAERITRITOL (CIBA, 2007).	62
TABELA 4- PROPRIEDADES DO DIANIDRIDO 1,2,4,5-BENZENOTETRACARBOXÍLICO (ACROS ORGANICS, 2001).	62
TABELA 5- DESENHO DE EXPERIMENTO DO PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO.....	63
TABELA 6- CORRESPONDÊNCIA NUMÉRICA DO DESENHO DE EXPERIMENTO.	64
TABELA 7- IDENTIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	64
TABELA 8- TEMPERATURAS DE PROCESSAMENTO DA EXTRUSORA.	65
TABELA 9- PARÂMETROS DO PERFIL DE TEMPERATURA DA INJETORA.	67
TABELA 10- GRAU DE CRISTALINIDADE DAS AMOSTRAS.	82
TABELA 11- RESULTADOS DAS ANÁLISES DE VISCOSIMETRIA À 30°C.....	84

LISTA DE SIGLAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

%	porcentagem
$[\eta]$	viscosidade intrínseca
“a”	constante
“K”	constante
ΔH_m^0	entalpia de fusão do material virgem
ΔH_m	entalpia de fusão do material
ABNT	associação Brasileira de normas técnicas
ABS	poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno)
AIBN	2,2-azobisisobutironitrila
ASTM	<i>American society for testing and materials</i> (associação Americana para ensaios e materiais)
CAS	<i>chemical abstracts service</i> (serviço de indexação química)
cm	centímetro
cm ³	centímetro cúbico
cm ³ /s	centímetro cúbico por segundo
CO	monóxido de carbono
CO ₂	gás carbônico
dL/g	decilitro por grama
DMTA	<i>dynamic mechanical thermal analysis</i> (análise térmica dinâmico-mecânica)
DSC	calorimetria exploratória diferencial
EPDM	<i>ethylene propylene diene monomer</i> (monômero de etileno propileno dieno)

FTIR	espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho
g	grama
g/mL	gramas por mililitro
g/mol	gramas por mol
h	horas
H ₂	gás hidrogênio
HCl	ácido clorídrico
HF	ácido fluorídrico
IRQ	interquartile range
IV	viscosidade intrínseca
J/g	Joules por grama
Kg	quilo-grama
kN	quiloNewton
L	litro
L/D	comprimento por diâmetro
m/m	massa por massa
MA	anidrido maléico
MDI	difenilmetano diisocianato
mesh	partículas de tamanho de malha
MFI	índice de fluidez
min	minuto
mL	mililitro
mL/g	mililitro por grama
mL/min	mililitro por minuto
mm	milímetro

mm/s	milimitro por segundo
Mn	Massa molar viscosimétrica média
MPa	mega Pascal
Mv	massa molar viscosimétrica
Mw	massa molar ponderal média
N	Newton
NBR	norma Brasileira
NO _x	óxidos de nitrogênio
NWF	<i>production of nonwoven fabrics</i> (produção de tecido nao tecido)
°C	graus Célcius
P.A.	para análises
PA	poliamida
Pa	Pascal
PA-6	poliamida-6
PC	policarbonato
PE	polietileno
PEAD	polietileno de alta densidade
PELBD	polietileno de baixa densidade linear
PET	poli(tereftalato de etileno)
PMDA	anidrido piromelítico
PP	polipropileno
ppm	partes por milhão
PS	poliestireno
PVC	policloreto de vinila
rad/s	radianos por segundo

RMN	ressonância magnética nuclear
R-PET	rejeito de poli(tereftalato de etileno)
rpm	rotações por minuto
s	segundo
t	tempo
t_0	tempo zero
TG	análise termogravimétrica
TNT	tecido não tecido
u.a.	unidimensional
UV	ultra violeta
X_c	grau de cristalinidade
Zn	zinco
η	viscosidade em um determinado tempo
η_0	viscosidade no tempo zero
η_{esp}	viscosidade específica
η_{iner}	viscosidade inerente
η_r	viscosidade relativa
η_{red}	viscosidade reduzida
μm	micrometro

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	28
2.1. Consumo de polímeros no Brasil.....	28
2.2. Importância da reciclagem para a indústria e o meio ambiente.....	29
2.3. Tipos de reciclagem de polímeros	31
2.3.1. Reciclagem mecânica.....	32
2.3.2. Reciclagem química	35
2.3.3. Reciclagem como fonte de energia	35
2.3.4. Reciclagem na forma de carga	36
2.3.5. Reciclagem na forma de blendas poliméricas	38
2.4. Reciclagem do PET	39
2.4.1. Reciclagem mecânica do PET	40
2.4.2. Reciclagem química do PET.....	41
2.4.3. Reciclagem como fonte de energia do PET.....	42
2.4.4. Reciclagem do PET na forma de carga	42
2.4.5. Reciclagem do PET na forma de blendas poliméricas	43
2.5. Aditivos para reciclagem.....	43
2.6. Técnicas empregadas para a caracterização de polímeros reciclados.....	52
2.6.1. Análise termogravimétrica (TG).....	52
2.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor	53
2.6.3. Viscosidade intrínseca (IV)	54
2.6.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	55
2.6.5. Ensaios mecânicos de tração	56
2.6.6. Ensaios reológicos por placas paralelas.....	57

3. OBJETIVOS	58
4. METODOLOGIA.....	60
4.1. MATERIAIS	60
4.2. MÉTODOS	63
4.2.1. Moagem do rejeito de PET	63
4.2.2. Pré-extrusão.....	63
4.2.3. Extrusão	65
4.2.4. Processamento por Injeção.....	66
4.2.5. Caracterização	67
4.2.5.1. Análises de TG/DSC simultâneo.....	68
4.2.5.2. Análises de DSC	68
4.2.5.3. Análises de viscosidade intrínseca (IV).....	68
4.2.5.4. Análises de FTIR.....	70
4.2.5.5. Ensaio de tração	71
4.2.5.6. Ensaio reológico por placas paralelas	72
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
5.1. Extrusão	74
5.2. Análises térmicas	76
5.2.1. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG/DSC Simultâneas)	76
5.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	79
5.3. Viscosidade intrínseca (IV).....	84
5.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	87
5.4.1. FTIR dos materiais sem purificação	87
5.4.2. FTIR dos materiais purificados.....	92

5.5. Ensaio mecânico de tração	98
5.6. Ensaio reológico por placas paralelas	102
5.7. Comparações entre os resultados	104
6. CONCLUSÕES	109
REFERÊNCIAS	111

1. INTRODUÇÃO

Os polímeros, que muitas vezes são conhecidos como plásticos, apresentam grande importância comercial nos dias atuais. A palavra plástico é originada do grego “*plastikós*” que significa moldável. A maioria dos plásticos, denominados termoplásticos, podem ser facilmente moldados sob a ação de calor ou pressão (ANDRADE et al., 2001) e, tem o petróleo como a principal fonte de matéria-prima para a sua síntese. Os polímeros são formados por uma sequência de grupos químicos que se repetem ao longo de toda a sua cadeia, conhecida como unidade repetitiva ou mero, a qual é usada para representar a estrutura química do polímero (MANO; MENDES, 1999).

Dentre os materiais utilizados como matéria-prima para as mais diversas aplicações, os polímeros merecem destaque especial pelo uso crescente em novos produtos e em substituição a outros materiais como madeira, vidro e metais. A grande diversidade de propriedades e menores custos de produção, processamento e transporte são algumas das características que favorecem o emprego dos polímeros.

Apesar da grande variedade de resinas utilizadas comercialmente, cerca de 90% de todo o volume de material polimérico produzido no Brasil está concentrado em cinco polímeros principais e seus derivados que são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poli(cloreto de vinila) (PVC), poliestireno (PS) e poli(tereftalato de etileno) (PET) (BELCHIOR, 2006). Em particular, o PET é o polímero que apresenta a maior percentagem de descarte em volume nos lixões municipais brasileiros e a maior porcentagem de reciclagem (CURTI; RUVOLO, 2006).

Deve-se atentar que o aprimoramento da reciclagem do PET representa uma economia de petróleo que é uma fonte de matéria-prima não renovável. Acredita-se que a reciclagem destes materiais pode proporcionar mais empregos, gerar renda as comunidades locais e reduzir a poluição gerada no seu descarte.

Existe grande interesse ambiental e econômico quanto à reutilização dos rejeitos poliméricos pós-industriais e pós-consumo, devido ao grande volume de descarte destes no meio ambiente e ao valor agregado que podem apresentar (CURTI; RUVOLO, 2006). Esses resíduos, em geral, levam muito tempo para sofrerem degradação espontânea e, quando queimados, produzem gases tóxicos (MANO; BONELLI, 1994; ZANIN; MANCINI, 2004). Com o uso crescente dos polímeros, principalmente na área de embalagens, cujo descarte é muito rápido, tem-se um agravamento dos problemas ambientais, comprometendo inclusive, o tempo de vida útil dos aterros sanitários. Portanto, existe uma tendência geral ao aproveitamento dos resíduos poliméricos por meio da reciclagem, devido ao imenso valor potencial dos plásticos e a geração de poluição decorrente da não utilização desses resíduos (FORLIN; FARIA, 2002; GONÇALVES-DIAS; TEODÓSIO, 2006).

Uma parcela relevante da literatura focaliza seus estudos na análise de tecnologias (SANTOS et al., 2004; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005), de políticas públicas (DEMAJOROVIC, 1995; JACOBI, 2006) e de grupos sociais organizados que “vivem” do lixo (BERTHIER, 2003; CARMO et al., 2003). Além desses estudos de natureza socioeconômica, a reciclagem tem também forte impacto nas estratégias gerenciais, exigindo novas configurações das relações que se estabelecem na cadeia de produção, consumo e reutilização de materiais, trazendo à tona a necessidade de repensar a atuação e o papel da empresa frente a este cenário (GONÇALVES-DIAS; TEODÓSIO, 2006).

Em uma economia globalizada, na qual o ambiente competitivo é cada vez mais acirrado, as empresas necessitam de vantagens diferenciais para permanecerem no mercado. Assim, o mercado passou a ser mais exigente e privilegia a escolha de produtos de companhias que utilizam tecnologias de produção e métodos de gerenciamento que preservam o meio ambiente. A entrada em vigor do conjunto de normas ambientais, ISO 14.000 (*International Standardization of Organization*) e o Protocolo de Kyoto vieram a fortalecer ainda mais essa preocupação com o meio ambiente. Deve-se ressaltar que, em paralelo à preocupação ecológica, existe todo o aspecto financeiro, pois a falta de preocupação com o aspecto ambiental pode trazer prejuízos vultosos para as companhias. As modificações observadas no consumidor influenciam a criação de novas tecnologias menos agressivas ao meio ambiente e que levam em consideração o aspecto competitivo do mercado e custos correspondentes (PACHECO; HEMAIS, 1999).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Consumo de polímeros no Brasil

Dados fornecidos na feira BRASIL PACK 2006 e divulgados pela revista Plásticos em revista (2006) revelam um aumento gradativo de consumo de termoplásticos no Brasil no setor de embalagens. As estimativas para o consumo de polímeros seguem uma tendência quase que linear, como mostra a tabela 1 (BELCHIOR, 2006). A produção de polímeros no mundo em 1999 foi de 168 milhões de toneladas e, com previsão estimada em 210 milhões de toneladas em 2010 (GOTO, 2009).

Tabela 1- Mercado de embalagens no Brasil – Plásticos em revista, 2006.

MERCADO DE EMBALAGENS										
	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006e	2007e	2010e
PEBD	234	237	247	263	271	303	323	331	341	372
PEAD	205	225	236	243	236	243	265	276	287	321
PS	30	29	27	30	30	33	35	35	36	39
PVC	33	33	34	34	35	37	40	41	42	47
PP	238	222	249	266	271	283	306	311	324	361
PET	309	326	353	367	385	406	428	432	443	477
PC	1	1	2	2	2	3	4	4	4	6
TOTAL	1.050	1.073	1.148	1.205	1.230	1.308	1.401	1.430	1.477	1.623

* Unidade em toneladas.

Entre os inúmeros termoplásticos encontrados, apenas cinco deles, PE, PP, PS, PVC e PET, representam cerca de 90% do consumo nacional. A tabela 1 mostra que o PET apresenta um crescimento gradativo e constante em consumo no País.

Segundo Faria e Pacheco (2009) os principais polímeros encontrados nos resíduos sólidos urbanos são polietilenos de alta e baixa densidade (PEAD e PEBD), PET, PVC e PP, e os outros tipos de polímeros que correspondem a 20% do total (figura 1).

De um modo geral, as indústrias dos segmentos de embalagens e de automotivos são as que estão mais interessadas em reciclar seus resíduos poliméricos (RICK et al., 2002). Os polímeros mais reciclados após o uso nestes setores são embalagens de PET, PVC, PP e PE, engradados de PEAD e filmes de PE, PP, PVC e PET (KISHIMOTO et al., 2001).

Figura 1. Termoplásticos encontrados no lixo urbano - Brasil (FARIA; PACHECO, 2009).

2.2. Importância da reciclagem para a indústria e o meio ambiente

Um dos maiores desafios nos dias atuais é prevenir e controlar a poluição ambiental que cresce constantemente. Existem inúmeras formas de poluição, no entanto, duas das mais preocupantes, no âmbito industrial, são representadas pela emissão de gás carbono de diferentes origens e os resíduos sólidos.

Os polímeros possuem degradação espontânea que requer muito tempo, sendo os resíduos mais expressivos em volume nos aterros sanitários. Com o intuito de minimizar o impacto ambiental causado pela deposição destes materiais em aterros sanitários, temas voltados à reciclagem vêm se tornando cada vez mais importantes, pois além dos interesses ambientais e econômicos, começam a surgir legislações cada vez mais rígidas no sentido de minimizar ou disciplinar o descarte dos resíduos sólidos.

A queima dos polímeros para a eliminação de resíduos representa um aspecto negativo, uma vez que no processo é produzido o dióxido de carbono (gás carbônico), além de outros gases tóxicos ou corrosivos, entrando em contradição com o Protocolo de Kyoto que tem como fundamento a redução da emissão do gás carbono.

É importante ressaltar que a reciclagem de polímeros, além de beneficiar o meio-ambiente (reduzindo quantidades energéticas para a transformação dos monômeros, tempo de degradação no meio ambiente etc.), trás benefícios às indústrias, como redução de custos do material e processamento. Com a grande demanda por estes materiais, a produção deverá aumentar ainda mais, gerando mais “rejeitos”, o que torna a reciclagem como sendo de fundamental importância. Com base no consumo de plásticos, o Brasil apresenta boas perspectivas de expansão neste setor, e que por sua vez pode proporcionar, em um curto prazo de tempo, a geração de mais resíduos plásticos depositados nos aterros sanitários ou sendo utilizado para geração de energia, caso não haja uma reciclagem adequada para estes resíduos.

