



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS**



**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS DE PET PÓS-CONSUMO/PEAD PELO
USO DE EXTENSOR DE CADEIA**

DENILSON DA SILVA SANTOS

Campina Grande - PB

2014

**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS DE PET PÓS-CONSUMO/PEAD PELO
USO DE EXTENSOR DE CADEIA**

DENILSON DA SILVA SANTOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Campina Grande, Área de Concentração: Polímeros, como requisito final para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Suédina Maria de Lima Silva

Campina Grande - PB

Dezembro/2014

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFPA

S237c Santos, Demilson da Silva.

Compatibilização de misturas de PET pós-consumo/PEAD pelo uso de extensor de cadeia / Demilson da Silva Santos. -- Campinas Grande, 2014.

65 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Campinas Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2014.

*Orientação: Profa. Dra. Suedina Maria de Lima Silva.

Referências.

1. PET. 2. PEAD. 3. Extensor de Cadeia. I. Silva, Suedina Maria de Lima. II. Título.

CDU 678.7(043)

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.”

(Theodore Roosevelt)

Às minhas filhas

Maria Luiza e Ana Cecília

Razões da minha vida

Aos meus pais

Geraldo e Aracy

Que sempre incentivaram minhas jornadas

À Rozania

Companheira de todos os momentos, bons e ruins

Dedico

VITAE DO CANDIDATO

FORMAÇÃO ACADÊMICA

- Graduação em Engenharia Agrícola pela Universidade Federal de Lavras, 1992.
- Mestre em Ciência dos Alimentos pela Universidade Federal de Lavras, 1995.
- Doutor em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Campinas, 2000.

ATUAÇÃO PROFISSIONAL

Professor Doutor No Centro Universitário de Barra Mansa

Período: 2001 - 2004

- Curso – Nutrição
Disciplinas: Bromatologia, Tecnologia de Alimentos, Análise de Alimentos.
- Curso – Farmácia – período 2002 – 2004
Disciplinas: Química Bromatológica, Tecnologia de Alimentos, Análise de Alimentos.
- Coordenador de Curso de Especialização
Curso: “Nutrição Aplicada à Alimentação Humana”
Período: 2002 – 2003

Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA

Especialista em Regulação e Vigilância Sanitária

Período: de 2005 até os dias atuais

**COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS DE PET PÓS-CONSUMO/PEAD PELO
USO DE EXTENSOR DE CADEIA**

DENILSON DA SILVA SANTOS

Dissertação Aprovada em 19/12/2014 pela banca examinadora constituída dos seguintes membros:

Suédina M^a de L^a Silva

Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Orientadora
PPG-CEMat/UAEM/UFCG

Bartolomeu Jorge da Silva

Dr. Bartolomeu Jorge da Silva
Examinador Externo
UFCG

Edvânia Trajano Teófilo

Dr.^a Edvânia Trajano Teófilo
Examinadora Externa
UFCG

Carla Ramalho Costa Braga

Dr.^a Carla Ramalho Costa Braga
Examinadora Externa
UFCG

AGRADECIMENTOS

À DEUS, pois nada sem Ele é possível.

À ANVISA, pela possibilidade de realização do curso.

Ao PPG-CEMat/UFCG pela oportunidade de obter novos conhecimentos e abertura de novos horizontes.

À professora Dra. Suédina Maria de Lima Silva, por toda sua atenção, gentileza, orientação científica e, sobretudo, pelo profissionalismo para superar todas as adversidades e firmar uma parceria inquebrantável para condução e à finalização deste trabalho.

À GGTPS/ANVISA, na pessoa do seu Gerente Geral, Joselito Pedrosa, pela possibilidade de oferecer um curso de fundamental importância para a área de Produtos para Saúde.

Ao Professor Dr. Marcus Vinícius Lia Fook que, através do PPG-CEMat/UFCG, possibilitou a concretização do sonho de realização do Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais numa parceria entre ANVISA E UFCG.

À amiga de todas as horas Mariângela Torchia do Nascimento, por todos os momentos bons e ruins vividos nesses 15 anos de amizade e cumplicidade.

À Mary Anne Fontenele Martins, por ocasião da inscrição para o Curso de Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Gerente-Geral da Gerência Geral de Saneantes, pela minha liberação para me matricular no supracitado curso.

Aos alunos do curso de graduação em Engenharia de Materiais, Diego F. A. Silva e Fabiana Fabiana P. da Costa pela inestimável ajuda na realização dos experimentos.

As alunas de mestrado e doutorado do PPG-CEMat/UFCG, Poliana Silva Lima Silva e Albaniza A. Tavares, pela ajuda no tratamento dos dados de torque.

Aos técnicos do Laboratório de Caracterização pela realização do ensaio de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Enfim, a todos que, direta ou indiretamente, ajudaram na concretização de mais um sonho, o meu mais sincero agradecimento.

MUITO OBRIGADO!

COMPATIBILIZAÇÃO DE MISTURAS DE PET PÓS-CONSUMO/PEAD PELO USO DE EXTENSOR DE CADEIA

RESUMO

Neste estudo, foi avaliada a influência de um oligômero multifuncional de estireno-acrílico-epóxi (Joncryl - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para poliésteres, na compatibilização de misturas de poli(tereftalato de etileno) pós-consumo PET-PC/PEAD, obtidas a partir de PET pós-consumo (PET-PC) e poli(etileno de alta densidade) virgem (PEAD). Os efeitos do teor do extensor de cadeia e da sua combinação com o compatibilizante-polietileno modificado com anidrido maléico (PE-g-MA) nas interações das fases e nas características morfológicas das referidas misturas também foram investigados. Vários estudos sobre a compatibilização de misturas de PET/PEAD já foram reportados na literatura, contudo, pesquisas sobre o uso de extensores de cadeia a base de compostos epoxídicos (Joncryl) para tal finalidade não foram reportadas até o momento, sendo este o primeiro trabalho que trata da compatibilização de misturas de PET pós-consumo-PET-PC/poli(etileno de alta densidade)-PEAD pelo uso de extensor de cadeia. As misturas PET-PC/PEAD foram processadas em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC operando com rotores do tipo *roller*. Duas concentrações do extensor de cadeia (1,5 pcr e 3 pcr) e uma concentração do compatibilizante (10 pcr) foram avaliadas. As amostras obtidas foram caracterizadas por reometria de torque, onde a partir de medições de torque e temperatura obtidas pelo equipamento foi possível realizar uma avaliação das massas molares, e microscopia eletrônica de varredura (MEV). De acordo com os resultados, fica evidenciado que o uso do extensor de cadeia e da combinação compatibilizante-extensor resultou no aumento da massa molar da mistura e na compatibilização das misturas de PET-PC-PEAD. Contudo, o uso combinado de compatibilizante/extensor de cadeia mostrou-se mais efetivo na compatibilização do que o uso do extensor de cadeia utilizado isoladamente. A combinação compatibilizante/extensor de cadeia Joncryl poderá trazer benefícios para a reciclagem de misturas de PET pós-consumo e de PEAD – termoplásticos mais largamente encontrados nos lixões.

Palavras-Chave: PET. PEAD. Extensor de cadeia. Compatibilização

COMPATIBILIZATION OF POST-CONSUMER PET/PEAD BLENDS BY CHAIN EXTENDERS

ABSTRACT

In this study, was evaluated the influence of a multifunctional styrene-acrylic-epoxy oligomer (Joncryn - POLYAD PR 002) marketed as a chain extender to polyester, in compatibility of blends of poly (ethylene terephthalate) PET/HDPE post market obtained from post-consumer PET (PC-PET) and virgin HDPE. The effects of chain extender content and its combination with the compatibilizer, polyethylene modified with maleic anhydride (PE-g-MA) in interactions of the phases and the morphology of these blends were also investigated. Several studies on the compatibilization of PET/HDPE blends have been reported in the literature, however, research on the use of the chain extenders based epoxy compounds (Joncryn) for this purpose has not been reported yet, which is the first study dealing with compatibilizing blends of post-consumer PET-PET-PC/poly (high density ethylene) - PEAD for the use of chain extender. The mixtures PET-PC/HDPE were processed in an internal mixer coupled to the torque rheometer Haake Rheomix 3000QC of PolyLab QC operating with roller type rotors. Two concentrations of the chain extender (1.5 pcr and 3 pcr) and a concentration of the compatibilizer (10 pcr) were evaluated. The samples obtained were characterized by torque rheometry and from torque and temperature measurements obtained by the equipment was possible to evaluate the molar masses. Samples were also characterized by scanning electron microscopy (SEM). According to the results, it is evident that the use of chain extender and the compatibilizer/chain extender combination resulted in increased molecular mass, and was effective in compatibilizing blends of HDPE-PET-PC. However the combined use of compatibilizer/chain extender was more effective in the compatibilization in comparison with the use of chain extender alone. The use of compatibilizer/Joncryn chain extender can bring benefits for the recycling of post-consumer PET and HDPE thermoplastic blends - more widely found dumpsters.