2.3. Tipos de reciclagem de polímeros

Brandrup (1992), Ehring e Curry (1992) e Spinacé e De Paoli (2005) classificam a reciclagem de polímeros em:

Reciclagem primária: consiste na conversão dos resíduos poliméricos industriais por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes às daquelas dos produtos originais produzidos com polímeros virgens. Por exemplo, aparas que são novamente introduzidas no processamento.

Reciclagem secundária: conversão dos resíduos poliméricos provenientes dos resíduos sólidos urbanos por um processo ou combinação de processos em produtos que tenham menor exigência do que o produto obtido com o polímero virgem. Por exemplo, reciclagem de embalagens de PP para obtenção de sacos de lixo.

Reciclagem terciária: processo tecnológico de produção de insumos químicos ou combustíveis a partir de resíduos poliméricos.

Reciclagem quaternária: processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada.

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

Inúmeros métodos podem ser encontrados para a reciclagem de diversos polímeros. A reciclagem do PET será enfatizada, por ser o foco deste projeto de pesquisa. Entre os métodos de reciclagem já desenvolvidos e testados, tem-se:

2.3.1. Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica consiste na conversão física dos materiais plásticos em grânulos, que serão transformados novamente em outros produtos. As etapas prévias à reciclagem mecânica dos plásticos pós-consumo são: coleta, separação por tipo de plástico e retirada de rótulos, tampas e outras impurezas, como grampos de metal e partes de componentes de outros materiais. Deste modo, a reciclagem mecânica se resume em: 1) separação, 2) moagem, 3) lavagem, 4) secagem, 5) aglutinação, 6) extrusão, 7) granulação e, finalmente, 8) transformação do polímero em produto acabado. A etapa de separação é importante, pois por meio dela é possível limitar as impurezas a níveis inferiores a 1%. A presença de macrocontaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades do polímero (SAMMARCO; DELFINI, 1999; ROLIM, 2001; KIPPER, 2005).

A separação dos polímeros pode ser feita através da identificação da simbologia contida no produto acabado (ABNT NBR 13.230) (figura 2).

Figura 2. Simbologia utilizada para identificação de embalagens poliméricas [Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) Norma NBR 13.230]

De um modo geral, as empresas de reciclagem de polímeros fazem a separação por diferença de densidade, utilizando tanques com água ou soluções alcoólicas ou salinas (figura 3) (VILHENA, 1999). Segundo Kipper (2005), esta separação é um processo muito utilizado por recicladores brasileiros de plásticos, por ser de fácil execução e de baixo custo. A separação é muito utilizada para PE, PP, PS, PVC e PET, sendo realizada em tanques de flotação ou hidrociclones (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). No entanto, torna-se mais difícil separar materiais com densidades próximas.

Figura 3. Mapeamento do processo de separação de termoplásticos por densidade (KIPPER, 2005).

No processo de separação de termoplásticos por densidade, ilustrado na figura 3, observa-se que para a separação do PET e do PVC há necessidade de usar outros métodos associados. Kangal et al. (2009) propõem a separação de PET e PVC através do tratamento alcalino com solução de hidróxido de sódio, seguida da permanência em solução contendo dibenzoato de etilenoglicol e posteriormente em solução, contendo óleo de linhaça epoxidado e por fim, o emprego do método de flotação. Este método resulta na eficiência de separação de 99,7% para material virgem e 57% para o PET pós-consumo, grau garrafa.

Depois da separação, os resíduos poliméricos devem ser moídos (ex.: moinhos de facas rotativas) e peneirados na forma de flakes antes do reprocessamento, de forma a favorecer a alimentação do material nos equipamentos de processamento (extrusora ou injetora) (BRANDRUP, 1996). A extrusão dos flakes pode ser usada antes das etapas finais de processamento para produzir grânulos (“pellets”), evitando deste modo, inconvenientes durante o processamento como fusão prematura de parte do polímero que prejudica o escoamento do material. No caso de filmes plásticos poderá haver um processo de aglutinação (pós-secagem), visando adensar os flocos gerados na moagem e facilitar o seu processamento. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a plastificação também ocorra uniformemente. (KIPPER, 2005).

Após ser moído, o polímero deve ser lavado com água e detergente para remover resíduos de óleo. No entanto, o detergente pode agir como catalisador de hidrólise. A secagem (mecânica ou térmica) do material é importante, pois alguns polímeros, como os poliésteres ou as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento. O máximo de umidade residual tolerável para poliésteres ou poliamidas, deve ser inferior a 0,02% m/m (AL-ABDULRAZZAK, 2002; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Spinacé e De Paoli (2005) salientam que existe um limite aceitável nas propriedades dos polímeros que devem ser mantidas para a reciclagem. Enfatizando, cita-se o PET e o PP. No PET, após três ciclos de processamento ocorre uma variação drástica nas propriedades mecânicas, tornando-o duro e quebradiço e, portanto, não é possível utilizá-lo para as mesmas aplicações do polímero virgem. No entanto, isto não ocorre com o PP, o qual é possível reprocessar mais de dez vezes, sem que ocorra alteração significativa nas

propriedades mecânicas, o que é desejável do ponto de vista industrial (MIHUT et al., 2001; MARTINS; DE PAOLI, 2002; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). Com o intuito de minimizar este problema, deve-se eliminar a maior quantidade possível de contaminantes e umidade do polímero (SANTOS, 1999).

2.3.2. Reciclagem química

A reciclagem química promove a despolimerização dos materiais poliméricos para a obtenção de gases e óleos, a serem utilizados como matéria-prima na fabricação de outros polímeros com as mesmas propriedades das resinas originais ou outros produtos químicos. O processo também permite a utilização de misturas de diferentes tipos de plásticos, mas tem custo muito elevado, o que explica o número reduzido de plantas em operação no mundo (ROLIM, 2001).

A despolimerização por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), ou por métodos térmicos (pirólise à baixa e alta temperatura, gaseificação, hidrogenação) ou ainda, métodos térmicos/catalíticos (pirólise com utilização de catalisadores seletivos) são os mais empregados na reciclagem química (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005). A solvólise, em particular, é utilizada para polímeros como os poliésteres, as poliamidas e as poliuretanas (PASZUN et al., 1997).

2.3.3. Reciclagem como fonte de energia

A reciclagem como fonte de energia consiste em recuperar a energia contida nos resíduos sólidos urbanos na forma de energia elétrica ou térmica

(ROLIM, 2001). O conteúdo energético gerado pela queima dos polímeros é alto, muito maior do que outros materiais. No entanto, é prejudicial ao meio ambiente por causa da produção de substâncias nocivas como hidrocarbonetos de baixa massa molar, óxidos de nitrogênio (NO_x), óxidos de enxofre e dioxina. Porém, a oxidação parcial (usando-se oxigênio ou vapor) pode gerar uma mistura de hidrocarboneto e gases (CO e H_2), sendo que a quantidade e qualidade destes gases dependem do tipo de polímero usado (BORGIANI et al., 2002; ARTHUR et al, 2005).

O valor calórico de 1 kg de resíduo polimérico é comparável ao de 1 L de óleo combustível e maior que o de carvão. Os resíduos poliméricos contidos no resíduo sólido urbano contribuem com 30% deste valor calórico, permitindo a produção de eletricidade, vapor ou calor (KAMINSKY, 1992; ROLIM, 2001; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Os polímeros que contêm halogênios (cloro ou flúor) em suas cadeias podem causar problemas durante a combustão devido à liberação de HCl ou HF e, também, ser uma fonte de emissão de dioxinas (MADER, 1992). Atualmente é utilizado um gás de lavagem para reduzir a emissão de HCl aos limites legais. Os polímeros que contêm nitrogênio em sua estrutura liberam NO_x . Além disso, na combustão pode ocorrer a liberação de metais, compostos orgânicos provenientes de tintas, pigmentos, cargas ou estabilizantes (KAMINSKY, 1992; ARTHUR et al., 2005). A reciclagem como fonte de energia também não possibilita agregar valor comercial aos polímeros como matéria-prima para a confecção de novos produtos.

2.3.4. Reciclagem na forma de carga

Spinacé e De Paoli (2005) mencionam a existência de processos para a

reciclagem de resíduos poliméricos que admitem de 30 a 40% de contaminação, constituída por polímero não fundido (polímero com alta temperatura de fusão) e outros tipos de materiais, como papel, madeira, vidro ou metal. Os outros 60% (matriz polimérica), são as poliolefinas que possuem baixa temperatura de fusão e acabam encapsulando os contaminantes durante o processamento (KLASON et al., 1993; XANTHOS; NARTH, 1998; HA et al., 1999; KHAIT; TORKELSON, 1999; MEHRABZADEH; FARAHMAND, 2001; FANG et al., 2002; FARAHMAND et al., 2003; KUKALEVA et al., 2003).

Os termofixos podem ser usados como carga de reforço ou incorporados para a confecção de outros termofixos (LEWIS, 2000; PEDROSO, 2002) e os elastômeros reticulados podem ser incorporados na matriz de elastômero virgem ou pós-consumo (JACOB et al., 2001; SPINACÉ; DE PAOLI, 2002), desvulcanizados e misturados com termoplásticos (SCURACCHIO, 2001), ou no caso específico de luvas de látex, podem ser descontaminadas, processadas por “mastigação” e misturadas em cilindros para produzir uma manta que posteriormente pode ser utilizada como matéria-prima para aplicações similares a da borracha natural (ÉSPER et al., 2001).

Outra aplicação é a “madeira plástica” que pode ser aplicada como uma madeira normal. O processo de fabricação da madeira plástica, admite a mistura de diversos tipos de plásticos (PEBD, PEAD, poli(acrilonitrila-co-butadieno-co-estireno) (ABS), PP e até 20% de PVC, ou 10% de PS ou poliamidas, ou 5% de PET para não prejudicar a resistência e o acabamento dos perfis (SPINACÉ; DE PAOLI, 2005) que podem ser perfilados ou moldados em vigas e mourões, bem como dar origem a produtos tais como bancos de praças, coretos, barreiras de som, paletes e piers, entre outros (ROLIM, 2001).

No Brasil também foram desenvolvidos produtos provenientes dos resíduos sólidos urbanos; o IMAWOOD® (constituído de mistura de poliolefinas provenientes de sacos e sacolas plásticas, principalmente PEBD e PEAD) e o IMACAR® (constituído de uma mistura de poliolefinas com predominância de PP e baixo teor de EPDM provenientes de pára-choques descartados) (MARTINS et al., 1999; KIPPER, 2005).

2.3.5. Reciclagem na forma de blendas poliméricas

As blendas poliméricas são estudadas há décadas, sendo de grande importância hoje em dia no âmbito industrial por permitirem a obtenção de novos compostos com maior versatilidade e diversidade de aplicações e, constituírem uma alternativa viável ao desenvolvimento de novos polímeros. Outra característica é o controle das propriedades a níveis desejáveis e a obtenção em processos relativamente simples e baratos (CHIOU; CHANG, 2000; RETOLAZA et al, 2005; QU et al., 2007).

Apesar das vantagens da preparação de blendas poliméricas, a mistura de dois ou mais polímeros quase sempre resulta em sistemas imiscíveis e incompatíveis que apresentam propriedades inferiores à média dos polímeros iniciais. Deste modo, a combinação dos polímeros requer estudo prévio. As combinações entre um polímero parcialmente cristalino e um polímero amorfo ou entre dois polímeros amorfos são recomendadas, porque as propriedades são frequentemente complementares. Misturas binárias de dois polímeros cristalinos são menos frequentes devido à dificuldade na compatibilização em função do grande número de fases que o sistema pode apresentar. Nestas misturas de polímeros

incompatíveis, o controle de tensão interfacial tem um papel importante para controlar a morfologia da blenda e as propriedades mecânicas associadas. A redução do tamanho da fase dispersa e a redução da tensão interfacial são importantes para obter propriedades de mistura uniformes, enquanto mantêm as propriedades físicas de ambos os homopolímeros (CHIOU; CHANG, 2000; RETOLAZA et al., 2005).

Os dois polímeros semicristalinos mais atraentes são a poliamida-6 (PA-6) e o PET. Embora, na preparação da blenda, algumas propriedades contrastantes entre eles devem ser levadas em consideração como a adsorção de água (muito elevada para PA-6 e baixa para PET) e a temperatura de deflexão térmica (baixa para PA-6 e alta para PET) (RETOLAZA et al., 2005).

Em um trabalho realizado por Fu (2007), a blenda PA-6/PET 50/50% mostrou duas fases amorfas quando observadas por DMTA, enquanto que no estado fundido, a blenda polimérica se apresenta miscível. Durante a cristalização ocorre a separação das fases dos componentes. A compatibilização dos polímeros foi alcançada por meio da adição de pelo menos 10-15% de um polieletrólito de Zn, atribuindo a ambos PA-6/associação de polieletrólito e PET/reação de polieletrólito (SERHATKULU, 1995; SAMIOS; KALFOGLOU, 1999; RETOLAZA et al., 2005).

A produção de uma blenda dos dois polímeros pode ser uma alternativa para a reciclagem destes materiais e para a redução de possíveis problemas ambientais causados por ambos.

2.4. Reciclagem do PET

O PET se tornou o símbolo da reciclagem de polímeros devido ao seu

nível de reaproveitamento ser considerado elevado em comparação aos demais polímeros e aos produtos que podem ser gerados a partir da reciclagem que vão desde roupas até peças de artesanato. Diversas técnicas podem ser utilizadas para a reciclagem do PET, sendo que as principais serão discutidas abaixo.

2.4.1. Reciclagem mecânica do PET

A presença de PVC no PET reciclado produz pontos pretos no produto transparente. Segundo Pawlak (2000) a contaminação acima de 50 ppm de PVC no PET impede seu uso para a fabricação de filmes. Das tecnologias existentes para separar o PVC do PET, destaca-se a detecção do PVC por fluorescência de Raio-X como muito eficiente, mas de difícil acesso, pois requer equipamento de alto custo e capacitação especializada para realizar a análise (KIPPER, 2005).

É importante salientar que, no caso do PET, pode ocorrer hidrólise durante a reciclagem, e quantidades de PVC na ordem de ppm, pode tornar o PET fora de especificação para o reprocessamento.

Segundo os estudos feitos por Scavino et al. (2009), é possível separar as garrafas plásticas de PET de outras com uma eficiência de 97%, por meio de um braço pneumático e um software que reconhece a geometria das garrafas.

No caso do PET, é inviável a reciclagem mecânica pelo mesmo processo repetidas vezes, pois ocorrem perdas significativas nas propriedades físicas, ocasionadas por hidrólise, degradação e oxidação térmica.

A maneira de contornar este problema é adicionar pequenas quantidades, cerca de 3 a 5 %, do PET a ser reciclado ao material virgem.

2.4.2. Reciclagem química do PET

A hidrólise que ocorre em alguns polímeros de policondensação é da ordem de 10.000 vezes mais rápida entre 100 e 120 °C do que a degradação térmica e 5.000 vezes superior à oxidação do polímero. Deste modo, é possível a obtenção do ácido tereftálico com pureza superior a 99% na despolimerização do PET. Com o emprego da solução de hidróxido de sódio é possível obter ácido tereftálico com eficiência de 95 a 98%, em que 95% de eficiência com o PET de granulometria entre 1,199 mm a 2 mm em 7 horas de reação e 98% de eficiência com o PET de granulometria inferior a 1,199 mm em 5 horas de reação. O grau de pureza (99,4%) foi obtido por purificação posterior a partir do processo que resulta em despolimerização de 98% do PET (BUXBAUM, 1968; MANCINI; ZANIN, 2002).