Keywords: PET. HDPE. Chain extender. Compatibility.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Método de preparação do PET.	11
Figura 3.2 - Representação esquemática da reação de extensão de cadeia. ..	16
Figura 3.3 - Reação de extensão de cadeia em PET com bis-oxazolina.	17
Figura 3.4 - Reação de extensão de cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di- isocianatos.	18
Figura 3.5 - Extensão da cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di-epóxidos.	18
Figura 5.1 - Curvas torque em função do tempo (t) do PET-PC sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.	40
Figura 5.2 - Torque versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.	41
Figura 5.3 - Torque versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD, processadas de 6 a 10 minutos, na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.	42
Figura 5.4 - Temperatura versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.	44
Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 200X.	48
Figura 5.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 500X.	49
Figura 5.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 1000X.	50
Figura 5.8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 3000X.	51
Figura 5.9 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 5000X.	52

Figura 5.10 - Fotografia dos corpos de prova de impacto das misturas de PET-PC-PEAD preparadas na ausência e na presença de compatibilizante, extensor de cadeia e da combinação de compatibilizante com extensor de cadeia.....54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	Objetivo Geral	10
2.2	Objetivos Específicos	10
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
3.1	Poli (tereftalato de etileno) (PET)	11
3.2	Reciclagem do PET	12
3.3	Processos de Degradação do PET	14
3.4	Extensores de Cadeia	15
3.5	Blendas Poliméricas	19
3.5.1	Obtenção de blendas poliméricas	19
3.5.2	Miscibilidade de blendas poliméricas	20
3.5.3	Compatibilidade de blendas poliméricas	20
3.6	Revisão Bibliográfica Específica	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais	30
4.2	Métodos	32
4.3	Caracterização	33
4.3.1	Reometria de Torque	33
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
5.1	Reometria de Torque	40
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
6	CONCLUSÕES	59
7	SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	60
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	61

1 INTRODUÇÃO

Poli (tereftalato de etileno) (PET) e poliolefinas (PO), como poli (etileno de alta densidade) (PEAD), poli (etileno de baixa densidade) (PEBD) e polipropileno (PP) são os termoplásticos mais largamente utilizadas como materiais de embalagem (garrafas, recipientes, filmes, etc.) e, por esta razão, misturas de PET/PO representam uma parte significativa dos resíduos pós-consumo. A produção de artefatos a partir destes resíduos é uma tarefa desafiadora, porque os mesmos são imiscíveis entre si e as propriedades de suas misturas mecânicas são insatisfatórias (CHIU e HSIAO, 2006).

Durante a última década, muitos esforços têm sido dirigidos para a melhoria de métodos de separação e purificação dos componentes plásticos a partir de resíduos industriais e urbanos. No entanto, os custos para a produção de polímeros reciclados muitas vezes não são competitivos com aqueles dos produtos virgens. A mistura de polímeros pós-consumo em condições adequadas pode fornecer uma rota alternativa para a comercialização de materiais reciclados com custo/desempenho satisfatórios e potenciais de aplicação em embalagens e nos setores domésticos e de engenharia. Entretanto, o desenvolvimento de processos eficientes para a reciclagem de misturas de materiais plásticos pós-consumo, por métodos físicos/mecânicos, tem sido bastante limitado (PRACELLA *et al.*, 2002).

As propriedades dos materiais plásticos reciclados são geralmente afetadas por diversos fatores (isto é, a composição, degradação e presença de impurezas, tais como adesivos, pigmentos, metais, etc.). O fator mais importante destes é a presença de diferentes tipos de componentes poliméricos incompatíveis, tais como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, etc. Isto causa uma fraca dispersão dos componentes e baixa adesão interfacial que afetam negativamente as propriedades físico-mecânicas (PAWLAK *et al.*, 2002). Portanto, o sucesso na reciclagem depende muito do desenvolvimento de novas tecnologias e processos de fabricação de sistemas poliméricos multicomponentes.

A compatibilidade de misturas poliméricas heterogêneas pode ser aumentada por vários métodos, incluindo processos reativos e não reativos. A

compatibilidade, normalmente, é promovida pela presença de copolímeros (em blocos ou enxertados), cujos segmentos podem dar origem a interações físicas e ou químicas com os componentes da mistura, com o efeito de reduzir a tensão interfacial e melhorar a dispersão de fase e a adesão através de interpenetração e emaranhados na interface polímero/polímero (XANTHOS e DAGLI, 1991).

De acordo com KIM *et al.* (2000), PAWLAK *et al.* (2002), PRACELLA *et al.* (2002) e CHIU e HSIAO (2006), vários estudos sobre a compatibilização de misturas de PET e PO têm sido publicados. Os agentes ou grupos funcionais reativos mais utilizados para a compatibilização de PET com PO são o ácido acrílico, o anidrido maléico e os grupos epóxi, que reagem com os grupos terminais carboxila ou hidroxila do PET.

Um estudo recente de (KHANKRUA *et al.*, 2014), mostrou que aditivos funcionais, os chamados “extensores de cadeia”, que são moléculas com propriedades funcionais que podem ser adicionadas a polímeros de condensação degradados, para reconectar as cadeias poliméricas que foram quebradas durante a degradação térmica, oxidativa e/ou hidrolítica (ZHANG *et al.*, 2012), podem ser usados não só para aumentar a massa molar e resistência do fundido de polímeros degradados, mas também para atuar como compatibilizante reativo de misturas poliméricas. As misturas poliméricas compatibilizadas com extensor de cadeia a base de compostos epoxídicos (Joncryl) foram poli (ácido láctico)-PLA/poliamida 6 (PA6) e PLA/amido termoplástico (TPS) (ZHANG *et al.*, 2012; KHANKRUA *et al.*, 2014).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliar a influência de um oligômero multifuncional de estireno-acrílico-epóxi (Joncryl® - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para poliésteres, na compatibilização de misturas de PET/PEAD, obtidas a partir de PET pós-consumo (PET-PC) e PEAD virgem, desenvolvendo um método eficaz de compatibilização de misturas de PET pós-consumo e de PEAD – termoplásticos mais largamente encontrados nos lixões.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar o efeito de diferentes teores do aditivo extensor de cadeia na compatibilização das misturas de PET-PC/PEAD;
- Avaliar a influência da combinação do extensor de cadeia com o PE-g-MA na compatibilização das misturas de PET-PC/PEAD;
- Determinar o teor de extensor de cadeia e a combinação extensor/PE-g-MA que poderá contribuir para a preparação de misturas de reciclados com custo/desempenho satisfatórios de forma que as mesmas possam ser aplicadas no setor de embalagens e de artefatos de engenharia;

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

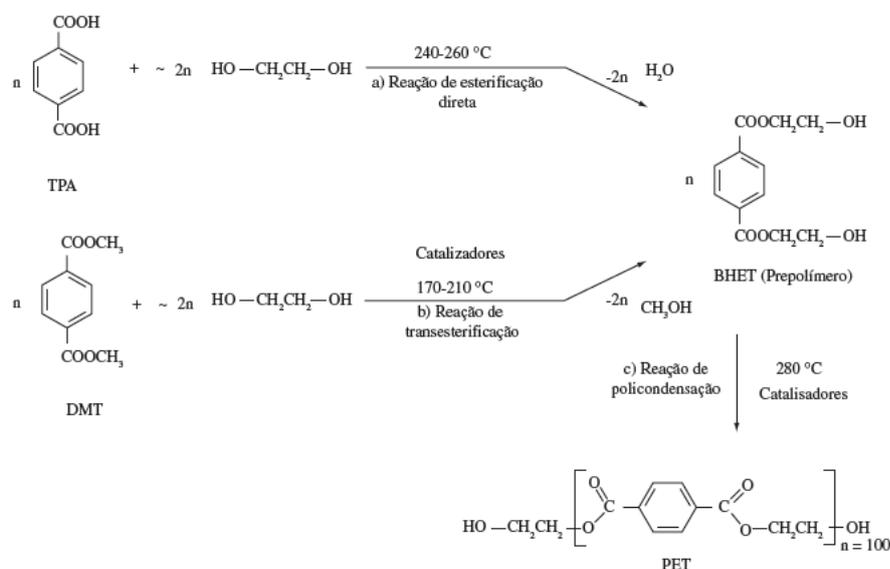
3.1 Poli (tereftalato de etileno) (PET)

O poli (tereftalato de etileno) (PET) foi sintetizado pela primeira vez em 1941 por dois químicos ingleses: J. R. Whinfield e J. T. Dickson (WELLEN, 2007). O PET pode ser obtido pela reação de policondensação por duas rotas distintas:

- Esterificação direta, onde o ácido tereftálico (PTA) reage com o etileno glicol, tendo como subproduto de reação a água e;
- Transesterificação, onde o tereftalato de dimetila (DMT) reage com o etileno glicol, tendo como subproduto da reação o metanol.