Utilizando o processo de alcoólise, mais comumente a metanólise, o material é tratado em excesso de metanol. Com o metanol no seu estado supercrítico, é possível promover a despolimerização do PET até obter os monômeros em questão. O grau de despolimerização e a seletividade do tereftalato de dimetila aumentam com o aumento da razão entre a concentração do metanol e do PET e com a temperatura e tempo de reação (YANG et al., 2002).

A glicólise ocorre quando o polímero é tratado com excesso de glicol em uma reação de transesterificação. Por exemplo, a quebra da cadeia do PET com excesso de etileno glicol é realizada em atmosfera de nitrogênio a 4 MPa de pressão e na presença de acetato de zinco como catalisador. O principal produto formado é o oligômero de tereftalato de bis-hidroxietila (KAO et al., 1997).

Outra possibilidade de reciclagem química é na síntese da resina alquídica a partir da substituição de uma fração do anidrido ftálico e etileno glicol da síntese convencional por PET pós-consumo (DULLIUS et al., 2006).

Segundo Siddiqui (2009) é possível empregar o PET juntamente com outros polímeros (HDPE, LDPE, PP e PS), na presença do iniciador 2,2-azobisisobutironitrila (AIBN) para promover a pirólise, ou seja, a decomposição térmica dos polímeros em atmosfera com pouco ou nenhum oxigênio, obtendo deste modo os produtos líquidos e gasosos que poderão ser empregados para outros fins.

2.4.3. Reciclagem como fonte de energia do PET

A reciclagem do PET como fonte de energia, assim como qualquer outro resíduo polimérico, é feita a partir da queima do polímero para produzir calor e gerar energia que pode ser usada em autoforos de fundição para a produção de cimento ou outros fins.

2.4.4. Reciclagem do PET na forma de carga

Amico (2006) propôs a incorporação de 5 a 10% em massa de PET reciclado com variação da granulometrias de até 850 μm como carga de reforço na produção de espumas de PU, obtendo ganhos significativos na resistência ao rasgo com 5% de PET reciclado com granulometria entre 210 a 297 μm , demonstrando eficiência para a aplicação como reforço para espumas flexíveis de PU.

Segundo Freitas (2006) o desenvolvimento da nova formulação de espumas de poliuretano com partículas micro granulométricas de PET que variam entre 80 a 200 mesh permite substituir parcialmente o poliol e o isocianato em proporções que variam entre 10 a 40 %. A explicação para este fato é que o PET micronizado interage com os demais componentes, passando a fazer parte da formulação e não sendo considerado como carga (FREITAS, 2006).

2.4.5. Reciclagem do PET na forma de blendas poliméricas

Segundo estudos de Awaja e Pavel (2005), é possível produzir uma blenda de PET reciclado com PET virgem obtendo propriedades semelhantes aos do PET virgem, na produção de garrafas, empregando a quantidade de 0,2% m/m de dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico como extensor de cadeia.

Estudos mostram que é possível produzir blendas de PET com inúmeros outros polímeros, por exemplo: PET/PS (WELLEN; RABELLO, 2007); PET/poliolefinas recicladas (MARCONCINI; RUVOLO FILHO, 2006); PET/PP (LI et al., 2009); PET/PA; PET/PBT; entre outras.

2.5. Aditivos para reciclagem

Os aditivos são substâncias que visam o melhoramento das propriedades do polímero a ser reciclado, tais como estabilizantes térmicos, absorvedores de UV, antioxidantes, desativadores de metais, fotoestabilizantes, compatibilizantes, plastificantes, lubrificantes, antiestáticos, agentes de expansão, agentes de

acoplamento, modificadores de impacto, nucleantes, cargas de reforço, extensores de cadeia etc. O emprego do aditivo dependerá das propriedades exigidas e a aplicação final do polímero (RABELLO, 2000; CORDEBELLO, 2003).

A adição de cargas minerais do tipo bentoníticas tem o objetivo de gerar ou melhorar algumas propriedades do polímero. As argilas bentoníticas ou montmoriloníticas possuem estrutura química disposta em camadas que podem sofrer esfoliação durante o processamento do polímero, podendo gerar nanocompósitos. As propriedades do compósito ou nanocompósito sempre são diferentes das propriedades da matriz polimérica sem aditivos e podem atender as solicitações para uma determinada aplicação (GIANNELIS, 1996; PEGORETTI et al., 2004; YANG, 2009).

Para os antioxidantes e plastificantes, as quantidades e o tipo a ser empregado nos polímeros pós-consumo, normalmente são os mesmos utilizados para os polímeros virgens. As cargas de reforço minerais mais empregadas são carbonato de cálcio, argilas, sílicas, mica, talco, alumina e dióxido de titânio. As cargas não minerais incluem negro de fumo, esferas e fibras de vidro e vários materiais orgânicos, como as fibras vegetais. A adição destas cargas de reforço é uma alternativa viável, podendo melhorar as propriedades dos polímeros a serem reciclados e tornando-os competitivos em relação aos polímeros virgens (RABELLO, 2000; CORDEBELLO, 2003; SPINACÉ; DE PAOLI, 2005).

Para melhorar a adesão entre a matriz polimérica e a carga de reforço utiliza-se um agente de acoplamento, o qual é uma molécula bifuncional que se liga quimicamente à superfície das duas fases. Uma forte ligação interfacial favorece a mistura destas fases, promovendo uma melhora nas propriedades de compósitos e blendas. Os agentes de acoplamento mais utilizados são organosilanos,

organotitanatos e polímeros funcionalizados (especialmente com funcionalizações ácidas). Os agentes de acoplamento são adequados para a reciclagem de laminados multicamadas como PE/PA e PE/PET (CORDEBELLO, 2003).

Os aditivos à base de alcóxidos de titanatos ou zirconatos têm sido usados em concentrações da ordem de 0,2%, visando promover a copolimerização ou a compatibilização de polímeros, como PELBD (polietileno de baixa densidade linear), policarbonato (PC), PET e PP, além de atuarem como pigmentos. A utilização destes aditivos promove uma melhora nas propriedades mecânicas dos produtos, diminuição da temperatura e dos ciclos de processamento (CORDEBELLO, 2003).

Também é possível formular os polímeros pós-consumo adicionando pequenas quantidades de material virgem. As poliolefinas possuem uma estrutura química mais estável quando comparada aos poliésteres e poliamidas, portanto são menos reativas e sofrem pouca degradação durante o processamento. Consequentemente, a adição de pequenas quantidades de polímeros virgens pode levar a um efeito superior à soma dos resultados de cada substância separadamente. Já no caso dos poliésteres e poliamidas nem sempre isto ocorre, pois como eles são mais reativos, normalmente degradam com maior facilidade durante o processamento. Neste caso, a mistura do material virgem com o pós-consumo pode levar a uma separação de fases e, consequentemente, a um decréscimo das propriedades mecânicas (CORDEBELLO, 2003).

Aditivos do tipo extensores de cadeia possuem, normalmente, baixa massa molar e sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias desses polímeros de condensação, constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida. A reação de extensão ocorre geralmente em temperaturas em que o

material se encontra no estado fundido. Empregando-se estes extensores em poliésteres e poliamidas pode resultar em um rápido aumento de massa molar (DIAS; SILVA, 2001).

Inata e Matsumura (1985) mencionam que existem inúmeros tipos de extensores de cadeia para poliésteres e poliamidas, os mais comuns são as oxazolinas, os dianidridos, os diepóxidos, e alguns compostos organofosforados.

Segundo Awaja e Daver (2004), Keyfoglu e Yilmazeroutra (2005) e Kiliaris et al. (2007), uma forma de melhorar as propriedades do material reciclado é utilizar extensores de cadeia, tais como anidrido piromelítico (PMDA) e anidrido maléico (MA) no caso do PET. Em geral, o efeito do PMDA é mais eficaz que o MA por resultar em valores menores de índice de fluidez (MFI) no PET. O MFI do PET reciclado (R-PET) aumenta conforme cresce o número de ciclos de extrusão.

Awaja e Daver (2004) ressaltam que o PMDA pode ser empregado em escala industrial como um extensor de cadeia para processos de extrusão, promovendo aumento da viscosidade intrínseca e quantidades de grupos carboxilas inferiores aos do PET sem o emprego do extensor de cadeia (AWAJA; DAVER, 2004).

Os extensores de cadeia têm a função de unir duas ou mais extremidades de cadeias poliméricas para formar uma única estrutura molecular, causando o aumento da massa molar do polímero e, conseqüente, melhoria de propriedades, como as mecânicas. A estrutura química e o mecanismo de ação do PMDA são representados na figura 4 (KILIARIS et al., 2007).

De acordo com este mecanismo, o primeiro passo da extensão linear ocorre quando grupos hidroxílicos terminais do PET reagem com os grupos funcionais anidrido do PMDA, resultando no acoplamento de duas cadeias do PET à

unidade do PMDA por meio de ligações do tipo éster. Dois grupos do tipo ácido carboxílico são também gerados na estrutura do PMDA, que em uma segunda etapa de reação podem reagir com mais duas cadeias do PET para formar uma estrutura ramificada ou até mesmo reticulada, dependendo de quão baixa é a massa molar do PET e da concentração de PDMA empregada (KILIARIS et al., 2007).

A princípio, muitas outras substâncias também poderiam ser usadas como extensores de cadeia para o PET, desde que cumprissem algumas exigências como serem pelo menos bifuncionais, ou seja, apresentarem mais de um grupo funcional capaz de reagir com grupos terminais da cadeia do PET, apresentar reação espontânea com o PET nas condições de processamento e não produzirem reações indesejáveis como decomposição estrutural ou de degradação da cadeia polimérica (JAKISCH et al., 2007; JEONG; XANTHOS, 2007).

Figura 4. Mecanismo de reação entre o PET e o PMDA (KILIARIS et al., 2007).

Compostos do tipo diisocianato são também empregados como extensores de cadeia para PET (TANG et al., 2007). Um dos representantes dos diisocianatos de grande importância comercial é o 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI). Os grupos isocianatos do MDI são reativos tanto com grupos terminais do tipo álcool como ácido carboxílico do PET. A estrutura química e as reações características do MDI com grupos terminais carboxílicos são ilustradas na figura 5.

Figura 5. Mecanismo de reação entre grupos terminais carboxílicos do PET e o MDI (TANG et al., 2007).

A reação do MDI com o PET se caracteriza por ataques nucleofílicos das extremidades de duas cadeias poliméricas do PET aos dois grupos isocianatos do MDI, resultando na formação de estruturas instáveis do tipo amino-anidrido. O produto inicialmente formado sofre um rearranjo, liberando CO_2 para formar uma estrutura estável derivada do MDI que une duas cadeias do PET por meio de uma ligação amida (TANG et al., 2007).

A reação do MDI com grupos terminais hidroxílicos do PET produz uma estrutura idêntica ao do caso anterior. Entretanto, não ocorre a formação de

produtos intermediários e a liberação de dióxido de carbono. Detalhes a respeito desta reação podem ser verificados no mecanismo apresentado na figura 6.

Figura 6. Mecanismo de reação entre os grupos terminais hidroxílicos do PET e o MDI (TANG et al., 2007).

Nada impede que na prática uma molécula de MDI possa reagir em uma de suas extremidades com um grupo terminal hidroxílico e em outra extremidade com um grupo carboxílico de duas cadeias distintas de PET. O fato do MDI reagir com ambas as extremidades das cadeias do PET pode acarretar em um aumento considerável de massa do polímero devido a adições consecutivas e alternadas de seguimentos de PET e MDI dispostos de maneira linear. Apesar das reações apresentadas sugerirem apenas a formação de estruturas lineares, estruturas ramificadas ou até mesmo reticuladas podem ser formadas por meio do ataque dos grupos isocianatos do MDI às estruturas amidas previamente formadas (figura 7).

Figura 7. Formação de ramificações na cadeia principal do PET (TANG; et al., 2007).

A formação das ramificações e reticulações aumenta à medida que o teor de MDI empregado é maior. Com um número elevado de moléculas de MDI no sistema muitas reações entre o PET e o MDI ocorrerão apenas em uma das extremidades reativas da molécula de MDI. Portanto, a outra extremidade da molécula, contendo o grupo isocianato, fica desimpedida para reagir com um grupo amida formado na cadeia principal do PET em reações de extensão de cadeia previamente ocorridas.

A incorporação e a reação simultâneas dos extensores de cadeia com o PET são conduzidas por meio de processamento reativo, na maioria dos casos empregando o processo de extrusão. Durante o processamento por extrusão, o cisalhamento e o aquecimento ocasionam a plastificação do material e geram as condições de temperatura necessárias para a ocorrência das reações de extensão de cadeia. Pelo fato dos extensores de cadeia serem bastante reativos, a secagem do polímero antes do processamento é um fator de grande importância para evitar

reações de decomposição do extensor de cadeia durante o processamento reativo (DAVER et al., 2008).

2.6. Técnicas empregadas para a caracterização de polímeros reciclados

A caracterização das propriedades dos polímeros reciclados pode ser feita com o emprego das técnicas convencionais comumente utilizadas para o estudo de sistemas poliméricos, as quais são descritas por Canevarolo Jr. et al. (2004) e que incluem espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho (FTIR); difração de raios X, ressonância magnética nuclear (RMN), espalhamento de luz, métodos cromatográficos de análise, microscopias ótica e eletrônica, análises térmicas, ensaios mecânicos, ensaios reológicos, análises dielétricas, entre outras. Abaixo é feita uma breve descrição das técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

2.6.1. Análise termogravimétrica (TG)

A análise termogravimétrica é um tipo de análise térmica que estuda o comportamento de perda de massa da amostra em função da temperatura ou tempo, quando submetida a um aumento progressivo de temperatura. Esta técnica permite estudar modificações que o aquecimento provoca no material, proporcionando obter informações a respeito de sua decomposição térmica, oxidação, combustão, desidratação, entre outras. As análises são realizadas em um forno (célula de medida), no qual a amostra é aquecida ou resfriada sob taxa

controlada e em atmosfera previamente estabelecida. As alterações de massa ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor seletivo que inclui termopares, balança, sensor calorimétrico, medidor de deslocamento e detector de gás. A unidade controladora recebe o sinal amplificado que foi gerado pelo transdutor para convertê-lo em uma resposta de perda de massa em função de tempo ou temperatura que servirá de parâmetro para a interpretação da análise (CANEVAROLO JR. et al., 2004).