A reação de polimerização do PET se inicia com a esterificação dos monômeros, produzindo o bihidroxietil tereftalato (BHET), em seguida, o BHET continua a se condensar aumentando a massa molar da molécula até a formação do polímero, que pode ocorrer a partir da policondensação do etileno glicol (EG) com o ácido tereftálico (TPA) (podendo este ser substituído por tereftalato de dimetila - DMT) (ROMÃO *et al.*, 2009). A Figura 3.1 mostra as duas rotas de obtenção do PET (esterificação direta e transesterificação).

Figura 3.1 - Método de preparação do PET.



Fonte: ROMÃO *et al.* (2009).

O PET é um polímero termoplástico que apresenta inúmeras propriedades como leveza, resistências térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo. É um polímero cristalizável, pois possui regularidade e polaridade da molécula, favorecendo a estruturação cristalina, porém a presença de grupos aromáticos na cadeia principal do PET torna o processo de cristalização lento. Dependendo das condições de resfriamento, a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo (com pouca ou nenhuma cristalinidade) ou no estado semicristalino, o que vai influenciar diretamente em propriedades como rigidez, resistência ao impacto, estabilidade térmica e propriedades óticas (WELLEN, 2007).

O poli (tereftalato de etileno) é um dos termoplásticos de engenharia mais produzidos no mundo. Este polímero pode ser empregado na confecção de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis, além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados. O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e custo de produção (HARADA e WIEBECK, 2005).

3.2 Reciclagem do PET

Devido ao crescente volume de utilização e as implicações ambientais relacionadas ao descarte irracional e inadequado de plásticos pós-consumo, a reciclagem de embalagens plásticas vem preocupando a sociedade em todo o mundo. Desde que os plásticos conquistaram o mercado de embalagens, sua fração nos resíduos sólidos urbanos tornou-se significativa. Em função de o crescimento exponencial deste resíduo ao longo do tempo, e com a sua baixa biodegradabilidade, vários estudos vêm sendo realizados visando seu reaproveitamento. A reciclagem de materiais é um fator importante nesse sentido, pois contribui tanto para a redução do volume de plásticos em aterros sanitários e lixões a céu aberto como para a diminuição no uso de matéria prima primária (FORLIN e FARIA, 2002).

No Brasil os principais plásticos que constituem os resíduos sólidos urbanos são o polietileno de alta densidade, o polietileno de baixa densidade e o polietileno de baixa densidade linear (PEAD, PEBD e PEBDL); o polipropileno (PP); o poli(cloreto de vinila) (PVC); o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poliestireno (PS). Destes se destaca o PET, muito usado em produtos de vida útil curta como as embalagens. O PET tem como característica a capacidade de ser reciclado várias vezes, embora alterações em suas propriedades originais ocorram, por esse motivo ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis (ROMÃO *et al.*, 2009).

Os processos de reciclagem dos plásticos podem ser classificados em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. A reciclagem primária e a secundária são conhecidas como reciclagem mecânica ou física, se diferenciando uma da outra pela origem do polímero utilizado; na primária utiliza-se polímero pós-industrial e na secundária, pós-consumo. A reciclagem terciária também é chamada de química e a quaternária de energética. No caso do PET pós-consumo os processos de reciclagem podem ser divididos em dois grandes grupos: a reciclagem química e a reciclagem mecânica (GOODSHIP, 2007).

A reciclagem química do PET pós-consumo acontece através da despolimerização total do polímero em monômeros ou despolimerização parcial em oligômeros. Os produtos químicos utilizados na reciclagem do PET incluem água (hidrólise), metanol (metanólise) e etileno glicol (glicólise). Este processo permite a utilização de misturas de diferentes tipos de plásticos, porém tem custo muito elevado, o que explica o número reduzido de plantas em operação no mundo (GOODSHIP, 2007).

No Brasil, a reciclagem mais utilizada para PET pós-consumo, assim como para os plásticos em geral, é a mecânica, que consiste em combinar um ou mais processos de transformação de polímeros para o reaproveitamento do material descartado, transformando-o em grânulos para a fabricação de outros produtos (SPINACÉ e De PAOLI, 2005). As etapas empregadas na reciclagem mecânica são as seguintes: remoção de contaminantes por classificação, lavagem, secagem, aglutinação, extrusão, granulação e, finalmente,

transformação do polímero em produto acabado (BIMESTRE, BRENO HEINS, 2010).

A reciclagem mecânica de polímeros apresenta certas limitações; a principal delas é a diminuição das propriedades mecânicas, devido à degradação por cisão da cadeia polimérica durante o processamento termomecânico, principalmente para os polímeros não vinílicos – obtidos pelo processo de policondensação (ZHANG *et al.*, 2009; ZHAO *et al.*, 2010).

3.3 Processos de Degradação do PET

Apesar de o PET apresentar propriedades atrativas, que refletem no seu alto consumo, a ação de agentes como água, oxigênio, gás carbônico, radiação UV, esforços mecânicos e altas temperaturas, que combinados ou não, podem levar a sua degradação química, e assim reduzindo o seu ciclo de vida (processamento, uso, descarte e reciclagem) (MANCINI *et al.*, 1998). Os termoplásticos de condensação sofrem degradação por hidrólise, alcoólise, clivagem térmica e outros mecanismos. Isso ocorre principalmente pelo fato desses termoplásticos serem processados em elevadas temperaturas, onde a velocidade dessas reações de degradação são extremamente elevadas. Essas reações resultam em uma grave perda de massa molecular e de propriedades mecânicas e térmicas, reduzindo as possibilidades de reprocessamento dos materiais reciclados sejam eles pós-consumo ou pós-industrial (HARALABAKOPOULOS *et al.*, 1999). Os mecanismos de degradação relacionados ao PET são:

- Degradação termomecânica que ocorre durante o processamento do polímero, quando este, sob aquecimento, é submetido a processos de cisalhamento por atrito ou estiramento, resultando na quebra da cadeia polimérica.
- Degradação térmica que ocorre durante o processamento; a secagem ou a modificação com extensores de cadeia. Nestes processos o material é submetido a elevadas temperaturas levando a despolimerização e cisão das cadeias poliméricas, com liberação de monômeros e oligômeros,

aumento da concentração de grupos ácidos, formação de ésteres cíclicos e diminuição da massa molar (LUCATO, 2005).

- Degradação química, que pode ser induzida pela presença de ácidos; bases e solventes. A ocorrência de degradação térmica e hidrolítica durante o processamento do PET reciclado é responsável pela redução da massa molar. A presença de água e poli (cloreto de vinila) (PVC) no material reciclado produz cisão de cadeia durante o processo de extrusão. A temperatura de processamento pode desencadear reações de hidrólise entre o PET e a água, resultando em cadeias mais curtas com grupos terminais carboxílicos e hidroxílicos.

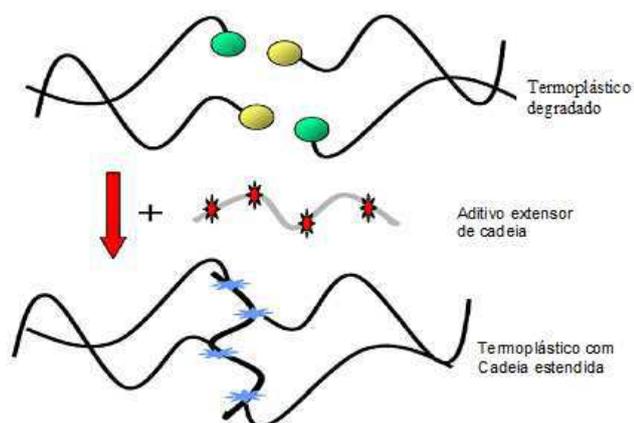
Uma forma de minimizar a degradação sofrida pelo PET é através do uso de aditivos, substâncias que visam melhorar as propriedades do polímero reciclado, a exemplo dos estabilizantes térmicos, absorvedores de UV, antioxidantes, fotoestabilizantes e extensores de cadeia, entre outros. Com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas e resistência de fundido do PET reciclado, extensores de cadeia têm sido empregados nas últimas três décadas (INCARNATO *et al.*, 2000; BIMESTRE, BRENO HEINS, 2010).