2.6.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) por fluxo de calor

A técnica de DSC mede o fluxo de calor absorvido ou liberado pela amostra em função do aumento ou diminuição de temperatura para ensaios dinâmicos ou em função do tempo para ensaios isotérmicos. A medida é feita a partir da diferença de temperatura entre a amostra a ser analisada e o padrão de referência (porta-amostra vazio) em função da temperatura, de maneira rigorosamente controlada. Ambos os porta-amostas são posicionados sobre um mesmo disco e aquecidos por uma única fonte de calor. A diferença de temperatura entre os dois porta-amostras é convertida em fluxo de calor endotérmico ou exotérmico, por meio da comparação de padrões conhecidos a partir de calibração previamente realizada no equipamento. Temperatura de transição vítrea, temperatura de fusão, entalpias de fusão e de cristalização e calor específico do material são algumas das propriedades que podem ser obtidas a partir da análise de DSC (CANEVAROLO JR. et al., 2004).

2.6.3. Viscosidade intrínseca (IV)

A viscosidade de uma solução está diretamente relacionada ao tamanho das moléculas (cadeias) do polímero. A medida pode ser feita dissolvendo o polímero em questão em um solvente apropriado com a concentração conhecida. Empregando um viscosímetro capilar de diluição, efetuam-se medidas de tempo de escoamento do solvente puro e de soluções em concentrações diferentes, à temperatura controlada. O método é simples e eficaz, permitindo correlacionar a viscosidade com a massa molecular, o que proporciona uma importante ferramenta para a caracterização de polímeros (DYBALLA et al., 2006; BILLMEYER, 1971).

A partir dos tempos de escoamento das soluções é possível obter outras grandezas relacionadas como a viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero por extrapolação gráfica. O cálculo da viscosidade pode ser realizado por inúmeras equações matemáticas, sendo que as mais utilizadas são as equações de Huggins, Kraemer, Martin e Schulz-Blaschke (COUTINHO et al, 2006; MANCINI et al., 2004):

$$\text{Viscosidade relativa:} \quad \eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (1)$$

$$\text{Viscosidade específica:} \quad \eta_{esp} = \eta_r - 1 = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (2)$$

$$\text{Viscosidade reduzida:} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (3)$$

$$\text{Viscosidade inerente:} \quad \eta_{iner} = \frac{\ln \eta_r}{C} \quad (4)$$

Combinando as Equações (1) e (2), Solomon e Ciuta in: Coutinho (2006), chegaram a Equação (5), que é empregada para se determinar a viscosidade intrínseca.

$$\text{Viscosidade intrínseca: } [\eta] = (\eta_{sp}/C)_{c=0} = [(\ln \eta_r)/C]_{c=0} \quad (5)$$

Segundo Mancini (2004), os valores de viscosidade intrínseca podem ser transformados em massa molar viscosimétrica média (M_n) através da equação de Berkowitz (BILLMEYER, 1975; KARAYANNIDIS, 1993).

$$\text{Massa Molar Viscosimétrica: } M_n = K[\eta]^a \quad (6)$$

Segundo Nicholson (1997), as constantes “K” e “a” possuem valores específicos que são funções de temperatura e solventes empregado.

Karayannidis (1993) menciona que esta equação é válida para massas molares de 2.000 a 200.000 g/mol, uma vez que foi obtida empregando medidas de viscosidade intrínseca e massa molar ponderal média (M_w) por cromatografia líquida de alta performance nesta faixa de massa molar (MANCINI, 2004).

2.6.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A técnica de FTIR consiste na emissão de radiação no infravermelho da fonte geradora para a amostra, que por sua vez, absorve parte desta radiação transformando em energia molecular vibracional (SILVERSTEIN, 2005).

Basicamente, a técnica mede a fração em determinado comprimento de onda ou número de onda da energia transmitida ou absorvida em relação à incidente (SMITH, 1979). Segundo Graf (1987), é essencial para análises de micro amostras ou áreas específicas da amostra.

Esta técnica é muito empregada na identificação e caracterização de materiais, incluindo os poliméricos, pois é possível empregar os modos de transmissão ou de reflexão. A identificação é fundamentada na presença de absorção de bandas características que correspondem a grupos químicos presentes na amostra (SILVERSTEIN, 2005).

Silverstein (2005) menciona que existem dois tipos de vibrações moleculares que absorvem radiação infravermelha, as axiais que são movimentos rítmicos ao longo do eixo de ligação e, as angulares, as quais representam variação entre o ângulo de ligação.

2.6.5. Ensaio mecânicos de tração

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são de grande importância e interesse científico e tecnológico, pois possibilita estudar possíveis limites mecânicos que os materiais estarão submetidos em suas aplicações corriqueiras (CANEVAROLO JR. et al., 2004).

Os ensaios são realizados por meio da aplicação de uma solicitação mecânica ao material sob condições controladas, normalmente se aplica uma deformação sob velocidade constante até a ruptura do material ou até que a tensão ou a deformação alcance um valor pré-determinado, conforme especificações da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D 638 (2003). Durante o ensaio

mecânico é realizada a aquisição de dados, os quais possibilitarão montar gráficos de deformação sob tração, tensão sob flexão e tensão sob compressão, dependendo do tipo de ensaio ao qual o material está submetido (CANEVAROLO JR. et al., 2004).

2.6.6. Ensaio reológico por placas paralelas

Os ensaios reológicos possuem a finalidade de estudar o fluxo e a deformação da matéria, através da aplicação de tensões ou deformações no material no estado fundido.

Os ensaios podem ser conduzidos com velocidade angular pré-determinada entre as placas, ou através da aplicação de uma tensão pré-determinada. As tensões e velocidades angulares aplicadas possuem baixa intensidade e deste modo, a estrutura microscópica do sistema polimérico é pouco danificada, permitindo então ser analisada a partir das respostas obtidas em função da aplicação de velocidades e tensões.

3. OBJETIVOS

A proposta central deste projeto foi buscar alternativas para a reciclagem de resíduos industriais de poli(tereftalato de etileno) (PET) oriundos do processo de fiação e confecção de tecido não tecido (TNT) que representam custos adicionais relacionados ao descarte de material às indústrias do setor e problemas ambientais quando o descarte destes materiais é feito de maneira incorreta.

Durante o processo de fabricação de mantas de TNT é inevitável a formação de rejeitos de polímeros nos equipamentos da linha de produção. O material utilizado como matéria-prima para o processo é o PET reciclado (originado principalmente de embalagens de alimentos) incorporado com aditivos como colorantes e estabilizantes, que se acumula na forma de borras nos equipamentos e não pode ser inserido novamente no sistema, resultando em gastos à indústria e prejuízos ao meio ambiente quando o descarte é feito de maneira incorreta. Este material ainda possui um potencial econômico considerável que pode ser reaproveitado.

Foi desenvolvido um estudo para viabilizar o uso dos rejeitos de PET para a confecção de novos objetos a partir da incorporação de aditivos do tipo extensores de cadeia que tem como finalidade aumentar a massa molar do polímero e restituir propriedades mecânicas e reológicas que sofreram depreciação após as várias etapas de degradação em que o polímero foi submetido.

Com os resultados obtidos nesta pesquisa, se criou um suporte de conhecimentos necessários para a mudança de alguns procedimentos industriais que possam conduzir ao reaproveitamento dos resíduos de PET gerados nas linhas de produção na forma de novos produtos, agregar valor econômico a estes resíduos,

reduzir custos com as operações de descarte, diminuir o volume de material descartado em aterros sanitários e, reduzir o impacto ambiental associado ao descarte destes materiais.

4. METODOLOGIA

4.1. MATERIAIS

O rejeito de PET foi obtido por doação da empresa Fiberweb Bidim Ind. e Com. de Não-Tecidos Ltda., enquanto que o extensor de cadeia polifenilisocianato de polimetileno (MDI - Isocianato) foi obtido por doação da Dow Corning do Brasil Ltda. e o aditivo difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (Difosfito - Fosforado) da Ciba Especialidades Químicas Ltda.. O extensor de cadeia dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (PMDA - Anidrido) foi comprado da Acros Organics BVBA.

O rejeito de PET é proveniente do processo de fabricação de mantas de tecido não tecido, cuja matéria-prima é constituída predominantemente por *flakes* gerados da moagem de garrafas de bebidas, além de PET virgem, pigmentos (negro de fumo) e outros aditivos. A composição detalhada deste material é omitida de modo a preservar os direitos da empresa.

É sabido que o rejeito ao ser descartado já passou por processos de degradação, oxidação e hidrólise, se tornando impróprio para o reaproveitamento na própria linha de fabricação, a não ser em concentrações pequenas.

Os extensores de cadeia possuem diferentes grupos ativos que proporcionam reatividade distinta, conforme o grupo funcional.

O extensor de cadeia polifenilisocianato de polimetileno é um derivado do difenilmetano diisocianato (MDI). A representação de sua estrutura química é feita na figura 8 (DOW CORNING, 2001).

Figura 8. Representação do polifenilisocianato de polimetileno (DOW CORNING, 2001).

As principais propriedades do polifenilisocianato de polimetileno são apresentadas na tabela 2. O número CAS (Chemical Abstracts Service) deste composto é 9016-87-9 (DOW CORNING, 2001).

Tabela 2- Propriedades do polifenilisocianato de polimetileno (DOW CORNING, 2001).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa molar média	340	g/mol
Funcionalidade	2,7	Sítios ativos
Ponto de fulgor	>204	°C
Densidade	1,23	g/ml @ 25°C
Grau de pureza	31	%

O extensor empregado com grupos funcionais fosforados é um organo-fosfito de elevado desempenho que proporciona proteção contra a degradação termooxidativa dos polímeros durante o processamento, decompondo hidroperóxidos e inibindo a formação de radicais livres. A estrutura química do difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol é representada na figura 9 (CIBA, 2007).

Figura 9. Representação do difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (CIBA, 2007).

Algumas das propriedades físico-químicas do difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol são apresentadas na tabela 3. O número CAS deste composto é 26741-53-7 (CIBA, 2007).

Tabela 3- Propriedades do difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol (CIBA, 2007).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa molar média	604	g/mol
Funcionalidade	2	Sítios ativos
Ponto de fulgor	168	°C
Densidade	0,43	g/ml
Grau de pureza	P.A.	

A figura 10 representa a estrutura química do extensor de cadeia com grupos funcionais anidridos. Este composto é o extensor de cadeia mais empregado em pesquisas científicas, conhecido como PMDA.

Figura 10. Representação do dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ACROS ORGANICS, 2001).

Algumas das propriedades físico-químicas do PMDA são apresentadas na tabela 4. O número CAS deste composto é 89-32-7 (ACROS ORGANICS, 2001).

Tabela 4- Propriedades do dianidrido 1,2,4,5-benzenotetracarboxílico (ACROS ORGANICS, 2001).

Propriedade	Valor	Unidade
Massa molar média	218	g/mol
Funcionalidade	4	Sítios ativos
Ponto de fulgor	287	°C
Densidade	1,68	g/ml
Grau de pureza	P.A.	

4.2. MÉTODOS

4.2.1. Moagem do rejeito de PET

O processo de redução de tamanho de partícula das placas do rejeito até dimensões adequadas à extrusão se iniciou em um moinho de martelo, em que as placas foram fragmentadas até obter granulometria apropriada para a etapa seguinte de moagem em um moinho de facas piloto, para obter partículas com dimensões aproximadas de 5 mm de diâmetro. Ao final da moagem a granulometria do material se apresentou de forma variada, próximo ao pó. Todo o processo de redução de tamanho de partícula foi feito em temperatura e atmosfera ambiente.

4.2.2. Pré-extrusão

O procedimento que precede a extrusão é constituído da padronização das misturas com emprego de um desenho de experimento por método de Taguchi (tabela 5).

Tabela 5- Desenho de experimento do processamento por extrusão.

nº Experimento	Aditivo	Razão
1	1	1
2	1	2
3	1	3
4	2	1
5	2	2
6	2	3
7	3	1
8	3	2
9	3	3

Todos os experimentos (tabela 5) foram executados com 800 g de PET e as proporções correspondentes de aditivos, conforme descrito na tabela 6 e

seguindo o desenho de experimento, foram adotadas como nível baixo “1”, nível médio “2” e nível alto “3”.

Tabela 6- Correspondência numérica do desenho de experimento.

Aditivo	Tipo	Razão	Concentração % (m/m)
1	Isocianato	1	0,05
2	Anidrido	2	0,15
3	Fosforado	3	0,30

Antes da extrusão foi feita a secagem primaria do material particulado durante 4 horas em temperatura de 120 °C em uma estufa QUIMIS modelo 0314N242 com circulação forçada de ar; Na sequência, as amostras foram pesadas, etiquetadas e misturadas com quantidades respectivas de aditivos conforme tabela 7.

Tabela 7- Identificação das amostras.

Siglas	Tipo	Concentração % (m/m)
Is05	Isocianato	0,05
Is15	Isocianato	0,15
Is30	Isocianato	0,30
An05	Anidrido	0,05
An15	Anidrido	0,15
An30	Anidrido	0,30
Fos05	Fosforado	0,05
Fos15	Fosforado	0,15
Fos30	Fosforado	0,30

Posteriormente à secagem, o material passou para a etapa de pré-mistura manual dos aditivos, empregando um utensílio metálico de aço inoxidável, de modo a homogeneizar a mistura momentos antes de ser processada na extrusora. A homogeneização ocorreu até se verificar e julgar que todo o aditivo estava completamente disperso e homogeneizado no PET moído.

4.2.3. Extrusão

O processo de extrusão reativa se iniciou com o aquecimento e estabilização da extrusora monorosca IMACOM, com diâmetro de rosca igual a 25mm e L/D igual a 30, conforme os parâmetros de temperatura indicados na tabela 8.

Tabela 8- Temperaturas de processamento da extrusora.

Região	Temperatura (°C)
Alimentação	200
Compressão/Plastificação	290
Dosagem/Controle de Fluxo/Mistura	310
Matriz	260

Após a estabilização de temperatura da extrusora a rosca de extrusão foi acionada 30 minutos antes do início da extrusão até atingir 100 rpm, juntamente com a circulação contínua e forçada de água na região de alimentação da extrusora e o enchimento da calha com água para resfriamento do material.

Com todos os parâmetros pré-estabelecidos, iniciou o processo de extrusão, adicionando quantidades suficientes para manter a rosca sempre coberta de material.

O material após ser extrudado foi resfriado na calha contendo água à temperatura ambiente e, acondicionados em sacos plásticos etiquetados conforme as concentrações de mistura.

4.2.4. Processamento por Injeção

As amostras dos materiais extrudados foram divididas de modo que parte foi utilizada para a caracterização mecânica e parte para as demais caracterizações. A parte empregada para a caracterização mecânica foi devidamente seca durante 4 h em temperatura de 120 °C na estufa QUIMIS, acondicionadas em sacos plásticos e transportadas à unidade de injeção. Devido ao fato dos particulados encontrarem-se em tamanhos irregulares, o que dificultava a alimentação da injetora, optou-se por realizar novo processo de moagem em um picador KIE, modelo MAK 250. O material devidamente particulado foi submetido à secagem na estufa FANEM modelo 320E com circulação forçada de ar em temperatura de 90 °C por 13 h até o início da injeção dos corpos de provas para o ensaio mecânico. Momentos antes da injeção reservou-se uma pequena fração de cada composição para a caracterização reológica dos materiais.