3.4 Extensores de Cadeia

Extensores de cadeia são normalmente moléculas de baixa massa molar que contém pelo menos dois grupos funcionais capazes de reagir, no caso do PET, com os grupos terminais carboxílicos e/ou hidroxílicos da macromolécula com formação de novas ligações covalentes (INCARNATO *et al.*, 2000). São utilizados para aumentar a massa molar do polímero e, conseqüentemente, melhorar suas propriedades, a exemplo das propriedades mecânicas (BIMESTRE, BRENO HEINS 2010). Dependendo da natureza, reatividade e número de funcionalidade presente na molécula do extensor de cadeia, diferentes estruturas químicas e morfologias da macromolécula podem ser obtidas resultando em diferentes propriedades no material final (BIMESTRE e SARON, 2012; RAFFA *et al.*, 2012). Uma vez que os extensores de cadeia podem reverter a perda de massa molar do PET hidroliticamente danificado são conhecidos também como aditivos de reparação (SCHEIRS, 2003).

Uma representação esquemática da reação de extensão de cadeia está mostrada na Figura 3.2.

Figura 3.2 - Representação esquemática da reação de extensão de cadeia.

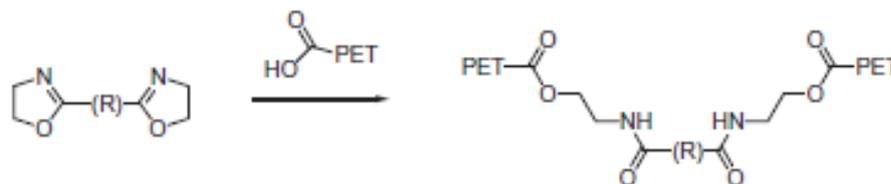


Fonte: VILLALOBOS (2006).

Existe uma vasta gama de extensores de cadeia comercialmente disponíveis para o PET. Os mais utilizados são: epóxidos di e multi-funcionais, dianidridos, oxazolinas, diepóxidos, e fosfatos. Extensores de cadeia bifuncionais promovem a extensão da cadeia linear, enquanto os extensores tri e tetra-funcionais promovem a extensão da cadeia ramificada (INCARNATO *et al.*, 2000).

De acordo com a literatura (RAFFA *et al.*, 2012) bis-oxazolinas reagem rapidamente com os grupos terminais carboxílicos da cadeia do PET, mostrando serem eficazes em conseguir a extensão da cadeia linear do polímero pela formação de segmentos estáveis de bis-amida, como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 3.3.

Figura 3.3 - Reação de extensão de cadeia em PET com bis-oxazolina.

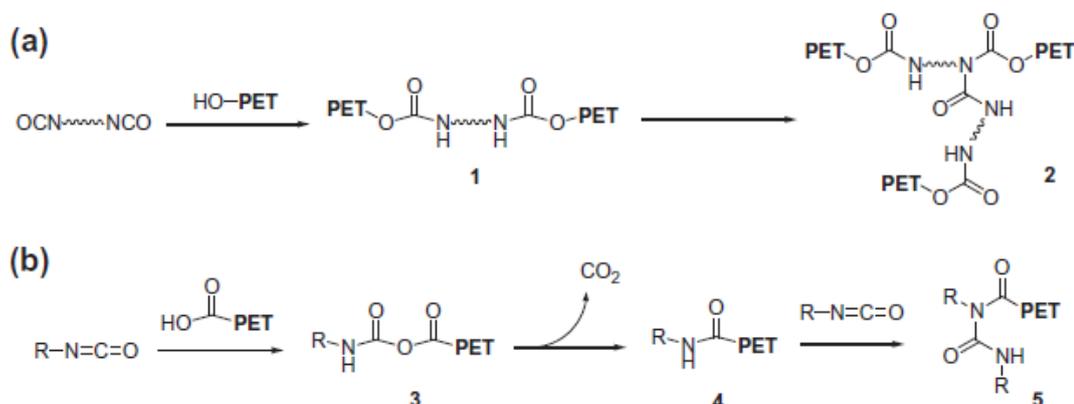


Fonte: RAFFA *et al.* (2012).

Piromelítico dianidrido (PMDA) e fosfitos orgânicos também têm sido utilizados com sucesso como extensores de cadeia PET, assim como suas combinações com bis-oxazolinias. Suas limitações são a formação em excesso de grupos de ácidos durante reação do PMDA com PET, o que limita a estabilidade do produto, além do alto custo e toxicidade presente na maioria dos fosfitos orgânicos (INCARNATO *et al.*, 2000; CAVALCANTI *et al.*, 2007; NASCIMENTO *et al.*, 2010).

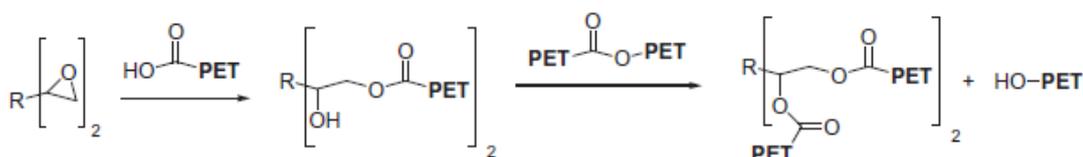
A eficácia dos di-isocianatos e di-epóxidos como extensores de cadeia também tem sido investigada (TORRES *et al.*, 2001), pois sua reação com o grupo hidroxilo é rápida e leva à formação de um carbamato estável (1) (Figura 3.4a), enquanto a reação com o grupo carboxílico do PET oferece terminações O-acilcarbamatos instáveis (3) (Figura 3.4b), eventualmente se decompondo em amidas com perda de CO₂. No entanto, em temperaturas de processamento do PET (tipicamente entre 260-280°C), a estabilidade do grupo carbamato (ou uretano) pode ser insuficiente. Em altas concentrações de isocianato, a formação de alofanatos (2) e uréia (5) por reação do uretano e o grupo amida, respectivamente, com outro isocianato não pode ser excluída, o que pode levar à formação de cadeias ramificadas (Figura 3.4). Por outro lado, os epóxidos reagem preferencialmente com os grupos carboxílicos, que conduz à formação de ésteres e um grupo hidroxilo secundário, que pode eventualmente participar nas reações de transesterificação com outras cadeias de PET, resultando na ramificação de cadeia e cisão da cadeia (JAPON *et al.*, 2000) (Figura 3.5).

Figura 3.4 - Reação de extensão de cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di- isocianatos.



Fonte: RAFFA *et al.* (2012)

Figura 3.5 - Extensão da cadeia e as reações secundárias de ramificação de PET com di-epóxidos.



Fonte: Fonte: RAFFA *et al.* (2012).

Isocianatos são geralmente mais reativos do que epóxidos e anidridos, mas não há evidências deste fato na literatura. Alguns extensores de cadeias polifuncionais tais como compostos poliepoxídicos oligoméricos lineares ou ramificados de baixa massa molar (XANTHOS *et al.*, 2001) e poliisocianatos oligoméricos (ZHANG *et al.*, 2009), também vêm estudados visando obter PET com cadeia estendida ramificada e com propriedades reológicas adequadas para a produção de espumas de PET.

Normalmente, estas reações de extensão de cadeia podem ser realizadas de maneira eficaz na fusão, usando reatores de fusão existentes, ou em extrusora de mono ou dupla rosca, operando em condições normais (HARALABAKOPOULOS *et al.*, 1999; AWAJA *et al.*, 2004). As vantagens do

uso de extensores de cadeia, em comparação ao processo de ré-polimerização no estado sólido, são: menores custos do sistema, maior flexibilidade e mais rápida reação de extensão, sem necessidade de qualquer investimento adicional (SCHEIRS, 2003).

3.5 Blendas Poliméricas

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

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

3.5.1 Obtenção de blendas poliméricas

Blendas poliméricas podem ser obtidas por três processos básicos (UTRACKI, 2002):

- Solução – Dissolução dos polímeros, separadamente, em um solvente comum e posterior mistura em proporções desejadas, seguida pela evaporação do solvente.
- Reticulados poliméricos interpenetrantes (IPN) - Dois polímeros são reticulados em presença um do outro, sem que haja qualquer reação química entre eles.
- Mistura mecânica - As misturas mecânicas (blenda mecânica) em geral são obtidas a quente, sob cisalhamento, com os polímeros total ou parcialmente fundidos.