A injeção dos corpos de provas ocorreu na injetora BATTENFELD HM60/350 sob os parâmetros da tabela 9.

Tabela 9- Parâmetros do perfil de temperatura da injetora.

Perfil de temperatura		
Região	Temperatura (°C)	
Alimentação	220	
Plastificação	255	
Mistura/Dosagem	255	
Bico	270	
Molde	70	
Dosagem		
Item	1º Estágio	2º Estágio
v [mm/s]	120	230
V [cm³]	2,00	35,00
p [bar]	20	30
Atraso Descomp/ Dosagem [s]	0,50	
Almofada de massa mín. [cm³]	6,18	
Descompressão		
Item	Valor	
Q [cm³/s]	35,00	
V [cm³]	2,00	
Injeção		
Item	1º Estágio	2º Estágio
Q [cm³/s]	12	12
V [cm³]	0	28,00
p [bar]	650	650
Atraso injeção [s]	0,20	
Pressão posterior		
Item	1º Estágio	
Tempo de resfriamento [s]	15	
Início em função do volume [cm³]	6,55	
Pressão [bar]	520	
Tempo [s]	14	

4.2.5. Caracterização

A preparação das amostras para a caracterização foi realizada com o auxílio de uma lâmina cortante, obtendo pequenos fragmentos, os quais foram acondicionados em frascos de vidro identificados antes das análises.

4.2.5.1. Análises de TG/DSC simultâneo

As análises de TG/DSC simultâneo foram conduzidas em um equipamento SETARAM modelo LABSYSTM com fluxo de argônio (50 mL/min) em uma taxa de aquecimento constante de 10 °C por minuto, iniciando-se da temperatura ambiente até atingir 900 °C, posteriormente resfriado gradativamente até a temperatura de 90 °C.

4.2.5.2. Análises de DSC

As análises de DSC foram executadas em um equipamento TA INSTRUMENTS modelo Q10, empregando o gás nitrogênio puro para a purga do forno. A taxa de aquecimento empregada foi de 10 °C por minuto, partindo-se da temperatura ambiente (25 °C) até 350 °C.

4.2.5.3. Análises de viscosidade intrínseca (IV)

A caracterização viscosimétrica foi realizada em um viscosímetro Ubbelohde 1-B instalado em um banho de água, conforme o sistema visualizado na figura 11.

Figura 11. Sistema para determinação de viscosidade intrínseca do PET.

O solvente orgânico para a análise viscosimétrica foi preparado pesando-se 150 g (quantidade correspondente à 60% em massa) de Fenol e 100 g (quantidade correspondente à 40%) de 1,1,2,2-tetracloreto, seguida da mistura em um frasco de vidro apropriado.

As amostras do polímero guardadas em pequenos frascos de vidros com tampa, foram solubilizadas em 9 mL da solução de solvente previamente reservada de razão 60:40 m/m, produzindo deste modo soluções com concentrações de 0,5% do polímero (MANCINI et al., 2004). A solubilização foi realizada em temperatura ambiente, sem a necessidade de aquecimento, ocorrendo à solubilização total das amostras de um dia para o outro.

Com as amostras devidamente solubilizadas, determinou o tempo de escoamento do solvente puro (mistura 60:40 - fenol:1,1,2,2-tetracloreto) e, na sequência, o tempo de escoamento das soluções poliméricas em mais três diluições da própria solução polimérica. Todos os tempos aferidos foram realizados em temperatura controlada de $30 \pm 0,01$ °C, com auxílio de um banho termostático TECNAL modelo TE - 184. As diluições foram realizadas diretamente no

viscosímetro com a adição de solvente puro. A partir dos tempos de escoamento do solvente e das amostras em várias concentrações, foi calculada a viscosidade relativa e intrínseca mediante o emprego das equações 1 e 5 (ASTM D 4603, 2003).

A razão entre o tempo de escoamento da solução polimérica e o tempo de escoamento do solvente equivale à viscosidade relativa (η_r) do polímero em determinada concentração. O limite da razão do logaritmo neperiano de η_r pela concentração quando a concentração tende a zero, equivale à viscosidade intrínseca $[\eta]$ do polímero, que é uma propriedade que não depende da concentração do polímero e está diretamente relacionada com a massa molar do polímero. Desta forma, a massa molar viscosimétrica (M_v) do rejeito de PET foi calculada com o uso da equação de 7, adotando os valores de “K” igual a $3,29 \cdot 10^4$ e de “a” igual a 1,54.

$$\text{Massa Molar Viscosimétrica:} \quad M_n = 3,29 \cdot 10^4 [\eta]^{1,54} \quad (7)$$

4.2.5.4. Análises de FTIR

Para as análises de FTIR as amostras dos polímeros na forma de pó foram diluídas em KBr e posteriormente prensadas para a confecção de pastilhas.

As pastilhas foram submetidas à análise de FTIR, empregando o equipamento de marca SHIMADZU modelo IR PRESTIGE – 21. Os espectros foram coletados em modo de transmitância, com 16 varreduras e resolução de 4 cm^{-1} .

Na tentativa de minimizar a interferência do negro de fumo no espectro de FTIR dos materiais, foram realizadas também análises dos materiais após um processo de purificação. A purificação consistiu na solubilização das amostras em

13 ml de solvente (mistura 60:40 - fenol:1,1,2,2-tetracloroetano) preparadas para as análises de IV, seguido de filtragem à vácuo com auxílio de um Kitassato ligado por meio de uma mangueira a uma bomba de vácuo TECNAL modelo TE - 0581. Os sobrenadantes retidos nos papéis de filtro foram descartados. Cada solução remanescente foi segregada em frascos específicos que receberam quantidades significativas de álcool etílico P.A. para a precipitação do polímero. O precipitado foi extraído com auxílio de uma pipeta de Pasteur. A separação do precipitado e do sobrenadante remanescente foi realizada com a ajuda da centrífuga FANEM modelo 208N que possibilita o posicionamento de até 6 tubos de 15 mL ao mesmo tempo.

Após processar a separação máxima do solvente, o precipitado do polímero foi seco na estufa QUIMIS modelo 0314N242 com circulação forçada de ar em temperatura de 60 °C durante 96 horas. Destas amostras foram confeccionadas pastilhas de KBr e submetidas às análises de FTIR no equipamento SHIMADZU, modelo IR PRESTIGE – 21, com coleta de dados em modo de transmitância, com 16 varreduras e resolução de 4 cm⁻¹, análogo ao descrito anteriormente.

4.2.5.5. Ensaios de tração

Os corpos de provas previamente injetados foram submetidos ao ensaio mecânico em um equipamento EMIC DL3000, com célula de carga de 20 kN. Antes de serem ensaiados, os corpos de provas foram climatizados durante 40 horas no ambiente da sala de ensaio. Os ensaios foram realizados conforme a norma ASTM D638. A velocidade de ensaio utilizada para todos os corpos de provas foi ajustada para atender o intervalo de tempo de análise entre 0,5 à 5 min definido pela norma

ASTM D638, sendo de 0,30 mm/s e a distância entre garras empregada foi de 100 mm.

Para o ensaio foram empregados 10 corpos de provas para cada amostra.

4.2.5.6. Ensaios reológicos por placas paralelas

O ensaio reológico foi conduzido em um reômetro ANTON PAAR de modelo PHYSICA MCR301, que emprega o gás nitrogênio como meio para controlar a temperatura. O gás nitrogênio é aquecido e inserido no ambiente da amostra, por isto é de fundamental importância estar dentro da pressão de trabalho do equipamento. O mesmo vale para o ar sintético, que faz a lubrificação do sistema de movimentação do eixo do equipamento. O banho termostático, que promove o resfriamento da camisa externa do reômetro, foi regulado para trabalhar em 20 °C.

O reômetro foi configurado para adquirir dados referentes ao ensaio de tensão controlada com frequência constante de 1 rad/s e tensão de 200 Pa em isoterma de 285 °C.

O equivalente a um béquer de 50 ml de material foi devidamente segregado das amostras encaminhadas para a injeção. Estas amostras, devidamente etiquetadas, foram subdivididas em béqueres de 20 ml, o que representa a realização de três repetições com margem segura do ensaio reológico.

As amostras para o ensaio foram secas em uma estufa VACUCEL modelo VUK/VU 55 por 8 horas a 120 °C sob vácuo. O transporte das amostras para o local de ensaio foi realizado com o uso de um dissecador contendo sílica gel.

O reômetro foi aquecido até a estabilização do sistema em 285 °C. Após a estabilização da temperatura, o equipamento foi preparado para o ensaio, posicionando os pratos a uma distância de 25 mm entre eles e adicionado o material para o ensaio.

A quantidade de amostras colocada entre os pratos do reômetro foi suficiente para completar por inteiro a distância entre placas de 1 mm, conforme exemplificado na figura 12. As placas antes de chegar a posição de 1 mm entre elas, é parada para realizar a limpeza do excesso de material que fica ao redor dos pratos, evitando assim possíveis interferências nos ensaios. Após estarem todos os parâmetros (temperatura, pressão de gás nitrogênio, pressão de gás oxigênio, distância entre pratos) dentro das especificações configuradas, iniciou-se o ensaio.

Figura 12. Dispositivo de pratos paralelos para análise reológica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Extrusão

Inicialmente as condições de trabalho da extrusora monorosca para o processamento do rejeito de PET foram ajustadas para as temperaturas de 200, 230, 250 e por fim 250 °C nas zonas de alimentação, compressão, dosagem e matriz, respectivamente, e a rotação da rosca em 40 rpm. Estas condições foram adaptadas para processar o rejeito de PET sem a presença de qualquer aditivo, sendo que o material fundido se apresentava com viscosidade e resistência mecânica baixas. Possivelmente estas propriedades foram resultantes do alto grau de degradação do material. Entretanto, com a incorporação do estabilizante Irgafos 126 em concentração de 0,15 % em massa ao rejeito de PET, que tinha a finalidade de minimizar o avanço termo-oxidativo do material, foi observado um aumento súbito no torque da extrusora, evidenciando alguma reação química do estabilizante Irgafos 126 com o polímero. Para diminuir a viscosidade do material e permitir a continuidade do processo de extrusão, foi necessário o aumento da temperatura em alguns campos. O perfil de temperatura anterior passou para 200, 270, 290 e 260 °C, respectivamente da alimentação para matriz. Nestas condições, o material pôde fluir pela matriz e a capacidade de formação de fios sem o rompimento se mostrou evidente.

A inesperada ação do Irgafos 126 sobre as propriedades reológicas do rejeito de PET durante a extrusão trouxe a suspeita de que o estabilizante poderia estar agindo como um extensor de cadeia para o PET. Devido a este efeito do estabilizante Irgafos 126 sobre o PET, foi decidido que as outras amostras contendo

os demais extensores, seriam processadas sem a presença do estabilizante em questão.

A suspeita da ação do Irgafos 126 como extensor de cadeia para o rejeito de PET foi reforçada durante o processamento do rejeito de PET em presença dos extensores de cadeia MDI e PMDA, pois foram necessários os mesmos ajustes de aumento de temperatura nos campos da extrusora feitos durante o processamento da amostra contendo o estabilizante, assim como foi observado um comportamento similar quanto à capacidade de formação de fios do material extrudado.

O extensor fosforado empregado (figura 9) possui dois átomos de fósforo em sua estrutura química que formam dois sítios reativos, os quais são responsáveis pela sua ação como estabilizante (CIBA, 2007).

Alguns extensores de cadeia para o PET como o hexaclorociclotrifosfazeno (6-Cl-CP) (SCAFFARO et al., 2005) e o trifenilfosfito (CAVALCANTI et al., 2007) têm núcleos de fósforo como sítios reativos que se unem as cadeias poliméricas. Portanto, é possível que os dois átomos de fósforo do aditivo Irgafos 126 possam atuar como pontos de reação para extremidades de cadeias do PET, possibilitando um efeito de extensão de cadeia para o polímero. Entretanto, a confirmação deste efeito só pode ser feita mediante a realização de análises, tais como as de FTIR.

A extrusão do rejeito de PET em presença de glicerol como um possível extensor de cadeia também provocou mudanças intensas nas propriedades do material durante o processo. Entretanto, de forma oposta ao que foi verificado com a inserção dos outros aditivos. A incorporação do glicerol gerou uma diminuição considerável na viscosidade do PET fundido. A justificativa para este efeito é que nas condições de extrusão empregadas, o glicerol não deve reagir com as

extremidades das cadeias do PET, unindo-as de forma a atuar como um extensor de cadeia, mas deve causar a cisão da cadeia principal do polímero, provocando a diminuição da massa molar do PET. Vale ressaltar que, assim como na síntese do PET, o crescimento da cadeia polimérica e a sua cisão, que provoca a diminuição da massa molar, são reações químicas inversas e o deslocamento químico no sentido desejado depende de ajustes nas condições do processo como pressão, temperatura e concentração de reagentes. Portanto, é possível que o glicerol em condições diferentes às daquelas usadas na extrusão possa reagir e provocar outras mudanças nas propriedades do PET.

5.2. Análises térmicas

5.2.1. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial simultâneas (TG/DSC Simultâneas)

As análises termogravimétricas dos materiais foram conduzidas com o intuito de verificar se as modificações estruturais geradas na estrutura química do PET poderiam resultar em alterações nas propriedades térmicas do polímero, tais como: estabilidade térmica, grau de cristalização, deslocamentos de temperaturas de fusão, variação de entalpia nas amostras, etc.

Na figura 13 são representadas as curvas de termogravimetria (TG) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC) de uma das amostras. Ambas as curvas são obtidas simultaneamente, possibilitando uma integração mais precisa entre os dados obtidos a partir das duas análises.

Figura 13. Curvas de TG e DSC da amostra R-PET com 0,05% de Aditivo Fosforado.

Na figura 14 é feita uma comparação entre os termogramas de perda de massa das amostras (TG).

Figura 14. Comparação de curvas de TG dos materiais.

Na comparação das curvas de TG dos materiais (figura 14) obtidos do processamento do rejeito de PET com diferentes extensores de cadeia não foram detectadas mudanças significativas no perfil das curvas que indicassem diferenças na estabilidade térmica ou no processo de decomposição térmica dos materiais. Entretanto, nas curvas de DSC foram observadas variações de intensidade na temperatura em torno de 250 °C que se referem à entalpia de fusão da fase cristalina do PET. Na figura 15 é feita uma comparação entre as curvas de DSC dos materiais, focalizando a região de fusão.

Figura 15. Comparação de curvas de DSC dos materiais.

A partir da integração das áreas dos picos relativos à fusão nas curvas de DSC, foi possível fazer uma comparação entre as diferenças de cristalinidade dos materiais, uma vez que a entalpia de fusão é proporcional a área do pico e uma função do teor de fase cristalina no material (figura 16).