3.5.2 Miscibilidade de blendas poliméricas

As blendas poliméricas, em condições de equilíbrio, podem ser miscíveis ou imiscíveis. A blenda é dita miscível quando se tem uma mistura íntima de segmentos moleculares, não havendo segregação de fases. Ela é caracterizada por uma única temperatura de transição vítrea (T_g). Entretanto, ter uma única T_g não significa, necessariamente, que a blenda seja miscível, pois as T_g 's dos componentes individuais podem ser muito próximas. A blenda é dita imiscível quando não há mistura em nível molecular, ou seja, os segmentos moleculares individuais se dispõem em fases distintas. Os princípios da termodinâmica de soluções para líquidos de baixa massa molar descrevem como ocorrem estas situações de mistura. No caso dos polímeros, o único fator que afeta a termodinâmica das misturas, comparados a outros sistemas, é a elevada massa molar dos componentes (PAUL, 1978).

3.5.3 Compatibilidade de blendas poliméricas

As propriedades finais de uma blenda polimérica vão depender do grau de compatibilidade do sistema polimérico. Um sistema é dito compatível quando as propriedades desejadas são obtidas no produto final e, além disso, é viável do ponto de vista tecnológico. Um sistema é incompatível quando as propriedades da blenda são inferiores aos valores desejados. A imiscibilidade é útil no processo de tenacificação de polímeros frágeis por meio de elastômeros, onde um sistema bifásico é requerido a fim de que os mecanismos de tenacificação atuem de forma a tornar a blenda compatível (UTRACKI, 1998; UTRACKI, 2002).

Nas blendas poliméricas constituídas por polímeros termodinamicamente imiscíveis, cada fase é separada por uma interface ou interfase. As blendas poliméricas têm sido usadas para tenacificação de plásticos frágeis. Entretanto, se a morfologia e as interfaces entre os dois polímeros não forem bem controladas, vários problemas poderão surgir (PAUL, 1978). Quando ocorre fraca adesão entre as fases, o desempenho da blenda é prejudicado. A adição de um agente compatibilizante (compatibilização da blenda) pode promover boa adesão e com isto melhorar o desempenho da blenda.

As propriedades de uma blenda podem ser descritas como:

$$P = P_1 C_1 + P_2 C_2 + I P_1 P_2$$

Onde:

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

3.6 Revisão Bibliográfica Específica

TORRES *et al.* (2001) estudaram a modificação química do PET virgem e reciclado através da adição de extensores de cadeia durante o processamento. Para esse estudo fizeram uso de PET virgem (PET-V) grau garrafa de viscosidade intrínseca 0,76 g/dl e PET pós-consumo (PET-PC) proveniente de depósitos heterogêneos, onde se tem uma mistura de garrafas de várias cores, e com elevados níveis de contaminação de PVC (6000 ppm). A princípio foram avaliados cinco tipos de extensores de cadeia: o 4,4'- Bisfenil metileno isocianato (MDI), o Fenileno bis-1,4-oxazolina, o 2,2'-Bis-oxazolina, o Hexametileno diisocianato (HMDI) e o Bisfenol A diglicidil éter (DGEBA). As reações de extensão de cadeia ocorreram em um misturador interno Rheocord Haake operando com velocidade de 64 rpm, a 270 °C por 5 min. Os testes preliminares, com os cinco extensores, mostraram que os diisocianatos foram mais reativos com os grupos terminais do PET virgem que os bis-oxazolinas e os diepóxidos, sendo, assim, o MDI e HMDI foram escolhidos para dar continuidade aos estudos. As amostras aditivadas com estes extensores foram caracterizadas por viscosimetria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise termogravimétrica (ATG) e propriedades mecânicas. Para determinação das propriedades mecânicas, corpos de prova injetados (ISO 1) do PET-V e do PET-PC contendo 0,9% em peso de HMDI foram ensaiados segundo as normas ISO 527-1:2012 (Determinação de propriedades tenséis – Parte 1:Princípios Gerais) e ISO 179-2:1997 (Determinação das propriedades de impacto Charpy – Parte 2: Testes de Impacto Instrumentados). Os autores observaram que a modificação química do PET reciclado empregando os diisocianatos resultou em aumentos na massa molar de 30.000 a 51.000 g/mol, na viscosidade intrínseca de 0,60 a 0,84 g/dl, e alongamento na ruptura de 5 a 300%. Segundo os autores, o isocianato alifático foi mais reativo com os grupos terminais do PET que o isocianato aromático e as reações de acoplamento ocorrem em tempos de residência curtos (2 min).

(VILLALOBOS *et al.*, 2006) avaliaram o efeito da adição do oligômero funcional ($f > 4$) de estireno-acrílico-epóxi, Joncryl-ADR-4368, em promover reações de extensão de cadeia no reprocessamento e reciclagem de plásticos

de condensação. Foram empregadas no estudo matrizes de polibutadieno tereftalato (PBT) virgem, poliamida 6 (PA6), três diferentes graus de policarbonato pós-consumo e amostras de polietileno tereftalato (PET) – virgem, pós-consumo e precursor para re-polimerização no estado sólido (SSP). As misturas foram realizadas em extrusora dupla rosca corrotativa Werner e Pfliederer ZKS-25mm operando na velocidade de 150 rpm sem vácuo. A extrusora dispunha de um sistema gravimétrico sincronizado que permitiu a alimentação simultânea dos polímeros e do aditivo diretamente na primeira zona da extrusora. Os materiais foram secos previamente, de acordo com sugestão dos respectivos fabricantes, e processados com temperaturas das zonas ajustadas para atingir temperaturas de fusão específicas. No caso do PET $T_m = 280$ °C. O aditivo Joncryl-ADR-4368 foi usado como recebido e nenhum catalisador foi empregado. As amostras do PET contendo o aditivo, em teores que variaram de 0 a 2%, foram caracterizadas por viscosidade intrínseca (IV) e as demais matrizes por reometria capilar, Viscosidade intrínseca, propriedades tenseis e cromatografia por exclusão de tamanho (GPC) de acordo com o tipo de matriz. De acordo com os resultados obtidos, o Joncryl-ADR-4368 foi eficiente em promover a extensão das cadeias do PET, revertendo a perda na massa molar decorrente de processos de degradação, mesmo em níveis muito pequenos de uso (inferior a 1,5%). Os materiais resultantes do processo de extensão de cadeia apresentaram propriedades mecânicas e reológicas similares, ou até mesmo superiores, às suas respectivas resinas virgens com um mínimo de custo, dado o pequeno teor de aditivo empregado.

(ZHANG *et al.*, 2010) estudaram a extensão de cadeia do PET grau industrial (viscosidade intrínseca 0,68 dL/g) com o aditivo extensor de cadeia bisfenol-A dicianato (BADCy). As reações de extensão foram realizadas em um misturador interno Haake Rheomix 600 empregando velocidade de 60rpm, a 230°C durante 18 minutos. O aditivo foi adicionado após a fusão total do polímero ($t = 8$ min) em teores correspondes a 1, 2 e 3 pcr (partes por cem de resina). As amostras foram caracterizadas por espectroscopia na região do infravermelho

(FTIR), viscosidade intrínseca (VI), teor de carboxilas determinada de acordo com método de Pohl's (titulação química), reometria oscilatória por placas paralelas e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os espectros de FTIR e a determinação dos grupos carboxílicos por titulação confirmaram a reação entre o PET e o BADCy durante a extensão de cadeia. A massa molar foi elevada de acordo com o aumento do teor de aditivo, o que resultou em maiores valores de torque e de viscosidade. A viscosidade do fundido e a elasticidade do PET contendo o extensor de cadeia foram consideravelmente superiores aos do PET sem o extensor. Cristais menos perfeitos foram formados devido a redução na mobilidade das cadeias do PET aditivado, o que resultou em menores valores de temperatura de fusão, confirmada pela DSC.

BIMESTRE e SARON (2012) estudaram a extensão da cadeia do PET por extrusão reativa com um estabilizador secundário. Nesse estudo, os autores utilizaram resíduos de PET gerados durante a moldagem por extrusão de flocos de PET reciclado de embalagens de bebidas utilizadas para produção de TNT (tecido não tecido) e dois aditivos, o estabilizador secundário Bis- (2,4-di - t- butilfenol) pentaeritritol disfosfite (Irgafos® 126) e o extensor de cadeia 1,2,3,5-benzenotetracarboxílico anidrido (PMDA), nas concentrações de 0,05, 0,15 e 0,30% em peso. Para obtenção das amostras o PET foi moído e seco. Em seguida, os aditivos foram incorporados ao PET através de uma pré-mistura em um recipiente fechado de polietileno; essa mistura foi processada em extrusora monorosca Imacon operando a uma velocidade de 40 rpm e utilizando um perfil de temperatura de 200, 290, 310 e 260 °C, nas zonas de alimentação, compressão, mistura e da matriz, respectivamente. As amostras foram caracterizadas por calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscosimetria e infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os resultados mostraram que o Irgafos® 126 promoveu a extensão de cadeia do PET elevando a massa molar de acordo com a concentração utilizada, assim como no PMDA. A cristalinidade foi reduzida quando os teores de 0,15 e 0,30% de aditivo foram empregados. Segundo os autores, isso ocorreu provavelmente devido à formação de ramificações, que dificultaram a organização das cadeias e conseqüentemente a cristalização. Os autores concluíram que uso do

Irgafos® 126, como extensor de cadeia, pode representar uma nova aplicação para este aditivo e é uma alternativa para recuperar várias propriedades mecânicas de PET que foram depreciados pela degradação, favorecendo a reciclagem mecânica dos resíduos de PET.

RAFFA *et al.* (2012) avaliaram o efeito de quatro extensores de cadeia disponíveis comercialmente com funcionalidade e grupos reativos diferentes (epóxidos e isocianatos) na massa molar, arquitetura molecular e viscosidade de um poli (etileno tereftalato) pós-consumo (PET-PC) oriundo de garrafas de bebidas (viscosidade intrínseca de 0,75 dL/g). Foram estudados dois extensores bifuncionais, o 1,6-diisocianato-hexano (NCO) e o 1,4-butanediol diglicidil éter (EPOX) e dois polifuncionais, o poli (fenil isocianato-co-formaldeído) (P-NCO) e o copolímero de estireno-acrílico-epóxi Joncryl® ADR-4368 (P-EPOX). As amostras de PET-PC aditivadas com os extensores de cadeia foram preparadas em um misturador interno Brabender operando a 270°C e velocidade de 50 rpm, com tempo de mistura de 10 min. Os extensores de cadeia foram empregados em diferentes teores, o NCO de 0,5 a 1,7% e o EPOX de 0,6 a 2,04%, com o objetivo de refinar os parâmetros reológicos obtidos experimentalmente e compará-los com modelos matemáticos semi-empíricos. As amostras foram caracterizadas por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e propriedades mecânicas empregando filmes moldados por compressão (ASTM D 638). De acordo com os resultados obtidos, a reatividade do isocianato com os terminais do PET-PC foi maior que a do diepóxido. Os extensores de cadeia polifuncionais aumentaram significativamente a viscosidade do fundido. Com os dados obtidos os autores conseguiram desenvolver um modelo matemático capaz estimar variações da massa molar e da distribuição de massas molares como uma função do tipo e da quantidade de extensor de cadeia. Ambos os extensores de cadeia bifuncionais causaram um ligeiro aumento no módulo de Young e diminuição no alongamento na ruptura. Por outro lado, com os polifuncionais P-NCO e P-EPOX, o módulo de Young diminuiu significativamente com o aumento da fração de extensor de cadeia, e um aumento inicial do alongamento na ruptura foi

observado. Os extensores difuncionais e polifuncionais contendo grupos reativos isocianatos (NCO) causaram redução significativa na temperatura de cristalização e suas respectivas entalpias. Os autores verificaram que as alterações estruturais afetaram a viscosidade sem comprometer as propriedades mecânicas do material final, quando comparado ao PET não modificado.

NAJAFI *et al.* (2012) prepararam nanocompósitos de poliácido láctico (PLA)/argila (Cloisite 30B) em presença do aditivo extensor de cadeia Joncryl ADR-4368F. As misturas foram preparadas em extrusora dupla rosca corrotativa (CICO-TSE) empregando a velocidade de 150 rpm e perfil de temperatura de 175, 180, 185, 190, 195, 195°C. Os autores empregaram diferentes protocolos de misturas visando avaliar o efeito do extensor de cadeia e as condições de processamento na dispersão da argila nos nanocompósitos baseados em Joncryl. Corpos de prova (Tipo I), segundo ASTM D638 – 02a (Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics), foram preparados por compressão sob temperatura de 190°C e pressão de 25 MPa e caracterizados por difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e transmissão (MEV e TEM), propriedades reológicas, calorimetria exploratória diferencial (DSC) e permeabilidade ao gás oxigênio. Os resultados de DRX, MET e MEV revelaram que o protocolo de mistura afetou a dispersão e homogeneidade da argila na matriz, bem como as propriedades reológicas. Melhores resultados foram obtidos quando o Joncryl foi adicionado durante a diluição do concentrado de PLA/argila na matriz de PLA. Segundo os autores, a melhor dispersão da argila afetou as propriedades reológicas dos nanocompósitos, particularmente na região de baixa frequência, elevando a viscosidade complexa e o módulo de armazenamento. Como era de se esperar, a melhor dispersão também resultou em melhoramento nas propriedades mecânicas e de barreira.

GHANBARI *et al.* (2013) estudaram uma nova abordagem para controlar a degradação térmica e melhorar a esfoliação das argilas em nanocompósitos de PET/argila organofílica. Para esse estudo utilizaram um PET grau garrafa de viscosidade intrínseca 0,8 dL/g, dois tipos de

montmorilonitas comerciais organicamente modificadas, a C30B e a N28E, e o extensor de cadeia Joncryl® ADR-4368F, utilizado para compensar a redução de massa molar durante o processamento. As amostras foram preparadas em duas etapas: na primeira os grânulos de PET foram moídos e misturados a seco com 6% em peso de C30B ou N28E, em seguida processados em uma extrusora dupla corrotativa, onde se obteve masterbatches. Na segunda etapa, os masterbatches foram diluídos no PET puro e aditivados, de modo a se obter amostras contendo 5% de argila organofílica e 1% em peso do Joncryl®. As amostras foram caracterizadas por: difratometria de raios X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (ATG), calorimetria exploratória diferencial (DSC), propriedades reológicas, propriedades mecânicas e permeação ao gás oxigênio (OTR). Não foram observadas, nos espectros de FTIR, variações das bandas características dos segmentos do PET após a adição do extensor de cadeia. A razão para isto, segundo os autores, se deve a possíveis reações químicas entre os grupos epóxi do aditivo com os grupos terminais do PET, grupos carboxílicos e hidroxílicos. A presença do aditivo Joncryl® afetou a temperatura de cristalização e reduziu a cristalinidade do PET. Os autores observaram ainda que o uso do extensor promoveu a melhoria nas propriedades viscoelásticas e auxiliou na esfoliação da argila, de acordo com os dados de DRX e MET, o que resultou em melhores propriedades mecânicas e de barreira.

DUARTE (2013) processou, em misturador interno Haake, os polímeros poli(tereftalato de etileno) virgem (PET-V) e pós-consumo (PET-PC) na presença do aditivo extensor de cadeia (Joncryl® - POLYAD PR 002), visando compensar a redução da massa molar destes polímeros durante o processamento. A influência da velocidade dos rotores (30, 60 e 120 rpm), do teor de extensor de cadeia (0,5; 1,0 e 1,5 %) e do reprocessamento do PET aditivado com o extensor de cadeia na viscosidade e na massa molar dos referidos polímeros foi avaliada com base nas medidas de torque e de viscosidade intrínseca. De acordo com a autora, a aditivação do PET-V e do PET-PC resultou no aumento da viscosidade e da massa molar destes

polímeros, sendo os maiores valores obtidos quando os mesmos foram processados a 60 rpm e na presença de 1,5 % do extensor de cadeia. O reprocessamento do PET-V aditivado com 1,5% do extensor de cadeia resultou na diminuição do torque e da viscosidade do material. Os valores de massa molar foram superiores ao do PET-V processado sem aditivo, sugerindo que o aditivo não gerou subprodutos que poderiam catalisar a degradação do polímero no reprocessamento. Quando a mesma quantidade do aditivo (1,5%) foi adicionada ao material reprocessado, a viscosidade e a massa molar do polímero voltaram a aumentar, atingindo patamares próximos ao do polímero aditivado e processado uma única vez. Com base nos resultados obtidos a autora concluiu que o extensor de cadeia foi eficiente em compensar não só a redução da massa molar do PET durante processamento, mas também durante o reprocessamento.