Figura 16. Área dos picos de fusão em função da porcentagem de aditivo.

Observa-se que existe uma tendência de redução da área do pico de fusão (cristalinidade) com o aumento do teor de extensor de cadeia na amostra. Este efeito deve estar relacionado à formação de ramificações na cadeia do PET nos pontos de reação com os extensores de cadeia que caracteriza a própria natureza de reação de extensão de cadeia.

5.2.2. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Embora a técnica de TG/DSC simultânea permita obter duas respostas térmicas a partir da mesma porção do material utilizada como amostra, em alguns casos, em que a sensibilidade e a precisão são decisivas na conclusão de resultados, o uso das técnicas de TG e DSC convencionais separadamente pode ser uma opção mais adequada. Buscando confirmar os dados obtidos por TG/DSC simultânea e obter parâmetros mais precisos para a determinação da entalpia de

fusão e cálculo do teor de fase cristalina do PET, foram realizadas análises de DSC convencional em um equipamento TA INSTRUMENTS modelo Q10.

A figura 17 apresenta uma comparação entre as curvas de DSC obtidas pelos métodos simultâneo e DSC convencional, em que é possível observar que há variações nas temperaturas de fusão obtidas por DSC em relação aos de TG/DSC simultâneas. Este deslocamento da temperatura de fusão pode estar associado ao material que foi empregado como porta-amostras para os ensaios, pois o material usado para o TG/DSC é a alumina, enquanto no DSC convencional é o alumínio. A taxa de condutividade térmica do alumínio é 247 W/m.K (VAN VLAK, 1984), sendo maior do que a da alumina [39 W/m.K (VAN VLAK, 1984)]. Assim, é plausível ocorrer o deslocamento da temperatura.

Figura 17. Comparação entre as temperaturas de fusão entre os métodos de (a) TG/DSC e (b) DSC.

Para os cálculos de entalpia e grau de cristalinidade, foram empregados os valores do DSC convencional, empregando cápsulas de alumínio como porta-amostras. Desta forma, a temperatura de fusão de todas as amostras ficou situada em torno de 246 °C.

O grau de cristalinidade (X_c) das amostras (tabela 10) foi calculado com base na energia de entalpia de fusão do PET virgem (ΔH_m^0), 140 J/g (READING; PRICE; ORLIAC, 2001; WUNDERLICH, 1980; KONG; HAY, 2002) e da entalpia de fusão do polímero determinada por DSC, empregando a equação 8.

Grau de cristalinidade:
$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (8)$$

A tabela 10 apresenta os valores de entalpia determinados por DSC e o grau de cristalinidade (X_c) calculado a partir da equação 8.

Tabela 10- Grau de cristalinidade das amostras.

Amostra	Entalpia (J/g)	Cristalinidade (%)
R-PET	50,43	36,02
Fos05	54,74	39,10
Fos15	52,43	37,45
Fos30	48,11	34,36
An05	57,29	40,92
An15	49,79	35,56
An30	51,27	36,62
Is05	54,08	38,63
Is15	52,27	37,34
Is30	42,48	30,34

Na figura 18 os resultados de grau de cristalinidade dos materiais são apresentados na forma gráfica.

Figura 18. Grau de cristalinidade do PET em função da porcentagem de aditivo.

Observa-se que a presença dos extensores de cadeia em baixas concentrações provoca um aumento no grau de cristalinidade do PET. Entretanto, o grau de cristalinidade diminui à medida que a concentração dos aditivos aumenta, chegando ao grau mais baixo de cristalinidade (34,36 %) com o uso do extensor de cadeia isocianato na proporção de 0,30%. A única exceção ocorre com o uso do extensor de cadeia anidrido, em que o grau de cristalinidade diminui em concentrações do aditivo acima de 0,05%, mas permanece praticamente constante nas concentrações de 0,15 e 0,30 % do aditivo.

Este comportamento deve estar relacionado ao aumento de massa molar do polímero e à formação de ramificações em concentrações mais altas dos aditivos, que dificultam a organização estrutural e a cristalização.

5.3. Viscosidade intrínseca (IV)

A viscosimetria de soluções de polímeros é um método muito utilizado para a caracterização de macromoléculas por ser rápido, simples e fornecer informações sobre a massa molar (M_v), raio de giração e distâncias entre pontas de cadeia (*end-to-end*) de moléculas lineares e ramificadas. Pelo fato dos extensores de cadeia atuarem de forma a aumentar a massa molar do polímero, a utilização de uma técnica capaz de avaliar esta propriedade se torna imprescindível.

Na tabela 11 são apresentados os resultados de viscosidade relativa (η_r) (eq. 1) na concentração de 0,5 % do polímero, viscosidade intrínseca ($[\eta]$) (eq. 5) e massa molar viscosimétrica (M_v) (eq. 6) do polímero após o processamento reativo com os extensores de cadeia em três concentrações distintas.

Tabela 11- Resultados das análises de viscosimetria à 30°C.

Amostra	η_r à 0,5%	$[\eta]$ (dL/g)	M_v (g/mol)
R-PET	1,2455	0,4928	11.064
Fos05	1,2192	0,5436	12.868
Fos15	1,2252	0,5584	13.412
Fos30	1,2248	0,4822	13.527
An05	1,2111	0,4908	10.995
An15	1,2558	0,5124	11.749
An30	1,2577	0,5202	12.025
Is05	1,2187	0,5190	11.983
Is15	1,2309	0,5775	14.125
Is30	1,2451	0,6058	15.205

A determinação da massa molar por viscosimetria não é uma técnica absoluta por não ser conhecida uma relação exata entre a viscosidade intrínseca e a massa molar. Por isto, a massa molar determinada (eq. 6) por meio da viscosidade intrínseca (eq. 5) recebe o nome de massa molar viscosimétrica, pois para cada

concentração e solvente, existe um valor específico para as constantes “a” e “K”, a qual para o solvente fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60:40) foi empregado o valor de “K” igual a $3,29 \times 10^4$ mL/g e “a” igual a 1,54 (MANCINI, 2004).

Comparando os valores de massa molar viscosimétrica, pode-se observar que existe um aumento nas massas molares viscosimétricas em função da concentração empregada de aditivo, confirmando o efeito de todos os aditivos como extensores de cadeia.

Na figura 19, é feita uma comparação entre os valores de massa molar viscosimétrica para o R-PET com e sem os aditivos após a extrusão reativa.

Figura 19. Representação gráfica da massa molar viscosimétrica do R-PET sem e com aditivos, nas concentrações 0,05, 0,15 e 0,30 % a 30 °C.

Ao processar o R-PET em concentração de 0,05% de aditivo, sendo ele qual for, nota-se que o comportamento de extensão de cadeia se comporta de maneira semelhante, independente das funcionalidades ou pureza dos compostos.

Os extensores do grupo fosforado e anidrido apresentam funcionalidade 4 e o de grupo isocianato possui funcionalidade 2,7. A funcionalidade equivale ao número de grupos reativos em cada extensor que podem se ligar à cadeia polimérica. Como a funcionalidade dos aditivos é superior a 2, é possível e esperado que ocorram ligações cruzadas, além das ligações de extensão.

O aditivo de grupo Isocianato empregado possui grau de pureza de 31 %. No entanto, mesmo com este grau de pureza baixo em relação aos demais aditivos, que possuem grau PA, apresentou desempenho superior. Acredita-se que o motivo que levou ao comportamento superior com relação aos dos outros aditivos foi a funcionalidade do mesmo, pois julga-se que os aditivos com funcionalidade igual a 4, apresentem uma competição maior com a própria cadeia polimérica estendida, dificultando, deste modo, possíveis aumentos de M_v nas concentrações empregadas.

Entre os aditivos empregados, o de grupo isocianato foi o que promoveu o melhor resultado em relação ao aumento de massa viscosimétrica, em concentração de 0,30%, apesar deste aditivo possuir menor dispersão por se encontrar na forma líquida, enquanto os outros dois estão na forma de pó.

Considerando que as massas molares dos extensores de grupo anidrido, isocianato e fosforado sejam respectivamente 220, 380 e 570 g/mol, percebe-se que nas concentrações dos aditivos definidas em porcentagem (0,05%, 0,15% e 0,30%), o extensor de grupo anidrido foi empregado em proporção estequiométrica maior que os demais e mesmo assim apresentou o pior desempenho. Este fato pode estar

associado à própria reatividade de seus grupos funcionais e ao estado físico em que se encontra (pó), o que dificulta a reação com o polímero quando comparado, por exemplo, ao extensor de grupo isocianato que se encontra no estado líquido. No caso do extensor de cadeia fosforado que também se encontra no formato de pó, a reatividade dos grupos funcionais pode ter compensado o efeito de estado de agregação sólido.

5.4. Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

5.4.1. FTIR dos materiais sem purificação

A técnica de FTIR é uma das ferramentas mais sensíveis para avaliar a presença ou modificação de grupos químicos em compostos orgânicos, o que viabiliza a sua utilização no sentido de verificar as mudanças químicas ocorridas no rejeito de PET após a reação com os extensores de cadeia.

Na figura 20 é feita uma comparação entre os espectros de FTIR do rejeito de PET e do rejeito processado em presença de extensor de cadeia fosforado em três concentrações diferentes. A comparação entre os espectros das demais amostras, detalhando as regiões A1 e A2, é feita em figuras subsequentes. Devido à presença do negro de fumo no material, diversas bandas com máximos de absorção entre 500 e 1.600 cm^{-1} podem estar associadas a este aditivo, o que dificulta a interpretação dos resultados nesta região (O'REJLLYI, 1983). É possível que a banda de carbonila, característica dos grupos éster do PET, a qual se expressa próximo a 1.700 cm^{-1} também possa ser influenciada pela presença do negro de fumo.

Figura 20. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado.

Nas figuras 21, 22 e 23 são realizadas comparações entre os espectros do rejeito de PET e do rejeito modificado com os extensores de cadeia com detalhe de ampliação da região entre 3.200 a 2.700 cm^{-1} em destaque na figura 20 (região A1).

Figura 21. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo anidrido.

Figura 22. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado.

Figura 23. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo isocianato.

As bandas de absorções no espectro de FTIR na região de 2.800 a 2.900 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento de ligações C-H presentes nos compostos orgânicos (SILVERSTEIN, 2005). Percebe-se que, a partir da comparação entre os espectros das figuras 21 a 23, ocorreu um aumento na intensidade de absorção da

banda centrada em 2.887 cm^{-1} quando comparada às demais bandas do espectro. Entretanto, esta banda não se manifesta de maneira proporcional à concentração dos extensores de cadeia no polímero. A intensidade mais acentuada desta banda de absorção pode estar associada à formação de estruturas ramificadas na cadeia polimérica em decorrência da ação dos extensores que podem gerar grupos metilas e etilas.

Nas figuras 24, 25 e 26, são feitas comparações dos espectros do rejeito de PET e do rejeito modificado com os extensores de cadeia com detalhe de ampliação da região entre 1.550 a 2.050 cm^{-1} em destaque na figura 20 (região A2).

A banda com máximo de absorção em torno de 1720 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação do grupo carbonila (SILVERSTEIN, 2005), a qual se encontra predominantemente nos segmentos éster da cadeia polimérica do PET. Entretanto, devido ao grau elevado de degradação do material, o grupo carbonila também pode estar presente em outras estruturas da cadeia, como nos grupos aromáticos ou no próprio aditivo negro de fumo.

Figura 24. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo anidrido.

Figura 25. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado.

Figura 26. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo isocianato.

A reação dos extensores de cadeia com o PET é prevista para acontecer com grupos terminais éster da cadeia do PET, causando assim modificações na

banda de absorção no espectro de FTIR relativa ao grupo carbonila. Verifica-se nas figuras 24 a 26 que a presença dos extensores de cadeia causa algumas mudanças no perfil de absorção da banda de carbonila, como a tendência de formação de bandas mais resolvidas nesta região. Entretanto, apenas estas informações não permitem descrever com exatidão quais são as mudanças químicas que ocorrem na cadeia do PET com a ação dos extensores de cadeia e se existe alguma diferença nas estruturas químicas formadas, de acordo com o tipo de extensor de cadeia empregado.

5.4.2. FTIR dos materiais purificados

Na tentativa de diminuir a interferência do negro de fumo e de outros aditivos na composição de bandas dos espectros dos materiais e de melhorar a qualidade de informações adquiridas, as amostras foram submetidas a um processo de purificação prévio à obtenção dos espectros, conforme descrito na seção de materiais e métodos. Para permitir a comparação entre as intensidades de absorção das bandas, todos os espectros foram normalizados a partir da área da banda compreendida entre 2043 e 1884 cm^{-1} . A escolha desta banda para normalização foi feita pelo fato desta ser atribuída ao *overtone* do anel aromático e a princípio não ser afetada por modificações que possam ocorrer no polímero após a reação com os extensores de cadeia (SILVERSTEIN, 2005).

Na figura 27 é feita uma comparação entre os espectros de FTIR do rejeito de PET sem aditivos e contendo o extensor de cadeia fosforado em várias concentrações antes do processo de purificação e após a purificação.

a)

b)

Figura 27. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado: a) sem purificação e b) após purificação.

Percebe-se que a purificação resulta em mudanças nos espectros de FTIR. A mudança mais perceptível ocorre nas bandas em torno de 3400 cm^{-1} . As

bandas nesta região são relacionadas à presença de grupos hidroxilas. A purificação permite a formação de um perfil mais definido e característico das bandas de hidroxilas. Para facilitar a comparação dos espectros de todos os materiais em estudo, nas figuras 28, 29 e 30 são representados os espectros focalizando a região A1 delimitada na figura 27 b.

Figura 28. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo anidrido.

Figura 29. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo isocianato.

Figura 30. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado.

Nota-se que no rejeito de PET a banda de hidroxila é a mais intensa com relação a todos os outros espectros, ou seja, a incorporação dos extensores de cadeia ao rejeito de PET acarreta em diminuição de grupos hidroxilas livres no polímero. Embora a diminuição na intensidade das bandas de hidroxila não seja proporcional à concentração dos extensores empregados, este resultado confirma que todos os três extensores de cadeia empregados se ligam à cadeia polimérica por meio de reação química com grupos hidroxilas livres da cadeia polimérica. Vale ressaltar que o PET sem estar em elevado grau de degradação não apresenta bandas expressivas de hidroxilas (SILVERSTEIN, 2005). Os grupos hidroxilas são formados devido ao principal mecanismo de degradação do PET que consiste na cisão da cadeia polimérica por hidrólise. Mudanças no perfil das bandas compreendidas na região entre 2.800 a 2.900 cm⁻¹ também são observadas nos espectros dos materiais purificados, conforme já observadas nas análises feitas

antes da purificação. Estas mudanças são mais expressivas no rejeito de PET contendo o extensor de cadeia fosforado.