KHANKRUA *et al.* (2014) avaliaram o efeito dos extensores de cadeia policarbodiimida (PCD) e epóxi multifuncional (ECE) - Joncryl® 4368 nas propriedades térmicas e mecânicas de poli(ácido láctico)-PLA e das misturas de PLA/poliamida 6 (PA6) processados em extrusora de rosca dupla, com quatro conjuntos diferentes de perfis de temperatura. A quantidade de extensor de cadeia utilizada foi de 0,5 partes por cem de resina (0,5 pcr). Todas as amostras foram caracterizadas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC), medida de índice de fluidez (MFI), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e por testes de tração e impacto. De acordo com os autores, a adição dos dois extensores de cadeia, PCD e ECE, impediram a deterioração mecânica e degradação térmica do PLA quando processado em temperaturas elevadas. A massa molar do PLA processado na presença do extensor de cadeia PCD aumentou ligeiramente, enquanto que o aumento foi de duas vezes para o PLA processado na presença do extensor ECE. A curva de distribuição de massa molar se deslocou para a população de maior massa molar e exibiu distribuição bimodal para PLA/ECE, quando comparado com o PLA processado. Este comportamento foi atribuído ao caráter multifuncional do ECE, que pode reagir com o PLA e formar as estruturas com ramificações

longas enquanto o PCD, por ser bifuncional, resulta na extensão de cadeia linear do PLA. Dados de TGA de PLA processado na presença dos extensores de cadeia mostraram melhoria da estabilidade térmica quando comparado com PLA puro. Além disso, a presença de ambos os extensores de cadeia em PLA também melhorou o alongamento na ruptura e resistência ao impacto. Este extensor de cadeia não só impediu a degradação térmica do PLA, mas também exibiu efeito positivo sobre a compatibilidade entre o PLA e a PA6 pelo melhoramento do alongamento na ruptura e resistência ao impacto por 92,2% e 65,1%, respectivamente, quando comparado a misturar sem o referido extensor de cadeia.

O efeito do uso de extensores de cadeia a base de compostos epoxídicos (Joncryl), nas propriedades térmicas e mecânicas de misturas de PET/PEAD não foram reportados até o momento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O presente trabalho objetivou a realização de uma avaliação qualitativa visando a observação da eficácia da utilização de extensores de cadeia na recuperação das propriedades do PET-PC – PEAD. O reuso do PET-PC, através da passagem pelo processo de extrusão, promove quebra das cadeias que afetam sobremaneira as propriedades físicas, químicas e viscoelásticas do material, produzindo um material com características que comprometem sua utilização comercial.

Em função de seu caráter inédito, este trabalho optou pela estabilização de todos os fatores que deveriam ser considerados como variáveis que poderiam influenciar positiva ou negativamente na caracterização dos produtos. Variáveis como percentual de PET-PC na mistura com PEAD, utilização de outro polímero em mistura com PET-PC, variações nas concentrações de compatibilizante, variações no binômio tempo x temperatura de extrusão e a utilização de outras concentrações do próprio extensor de cadeia foram fixadas e podem ser objeto de futuros estudos.

O poli(tereftalato de etileno) – PET pós-consumo (PET-PC) utilizado neste estudo, proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolores do estado da Paraíba - Brasil, foi fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de flakes.

O polietileno de alta densidade (PEAD) JV060U, fornecido pela Braskem, com índice de fluidez de 7 g/10min a 190°C/2,16 kg - ASTM D 1238 (Melt Flow Rate ASTM D 1238, ISO 1133:2005 – Plastics – Determination of the melt mass-flow rate (MFR) and the melt volume-flow rate (MVR) of thermoplastics) foi empregado como matriz polimérica na preparação das misturas PET-PC/PEAD.

O polietileno modificado com anidrido maléico (PE-g-MA), fornecido pela CHEMTURA, de nome comercial Polybond® 3009, foi utilizado como compatibilizante das misturas PET-PVC/PEAD. De acordo com a ficha técnica do produto, este polímero tem um teor de anidrido maléico de 1% e apresenta índice de fluidez de 3-6 g/10min a 190°C/2,16 Kg; densidade 0,95 g/cm³ e

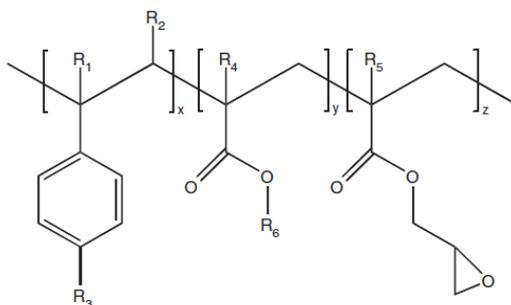
temperatura de fusão de 127°C. Este polímero foi codificado neste estudo como “COMP”.

O aditivo POLYAD PR 002 (blenda composta pelos aditivos Joncryl® 4368 e Joncryl® 4370) fornecido pela BASF, na forma de grânulos, foi empregado como extensor de cadeia para o PET-PC. De acordo com Sokolowski (2010), esta mistura de aditivos maximiza a viscosidade do fundido pela formação de ramificações e é importante para aplicações onde elevada resistência do fundido é necessária. Neste estudo o POLYADR PR 002 foi codificado como “EXT”.

O Joncryl® é composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epoxi) em composições patenteadas (SOKOLOWSKI, 2010). A estrutura química geral deste extensor de cadeia está apresentada na Figura 4.1.

Dependendo do tipo de radical (R) e dos valores de x, y, e z, diferentes graus (“grades”) de Joncryl® são possíveis. Segundo o fornecedor Basf, o aditivo POLYAD PR 002, composto pelos aditivos Joncryl® 4368 e Joncryl® 4370, apresenta massa molar (Mw) de 6800 g/mol; transição vítrea de 54°C; massa de Epóxi equivalente a 285 g/mol; funcionalidade de 4; faixa de temperatura de uso compreendida entre 170 a 300°C e dosagem de aplicação recomendada entre 0,1 a 2,0%.

Figura 4.1 - Estrutura química geral do extensor de cadeia oligomérico multifuncional de estireno-acrílico-epóxi. Onde: R₁-R₅ são H, CH₃ ou cadeia alifática; R₆ é uma cadeia alifática e x, y e z estão entre 1 e 20.



Fonte: (VILLALOBOS *et al.*, 2006).

4.2 Métodos

O PET-PC foi seco, antes da etapa de processamento, em estufa a vácuo na temperatura de 160°C por 6 h, permanecendo sob vácuo por 16 h a 30°C. O PEAD e o PE-g-MA foram secos a 80°C por 24 h. Em seguida, as amostras de PET-PC, PEAD e das misturas de PET-PC/PEAD não compatibilizadas e compatibilizadas, na ausência e na presença do extensor de cadeia (POLYAD PR 002), foram preparadas em um misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC (Figura 4.2), utilizando rotores do tipo roller operando a 265°C por 10 min e velocidade de 60 rpm. A Tabela 4.1 apresenta a composição e as codificações das amostras preparadas.

A alimentação do PET-PC sem a incorporação do aditivo extensor de cadeia foi realizada intermitentemente, em função do grande volume gerado que preenchia rapidamente a câmara do misturador e impedia a alimentação em uma única etapa. É possível observar aumento nos valores de torque com a alimentação, devido ao atrito entre as partículas e a deformação plástica, seguida da diminuição gradativa (a partir de $t = 3,0$ min). Na medida em que o polímero funde, este atua como lubrificante, conseqüentemente o atrito e a deformação são reduzidos até a completa fusão do material com os valores de torque se aproximando de zero para o tempo total de processamento (16 min).

Figura 4.2 - Misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC.



Fonte: DUARTE (2013).

As quantidades dos aditivos, compatibilizante e extensor de cadeia, empregados foram baseados nos melhores resultados obtidos em estudos semelhantes (PRACELLA *et al.*, 2002; DUARTE *et al.*, 2013).

Tabela 4.1 – Composição e codificação das amostras preparadas.

Amostra	Composição*	Codificação
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	100/0/0/0	PET-PC
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	0/100/0/0	PEAD
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/0/0	PET-PC/PEAD
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/10/0	PET-PC/PEAD/Comp
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/0/1,5	PET-PC/PEAD/1,5Ext
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/0/3,0	PET-PC/PEAD/3,0Ext
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/10/1,5	PET-PC/PEAD/Comp/1,5Ext
PET-PC-PEAD-COMP-EXT	75/25/10/3,0	PET-PC/PEAD/Comp/3,0Ext

*Composição (% em massa/% em massa/pcr/pcr).