Outra região de grande interesse é compreendida em torno de 1700 cm^{-1} , em que se expressa a banda de carbonila, de maior intensidade nos espectros de FTIR. O PET apresenta grupos carbonilas em sua estrutura que podem estar constituindo grupamentos ésteres ou ácidos quando a cadeia polimérica sofre cisão. Nas figuras 31, 32 e 33 são representados os espectros focalizando a região A3 delimitada na figura 27 b, onde as bandas de carbonilas se expressam.

Figura 31. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo anidrido.

Figura 32. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo isocianato.

Figura 33. Comparação entre espectros de FTIR do rejeito de PET contendo o aditivo fosforado.

A incorporação dos extensores de cadeia ao rejeito de PET por extrusão reativa também provoca mudanças no perfil da banda de absorção de FTIR atribuída aos grupos carbonílicos. Neste caso, observa-se uma aparente diminuição da

intensidade e um alargamento da banda. A reação dos extensores de cadeia com os grupos terminais ácidos da cadeia do PET em que estão presentes os grupos carbonilas leva à formação de inúmeros outros grupos químicos como ésteres, amidas e organo-fosforados que também contém carbonilas. A modificação dos grupos ácidos leva ao deslocamento do máximo de absorção da banda, provocando o seu alargamento. Portanto, as modificações observadas no perfil de absorção das bandas de carbonilas também são indícios das reações dos extensores de cadeia com os grupos terminais ácidos da cadeia do PET. A região A2 delimitada na figura 27b é característica do pronunciamento de bandas de CO₂, não sendo de interesse ao estudo. Por outro lado, a região A4 da figura 27b apresenta algumas modificações perceptíveis de bandas. Entretanto, por ser uma região com alta densidade de bandas, a interpretação das informações se torna muito difícil e inviável.

5.5. Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios mecânicos representam a forma mais adequada para analisar os efeitos que as modificações estruturais causadas pelos extensores de cadeia provocam sobre as propriedades mecânicas do polímero.

Na figura 34 é apresentada a comparação dos resultados de resistência à tração dos materiais, cuja análise foi executada conforme recomendações da norma ASTM D 638.

Figura 34. Comparação entre a resistência à tração do rejeito de PET com diferentes extensores de cadeia.

A representação estatística dos resultados é feita por grupos baseados em variáveis de agrupamento categóricas ao longo do eixo “x”, sendo que o traço (chamado de *whiskers*) partindo do retângulo para cima e para baixo é representado pelo intervalo de 25% da distribuição (com exclusão dos *outliers*, que é um ponto que se encontra numericamente distante dos demais pontos); a caixa retangular representa a média de 50% dos pontos (*interquartile range* - IRQ); a barra entre o retângulo significa a média dos valores dos ensaios; *outliers* são representados por asteriscos. A figura 35 auxilia na compreensão da simbologia empregada.

Figura 35. Representação esquemática da distribuição dos pontos.

Os polímeros, de um modo geral, possuem comportamento mecânico que depende fortemente da temperatura e da taxa de deformação em que são solicitados. Levando-se em conta que todos os ensaios foram executados dentro da norma ASTM D 638 (2003), foi observado que o aumento da concentração de extensor de cadeia na amostra ocasiona aumento na resistência mecânica. No entanto, a adição de extensor em baixas concentrações aparentemente reduz a resistência à tração quando comparado com o R-PET isento de extensor. É possível que quando a concentração do extensor de cadeia seja baixa, ocorram reações preferenciais do PET com apenas uma extremidade (grupo reativo) do extensor de cadeia e em alguns casos estas reações possam ocorrer em regiões intermediárias da cadeia polimérica, o que levaria a mudanças estruturais do polímero e consequente diminuição de resistência à tração.

Na figura 36 são apresentados resultados de módulo de elasticidade para o PET em diferentes concentrações dos extensores de cadeia.

Figura 36. Comparação entre o módulo de Young do rejeito de PET com diferentes extensores de cadeia.

O módulo de Young é uma medida de rigidez do material. Consequentemente, é possível associar o módulo de Young às mudanças estruturais no material que tendem a afetar a elasticidade como mudança de transição vítrea, alteração de cristalinidade, formação de reticulações, presença de cargas e plastificantes etc. Conforme mostra a figura 36, a adição dos extensores de cadeia no PET provoca a redução do módulo elástico proporcionalmente à concentração dos aditivos. Este efeito pode estar associado à diminuição da cristalinidade do PET, verificada nos ensaios de DSC, e consequente aumento da fase amorfa no material. O aumento da fase amorfa tende a aumentar a plasticidade do material e a reduzir o módulo de elasticidade.

O desvio padrão dos valores encontrados pode estar associado à presença de imperfeições nos corpos de provas, como acúmulos de tensões, pois as trincas se propagam a partir de pequenos poros presentes no material.

5.6. Ensaios reológicos por placas paralelas

A viscosidade dos polímeros no estado fundido é intensamente afetada por alterações químicas promovidas na cadeia polimérica, como por exemplo, o aumento de massa molar. A incorporação de cargas e outros aditivos em muitas situações pode também alterar a viscosidade dos polímeros. Além de ser um indicativo direto das mudanças químicas sofridas pelo material, no caso do PET o aumento desta propriedade estabelece a melhoria na capacidade de processamento do material. Com a redução da massa molar do PET durante as várias etapas de processamento e outras condições de degradação que levam à formação do rejeito em estudo, o polímero passa a apresentar uma viscosidade tão baixa que inviabiliza a formação de fios e de uma estrutura do fundido necessária para a execução do processamento de extrusão. Assim, o aumento da viscosidade do rejeito de PET no estado fundido é uma propriedade determinante para a reutilização do rejeito em novas etapas de extrusão para a produção de artefatos de tecido não tecido.

Os resultados dos ensaios reológicos dos materiais são representados na figura 37 na forma de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento.

Figura 37. Comparação entre a viscosidade aparente do rejeito de PET com diferentes extensores de cadeia.

A comparação entre a viscosidade aparente do rejeito de PET sem aditivos e contendo os extensores de cadeia deixa claro o efeito expressivo do extensor de cadeia MDI (isocianato) em concentração de 0,30 % em massa (Is30). Neste caso, a viscosidade aparente quase que dobrou em todos os valores de taxa de cisalhamento analisados. Destaca-se também o comportamento verificado para o rejeito de PET contendo o extensor PMDA na concentração de 0,30 % em massa (An30) que produziu um aumento em torno de 40% na viscosidade do polímero em baixas taxas de cisalhamento. Entretanto, a viscosidade para este material apresenta uma diminuição considerável à medida que a taxa de cisalhamento aumenta, atingindo valores inferiores ao do próprio rejeito em taxas de cisalhamento elevadas. Com o uso dos extensores de cadeia em baixas concentrações a viscosidade aparente apresentou-se abaixo dos valores do rejeito independente do tipo de extensor e da taxa de cisalhamento empregada. A formação de ramificações

competindo com o aumento de massa molar pode ser um dos fatores que explicam este efeito. Um comportamento anômalo foi observado com o uso do Irgafos 126 como extensor de cadeia. Neste caso, o aumento da concentração do aditivo provocou a diminuição da viscosidade do material, independente da taxa de cisalhamento aplicada, impossibilitando uma definição conclusiva a respeito.

5.7. Comparações entre os resultados

Para facilitar a comparação entre os resultados e obter parâmetros para uma análise geral a respeito do comportamento das propriedades do rejeito de PET com o uso dos diferentes extensores de cadeia, foram feitas comparações gráficas entre alguns dos resultados obtidos.

Confrontando os resultados obtidos de entalpia de fusão contra os de resistência à tração, é observado que com o aumento da concentração de aditivo a resistência à tração tende a aumentar e, por outro lado, a entalpia de fusão diminui, como é visto no gráfico da figura 38.

Figura 38. Comparação entre a entalpia de fusão contra a resistência à tração do rejeito de PET com diferentes extensores de careia.

Quando são empregadas as análises da entalpia de fusão contra os de módulo elástico (figura 39), é observado que o aumento da concentração de aditivo tende à redução da área de fusão, assim como o módulo elástico, exceto para o caso do aditivo com grupos funcionais isocianato, onde o módulo elástico apresenta estabilidade com o aumento da concentração de aditivo.

Figura 39. Comparação entre a área de fusão contra o módulo elástico do rejeito de PET com diferentes extensores de careia.

As comparações entre entalpia de fusão, que está relacionada ao grau de cristalinidade do polímero, com as propriedades mecânicas de resistência à tração e módulo de elasticidade deixam claro que a extensão de cadeia provoca mudanças estruturais na cadeia polimérica que diminuem a capacidade do polímero se organizar e cristalizar. Estas mudanças que podem envolver desde o aumento da cadeia polimérica até a formação de ramificações ou reticulações restritas a pequenas porções do material conduzem ao aumento da resistência à tração. A diminuição da cristalinidade leva ao aumento da porção amorfa do material que se reflete na menor rigidez e módulo de elasticidade do polímero.

Confrontando os valores de massa molar viscosimétrica contra a resistência à tração do R-PET em diversas condições de aditivação (figura 40), é

possível observar que ambas as propriedades apresentam comportamento semelhante com o aumento da concentração dos aditivos, mostrando uma tendência de aumento nos valores.

Figura 40. Comparação entre a massa molar viscosimétrica contra a resistência à tração do rejeito de PET com diferentes extensores de careia.

Neste caso fica evidente a relação direta que existe entre o aumento de massa molar do polímero com a sua resistência à tração e como o tipo e a concentração dos extensores agem sobre ambas as propriedades.

A figura 41 apresenta a comparação entre a massa molar viscosimétrica e a viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento, comprovando que o emprego de extensor de cadeia promove melhorias nas propriedades do rejeito, pois como é visto na figura 41, o comportamento da viscosidade se assemelha ao

comportamento da massa molar viscosimétrica, justificando a extensão da cadeia polimérica.

Figura 41. Comparação entre a massa molar viscosimétrica contra a viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento do rejeito de PET com diferentes extensores de careia.

A exceção é verificada para o extensor de cadeia fosforado, em que o aumento da concentração do aditivo promove aumento da massa molar viscosimétrica, enquanto a viscosidade aparente sofre redução.

6. CONCLUSÕES

O processamento reativo do rejeito de PET com grau elevado de degradação em presença dos extensores de cadeia leva a diversas mudanças térmicas, químicas, mecânicas e reológicas no polímero que viabilizam a sua utilização em novas etapas de reciclagem mecânica. Os extensores de cadeia do tipo fosforado, anidrido e isocianato produzem aumento da massa molar viscosimétrica do polímero à medida que a concentração do aditivo aumenta. Esta mudança é refletida na capacidade de fiação do polímero durante a extrusão reativa, provocando melhorias consideráveis.

A ação do aditivo Irgafos 126 (fosforado) como extensor de cadeia se mostra como surpreendente, uma vez que empregado inicialmente no material para atuar como um estabilizante térmico provocou mudanças reológicas no fundido durante a extrusão, similares aos dos outros extensores de cadeia utilizados.

Os extensores de cadeia reagem com o PET por meio de ligações com grupos terminais ácidos do polímero gerados por cisão hidrolítica da cadeia, provocando mudanças estruturais que levam à diminuição da cristalinidade do material. Estas mudanças estruturais também provocam alterações nas propriedades mecânicas do material como aumento de resistência à tração e diminuição do módulo de elasticidade.

O extensor de cadeia do tipo isocianato na concentração de 0,30 % se mostrou o mais eficiente quanto à recuperação de propriedades para a reutilização na reciclagem mecânica, sendo que mesmo apresentando grau de pureza inferior aos demais extensores empregados, proporcionou os melhores resultados. A disponibilidade do isocianato como um produto comercial a custos competitivos é

outro fator que viabiliza a sua utilização como extensor de cadeia em processos industriais.

Os resultados deste projeto de pesquisa fornecem subsídios para que novas ações na área de reciclagem de PET em escala industrial sejam adotadas, contribuindo para a redução do descarte inadequado de rejeitos poliméricos na natureza por meio de práticas industriais viáveis economicamente.

REFERÊNCIAS

ACROS ORGANICS. Material safety data sheets, **Product Information - PYROMELLITIC DIANHYDRID**, 2001.

Al-ABDULRAZZAK, S.; JABARIN, S. A. Processing characteristics of poly(ethylene terephthalate): hydrolytic and thermal degradation. **Polymer international**, v.51, p.164, 2002.

AMICO, S. C. et al. Estudo da inclusão de pet reciclado como carga de reforço em espumas flexíveis de poliuretana. CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17, v.16 p.9164-9173, 2006. **Anais**.

ANDRADE, C. T.; COUTINHO, F. M. B.; DIAS, M. L.; LUCAS, E. F.; OLIVEIRA, C. M. F. e TABAK, D. **Dicionário de polímeros**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. p.116.

ARTHUR, A. G. et al. Feedstock recycling of polymer wastes. **Solid State and Materials Science**, v.8, p.419-425, 2004.

ABNT NBR 13.230. **Simbologia indicativa de reciclabilidade e identificação de materiais plásticos**, 1994

ASTM D 4603. **Standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) by glass capillary viscometer**, 2003.

ASTM D 638. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2003.

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

AWAJA, F.; PAVEL, D. Injection stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends. **European Polymer Journal**, v.41 p.2614–2634, 2005.

BELCHIOR, F. O galope passou a trote: Graham Wallis, da Datamark, explica em entrevista o arrefecimento no avanço das embalagens plásticas captado na nova edição da pesquisa "Brasil Pack". **Plástico em revista**, v. 44, n.521, p.38, 2006.

BERTHIER, H. C. Garbage, work and society. **Resources, conservation and recycling**, n.39, p.193-210, 2003.

BIKIARIS D. N, Karayannidis G. P. **Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.33, p.1705, 1995.

BIKIARIS D. N, Karayannidis G. P. **Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, v.34, p.1337, 1996.

BILLMEYER Jr., F. W. **Ciencia de los polímeros**. Barcelona: Reverte, 1975.

BILLMEYER Jr., F. W., **Textbook of polymer science**, 2nd ed., NY, USA: John Wiley & Sons, 1971, p. 84-90.

BORGIANI C. et al. Gasification process of wastes containing PVC. **Fuel**, v.81, n.14, p.1827-33, 2002.

BRANDRUP, **Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia**, v.57, p.57, 1992.

BUXBAUM, L. H. The degradation of poly(ethylene terephthalate). **Angewandte Chemie International Edition**, v.7, n.3, p.182-190, 1968.

CANEVAROLO JR, S. V. Jr. et al. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004. p. 209-261

CARDI, N.; PO, R.; GIANNOTTA, G.; OCCHIELLO, E.; GARBASSI, F.; MESSINA, G. **Applied Polymer Science**, v.50, p.1501, 1993.

CARMO, M. S. F.; OLIVEIRA, J. A. P.; MIGUELES, C. P. A semântica do lixo, o estímulo à reciclagem e o trabalho dos catadores do Rio de Janeiro: um estudo entre significado e ação econômica. In ENGEMA – ENCONTRO NACIONAL SOBRE GESTÃO EMPRESARIAL E MEIO AMBIENTE. 2003. São Paulo. **Anais**.

CAVALCANTI, F. N.; TEÓFILO, E. T.; RABELLO, M. S.; SILVA, S. M. L. Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. **Polymer Engineer Science**, v. 47, p. 2155-2163, 2007.

CHIOU, K.; CHANG, F. **Reactive compatibilization of polyamide-6 (PA 6)/polybutylene terephthalate (PBT) blends by a multifunctional epoxy resin**. **Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.38, p.23-33, 2000.

CIBA. Material safety data sheets, **Product Information** - Organo-phosphite Processing Stabilizer, 2007.

CORDEBELLO, F. S. Polímeros do futuro – Tendências e oportunidades: palestras técnicas (II). **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.13, n.1, 2003.

COUTINHO, F. M. B. et al. Avaliação da técnica de viscosimetria pelo método de determinação por um único ponto para o polibutadieno alto-cis. In CBECIMat - CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 17. 15 a 19 de Novembro de 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil. **Anais**.

CURTI, P. S.; RUVOLO F^o, A. Estudo cinético da reação heterogênea de despolimerização do PET pós-consumo em meio alcalino – Influência da velocidade de agitação. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.16, n.4, p.276-285, 2006.

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

DEMAJOROVIC, J. Da política tradicional de tratamento do lixo à política de gestão de resíduos sólidos. **Revista de administração de empresas**, v.35, n.3, p.88-93, 1995.

DIAS, M. L.; SILVA, A. P. F. Extensão de cadeia em poli(naftalato de etileno) pelo fosfito de trifênila. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.3, p. 102-108, 2001.

DOW CORNING. Material safety data sheets. **Product Information** - Polymeric MDI, 2001.

DULLIUS, J. et al. Chemical recycling of post-consumer PET: alkyd resins synthesis. **Progress in Organic Coatings**, v.57, p.123-127, 2006.

DYBALLA, L.; HOVELL, I.; COELHO, R. R. **Utilização do método de viscometria para determinação da massa molecular de asfaltenos**. In JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA – CETEM, 16. 2006.

EHRIG, R. J.; CURRY, M. J. **Plastics recycling: products and processes**. Oxford University Press: New York, 1992.

ÉSPER, F. J.; FEIJÓ, A. M.; YOSHIGA, A.; FORINI, S.; WIEBECK, H. In CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 6. 2001, Gramado, Brasil. **Resumos**.

FANG, Z. P. et al. Application of phase dispersion-crosslinking synergism on recycling commingled plastic wastes. **Applied Polymer Science**, v.82, n.12, p.2947-2952, 2002.

FARAHMAND, F. et al. Recycling of commingled plastics waste containing polyvinylchloride, polypropylene, polyethylene and paper. **Iranian Polymer**, v.12, n.3, p.185-190, 2003.

FARIA, F. P.; PACHECO, E. B. A. V. Aplicação da ferramenta: produção mais limpa na reciclagem de plástico. **Cleaner Production**. Maio 2009.

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

FREITAS, A. M. de. **Química e Derivados**, ed. 456. Dezembro 2006
<<http://www.quimicaederivados.com.br/revista/qd456/feipur4.html>> 20/08/2009 10:53.

FU, Q. et al. Morphology and properties of PET/PA-6/SiO₂ ternary composites. **Applied Polymer Science**, v.104, p.2288–2296, 2007

GIANNELIS, E. P. Polymer layered silicate nanocomposites. **Advanced Materials**, v. 8. p. 29-35, 1996.

GONÇALVES-DIAS, S. L. F.; TEODÓSIO, A. S. S. Estrutura da cadeia reversa: “caminhos” e “descaminhos” da embalagem PET. **Produção**, v.16, n.3, p.429-441, 2006.

GOTO, M. Chemical recycling of plastics using sub- and supercritical Fluids. **Supercritical Fluids**, v. 47, p.500-507, 2009.

GRAF, R. T.; KOENIG, J. L.; ISHIDA, H. Introduction to optics and infrared spectroscopic techniques. **Polymer Science and Technology**, v 36, p. 1-31, (1987)

GUO, B.; CHAN. C. M. **Applied Polymer Science**, v.71, p.1827, 1999.

HA, C.; PARK, H.; CHO, W. Recycling of commingled plastics by cellulosic reinforcement. **Applied Polymer Science**, v.74, n.6, p.1531-1538, 1999.

INATA, H.; MATSUMURA, S. Chain extenders for polyesters. **Applied Polymer Science**, v.30, p.3325-3327, 1985.

INCARNATO, L. et al. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v.41 p.6825-6831, 2000.

JACOB, C. et al. Recycling of EPDM waste. I. effect of ground EPDM vulcanizate on properties of EPDM rubber. **Applied Polymer Science**, v.82, n.13, p.3293-3303, 2001.

JACOBI, P. Apresentação. In: JACOBI. P. (org.) **Gestão compartilhada dos resíduos sólidos no Brasil: inovação com inclusão social**. São Paulo: Annablume, 2006.

JAKISCH, L.; KOMBER, H.; BÖHME, F. Introduction of a new coupling agent for selective coupling of hydroxy and amino group-containing polymers. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 292, p. 557-570, 2007.

JEONG, B. J.; XANTHOS, M. Reactive modification of PBT with applications in low density extrusion foaming. **Polymer Engineering and Science**, v. 47, p. 244-253, 2007.

KAMINSKY, W. Plastics Recycling. **Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry**. Weinheim: VHC Verlags, v.A21, cap.2, p.57, 1992.

KANGAL, M. O.; GÜNEY, A.; BURAT, F. Selective separation of virgin and post-consumer polymers (PET and PVC) by flotation method. **Waste Management**, v.29, p.1807–1813, 2009.

KAO, C. Y. et al. Investigation of catalytic glycolysis of polyethylene terephthalate by differential scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, v.292, n.1-2, p.95-104, 1997.

KARAYANNIDIS, G. P.; BIKIARIS, D. N. **Applied Polymer Science**, v.50, p.2135, 1993.

KARAYANNIDIS, G. P.; KOKKALAS, D. E.; BIKIARIS, D. N. **Applied Polymer Science**, v.56, p.405, 1995.

KEYFOGLU, A. E.; YILMAZER, U. Effects of chain extension and branching on the properties of poly(ethylene-terephthalate)-organoclay nanocomposites. **Materials Research Society Symposium Proceedings**, v.856E, p.BB3.6.1-BB3.6.6, 2005.

KHAIT, K.; TORKELOSON, J. M. Solid-state shear pulverization of plastics: a green recycling process. **Polymer Plastic Technology & Engineering**, v.38, n.3, p.445-457, 1999.

KILIARIS, P.; PAPASPYRIDES, C. D.; PFAENDNER, R. Reactive-extrusion route for the closed-loop recycling of poly(ethylene terephthalate). **Applied Polymer Science**, v.104, p.1671–1678, 2007.

KIPPER, L. M. **Ações estratégicas sistêmicas para a rede sustentável de reciclagem de plásticos**. Tese (doutorado). Florianópolis. 2005.

KISHIMOTO, A. et al. Cost Effectiveness of reducing dioxin emissions from municipal solid waste incinerators in Japan. **Environmental Science & Technology**, v.35, n.14, p.2861-2866, 2001.

KLASON, C. et al. **Resumos do international recycling congress**. Genebra, Suíça, 1993.

KONG, Y., HAY, J. N., The Measurements of the Crystallinity of Polymers by DSC. **Polymer**, v. 43, pp. 3873 - 3878, 2002.

KUKALEVA, N. et al. Modification of recycled high-density polyethylene by low-density and linear-low-density polyethylenes. **Polymer Engineering and Science**, v.43, n.1, p.26-39, 2003.

LEWIS, P. R. Reciclagem – Termofixos reciclados podem ser usados como carga. **Plástico Industrial**, v.3, n.29, p.60, Dezembro 2000.

LI, W.; SCHLARB, A. K.; EVSTATIEV, M. Effect of viscosity ratio on the morphology of PET microfibrils in uncompatibilized and compatibilized drawn PET/PP/TiO₂ blends. **Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v.47, p.555–562. 2009.

LIANG, B. et al. Transesterification kinetics in the reactive blends of liquid crystalline copolyesters and poly(ethylene terephthalate). **European Polymer**, v.38, p. 1049-1053, 2002.

LOONTJENS, T.; PAUWELS, K.; DERKS, F.; NEILEN, M.; SHAM, C. K.; SERNE', M. **Applied Polymer Science**, v.65, p.1813, 1997.

MADER, F. W. Plastics waste management in Europe. **Die Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposia**, v.57, p.15-31, 1992.

MANCINI, S. D. et al. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.14, p.69-73, 2004.

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

MANO, E. B.; BONELLI, C. M. C. A Reciclagem de plásticos pós-consumidos. **Química Industrial**, v.698, p.18-22, 1994.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1999, p. 3.

MARCONCINI, J. M.; RUVOLO FILHO, A. Análise termodinâmica do comportamento mecânico na região elástica de blendas de poli(tereftalato de etileno) reciclado e poliolefnas recicladas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 323-331, 2006.

MARTINS, A. F. et al. Produtos poliolefinicos reciclados com desempenho superior aos materiais virgens correspondentes. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, n.4, p.27-32, 1999.

MARTINS, M. H.; DE PAOLI, M.A. Polypropylene compounding with post-consumer material: II. Reprocessing. **Polymer Degradation and Stability**, v.78, n.3, p.491-495, 2002.

MEHRABZADEH, M.; FARAHMAND, F. Recycling of commingled plastics waste containing polypropylene, polyethylene, and paper. **Applied Polymer Science**, v.80, n.13, p.2573-2577, 2001.

MIHUT, C. et al. Review: Recycling of nylon from carpet waste. **Polymer Engineering & Science**, v.41, n.9, p.1457-1470, 2001.

NICHOLSON, J. W. **The chemistry of polymers**. The Royal Society of Chemistry, 1997.

O'REJLLYI, J. M.; POSHER, R. A. **Carbon**, v.21, p.47, 1983.

PACHECO, E.B.; HEMAIS, C.A. Mercado para produtos reciclados à base de PET/HDPE/monômero. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 1999.

PASZUN, D.; SPYCHAJ, T. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate). **Industrial engineering chemistry research**, v.36, n.4, p.1373-1383, April 1997.

PAWLAK, A. et al. **Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)**. European Polymer, n.36, p.1875-1884, 2000.

PEGORETTI, A.; KOLARIK, J.; PERONI, C.; MIGLIARESI, C. Recycled poly(ethylene terephthalate)/layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties. **Polymer**, v. 45. p. 2751–9, 2004.

QU, C. et al. Morphology and properties of PET/PA-6/SiO₂ ternary composites. **Applied Polymer Science**, v.104, p.2288-2296, 2007.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**. São Paulo: Artliber e ABPol, 2000.

READING, M.; PRICE, D. M.; ORLIAC, H. Measurement of Crystallinity in Polymers Using Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry. **RIGA, A. T.; JUDOVITS, L. H. STP1402, Material Characterisation by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques**, American Society for Testing Materials, p.17-31, 2001.

RETOLAZA, A. et al. Reactive processing compatibilization of direct injection molded polyamide-6/poly(ethylene terephthalate) blends. **Applied Polymer Science**, v.97, p.564-574, 2005.

RICK, U.; JENNY, T.; RUSTER, U. Autopeças: Projeto comprova a viabilidade do uso de resina reciclada em módulos de airbag. **Plástico Industrial**, v.4, n.46, p.26, Junho 2002.

ROLIM, S. P. Prós e contras de reciclar plásticos. **Plástico moderno**, n.323, Agosto 2001.

ROSALES, C.; PERERA, R.; GONZALEZ, J.; ICHAZO, M.; ROJAS, H.; SÁNCHEZ, A. **Applied Polymer Science**, v.73, p.2549, 1999.

SAMIOS, C. K.; KALFOGLOU, N. K. Compatibilization of poly(ethylene terephthalate)/polyamide-6 alloys: Mechanical, thermal and morphological characterization. **Polymer**, v.40, n.17, p.4811, 1999.

SAMMARCO, C.; DELFINI, L. Mercado brasileiro tem potencial para ampliar a reciclagem de plásticos. **Plástico Industrial**, v.1, n.7, p.26, Março 1999.

SANTOS, A. S. F. et al. Estudo da influência de resíduos catalíticos na degradação de plásticos reciclados (blenda HDPE/PP e PET) provenientes de lixo urbano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.9, n.4, p.189-194, 1999.

SANTOS, A. S. F. et al. Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.4, n.5, p.307-312, 2004.

SCAFFARO, R.; BOTTA, L.; LA MANTIA, F. P.; MAGAGNIMI, P.; ACIERNO, D.; GLERIA, M.; BERTANI, R. Effect of adding new phosphazene compounds to poly(butylene terephthalate)/polyamide blends. I: Preliminary study in a batch mixer. **Polymer Degradation & Stability**, v. 90, p. 234-243, 2005.

SCAVINO, E. et al, Application of automated image analysis to the identification and extraction of recyclable plastic bottles. **Zhejiang University SCIENCE A**, v. 6 p. 794-799, 2009.

SCURACCHIO, C. H. et al. **Resumos do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Gramado, Brasil, 2001.

SERHATKULU, T. et al. Dynamic mechanical study of amorphous phases in poly(ethylene terephthalate)/nylon-6 blends. **Polymer**, v.36, n.12, p.2371-2377, 1995.

SIDDIQUI, M. N. Conversion of hazardous plastic wastes into useful chemical products. **Hazardous Materials**, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. New York: John Wiley & Sons, 2005.

SMITH, A. L. **Applied infrared spectra**, New York, John Wiley & Sons, 1979.

SPINACÉ M. A. S.; DE PAOLI, M. A. **Elastômero-termoplástico obtido por extrusão a partir de borracha de pneu moída e poliésteres reciclados**. Patente: Privilégio de Inovação, n.202608-2, Abril de 2002.

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

TANG, X.; GUO, W.; YIN, G.; LI, B.; WU, C. Reactive extrusion of recycled poly(ethylene terephthalate) with polycarbonate by addition of chain extender. **Applied Polymer Science**, v.104, p. 2602-2607, 2007.

VAN VLACK, L. H. **Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais**. 4^a. ed. Rio de Janeiro, Campus, 1984.

VILHENA, A. **Manual: Guia da coleta seletiva de lixo**. São Paulo: CEMPRE: Compromisso Empresarial para Reciclagem, 1999. p.26.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 113-122, 2007.

WUNDERLICH, B. **Macromolecular physics**, v.3: Crystal Melting, New York: Academic Press, 1980.

XANTHOS, M.; NARTH, K.A. Product design with glass fiber reinforced polymer blends, with potential applications in recycling. **Polymer Composites**, v.19, n.6, p.768-780, 1998.

YANG, M. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94 p. 113-123, 2009.

YANG, Y. et al. Study on methanolytic depolymerization of PET with supercritical methanol for chemical recycling. **Polymer Degradation and Stability**, v.75, n.1, p.185-191, 2002.

ZANIN, M.; MANCINI, S. D. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. São Carlos: Edusfcar, 2004.