4.3 Caracterização

4.3.1 Reometria de Torque

A reometria de torque será utilizada com finalidade de estudar a compatibilidade da mistura PET-PC-PEAD. Quando a compatibilização ocorre, a viscosidade da mistura aumenta, resultando na elevação dos valores de torque. Para avaliar os dados obtidos no reômetro de torque, utilizou-se a taxa de dissipação de energia mecânica (potência) fornecido pelo equipamento, onde essa taxa na câmara de processamento do misturador corresponde ao produto da velocidade angular dos rotores e do torque suprido aos mesmos, que depende do tempo $Z = Z(t)$. Integrando durante o intervalo de tempo $t_1 \leq t \leq t_2$ para um teste conduzido a velocidade constante N (rpm) conforme descrito por Canedo (2013):

$$\Delta E = 2\pi N \int_{t_1}^{t_2} Z(t') dt' \quad (4.1)$$

Nesta expressão de validade geral (isto é, independente do material processado e das condições de processamento), ΔE é a energia mecânica total dissipada no intervalo de tempo. O sistema de controle do misturador fornece o torque total em função do tempo, na forma de gráfico ou de uma tabela de valores numéricos. O *software* do misturador Haake Rheomix 3000 fornece diretamente a energia dissipada como função do tempo, $E = E(t)$. Nesse caso, a energia mecânica dissipada no intervalo de tempo em questão é simplesmente:

$$\Delta E = E(t_2) - E(t_1) \quad (4.2)$$

Por outro lado, a taxa de dissipação da energia por unidade de volume num ponto da câmara de processamento do misturador, durante o processamento do PET fundido é:

$$\dot{E}_v = \tau \dot{\gamma} = \eta \dot{\gamma}^2 \quad (4.3)$$

onde, τ é a tensão de atrito viscoso, $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento e η é a viscosidade. Integrando no tempo e no espaço se obtém a energia dissipada no misturador no intervalo de tempo Δt :

$$\Delta E = \eta \dot{\gamma}^2 V \Delta t \quad (4.4)$$

onde V é o volume de polímero na câmara de processamento; tanto a viscosidade quanto a taxa de cisalhamento são valores médios em todo o material. A taxa de cisalhamento média depende da velocidade de rotação dos rotores e da geometria da câmara de processamento. Para testes conduzidos a velocidade constante, uma vez que o polímero funde, a taxa de cisalhamento média é independente do tempo. Sendo a massa m de material na câmara de

processamento fixa o volume ocupado $V = m/\rho$ depende da temperatura através da densidade; porém, para variações moderadas da temperatura a dependência da densidade com a temperatura pode ser desconsiderada e o volume também resulta independente do tempo. Portanto, se escolhermos dois intervalos de tempo da mesma duração, antes (1) e depois (2) da incorporação do aditivo:

$$\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} = \frac{\eta_2}{\eta_1} \quad (4.5)$$

onde ΔE_1 e ΔE_2 são as energias dissipadas no misturador nos intervalos de tempo $\Delta t_1 = \Delta t_2 = \Delta t$, estimadas a partir da Eq.(4.1), η_1 e η_2 são as viscosidades antes e depois da incorporação de aditivo. Para utilizar a Eq.(4.5) temos que nos assegurar que o material está completamente fundido nos intervalos de tempo analisados.

É conveniente avaliar o aumento de viscosidade à temperatura constante, visto que, a mesma pode dificultar a interpretação quantitativa do aumento de viscosidade em termos da massa molar do polímero. Assumindo uma relação linear entre o logaritmo da viscosidade e a temperatura, válida aproximadamente para os limitados intervalos de temperatura envolvidos:

$$\ln \eta = \ln \eta_R - \beta(T - T_R) \quad (4.6)$$

onde η_R é a viscosidade à temperatura de referência T_R e β é o coeficiente de temperatura da viscosidade:

$$\beta = -\frac{d \ln \eta}{dT} = -\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dT} \quad (4.7)$$

O coeficiente β pode ser determinado experimentalmente a partir de dados da viscosidade em função do tempo. No momento utilizamos o valor aproximado para PET citado na literatura (RAUWENDAAL, 2014), $\beta \approx 0.03^\circ\text{C}^{-1}$.

A razão das viscosidades (antes e depois a incorporação de aditivo), Eq.(4.5), pode ser corrigida para temperatura constante multiplicando pelo fator:

$$a_T = \exp\{\beta(T_2 - T_1)\} \quad (4.8)$$

para obter:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a_T \quad (4.9)$$

Para polímeros de elevada massa molar a relação entre a viscosidade e a massa molar obtida experimentalmente é:

$$\eta = KM^\alpha \quad (4.10)$$

para $M > M_c$, um valor crítico da massa molar (da ordem de 1 a 20 kg/mol, dependente do polímero). A constante α é virtualmente independente do tipo de polímero ou das condições da medição. A literatura mais antiga (FOX *et al.*, 1956) cita o valor $\alpha = 3.4$, reciclado na maioria dos textos de reologia e ciência de polímeros posteriores. Discussões mais recentes (DEALY e LARSON, 2006) preferem $\alpha = 3.5 \pm 0.2$, discretamente dependente da natureza do material. A constante K depende do sistema, mas é virtualmente independente da temperatura.

A Eq.(4.10) tem sido verificada experimentalmente para diversos polímeros, polares e apolares, lineares e ramificados, seja no estado fundido ou em soluções concentradas. Ainda que foi estabelecida com amostras de polímeros virtualmente monodispersos, a evidência experimental mostrou sua validade para polímeros polidispersos quando a massa molar média em peso M_w for utilizada.

O PET grau garrafa (OLABISI e ADEWALE, 1997) é um polímero essencialmente linear, com massa molar $M_w > 80$ kg/mol e índice de

polidispersão $M_w/M_n \approx 2$. Experimentalmente, foi determinado (GREGORY, 1972) que a viscosidade do PET fundido pode ser representada pela Eq.(4.10) com $a = 3.5$. Temos, portanto:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \left(\frac{M_{w2}}{M_{w1}} \right)^{3.5} \quad (4.11)$$

Em geral, a Eq.(4.10) foi estabelecida a partir de medições de viscosidade a baixas taxas de cisalhamento, e considerada válida para viscosidades no platô newtoniano (da relação entre viscosidade e taxa de cisalhamento). Porém, a Eq.(4.11) não tem essa limitação, desde que as viscosidades η_1 e η_2 correspondam à mesma taxa de cisalhamento (como é o caso). Para PET processado no misturador interno a moderadas velocidades de rotação, pode não ser necessária esta última consideração. O PET fundido se comporta como um fluido newtoniano para tensões de cisalhamento $\tau < 500$ kPa (que correspondem a taxas de cisalhamento $\dot{\gamma} < 100$ s⁻¹ para uma viscosidades $\eta \approx 100$ kPas, típica do PET grau garrafa) (OLABISI e ADEWALE, 1997). Substituindo a Eq.(4.11) na Eq.(4.9) obtemos finalmente:

$$\alpha = \frac{M_{w2}}{M_{w1}} = \left(\frac{\Delta E_2}{\Delta E_1} a_T \right)^{\frac{1}{3.5}} \quad (4.12)$$

A Eq.(4.12) permite avaliar o aumento relativo da massa molar média do PET após a incorporação do aditivo com base nos dados experimentais (energia dissipada e temperatura no misturador, coeficiente de temperatura da viscosidade). O parâmetro α pode ser utilizado para *quantificar* o efeito do tipo de PET (virgem, reciclado), tipo e teor de aditivo, e condições de processamento.

No decorrente trabalho optamos em eliminar o efeito da temperatura no torque, sem prejudicar (nem assumir a existência de) outros efeitos. Por exemplo, se em uma série de testes observa-se uma diminuição do torque no

tempo, associada a um aumento da temperatura no tempo, queremos saber se a queda do torque é devida apenas a variação “natural” da viscosidade como a temperatura, ou se existem outras causas da queda observada (por exemplo, a progressiva degradação do polímero, resultante na diminuição da massa molar). Nesse caso, o torque pode ser “reduzido” ou “corrigido”, isto é, avaliado a uma temperatura constante (arbitrária) T^* :

$$Z^* = Z \exp\{\beta(T^* - T)\} \quad (4.13)$$

onde $Z^*(t)$ é o torque reduzido à temperatura T^* , neste caso utilizamos 265°C; $Z(t)$ é o torque medido a temperatura $T(t)$ e β é o coeficiente exponencial de temperatura da viscosidade que para PET é: $\beta = 0,03^\circ\text{C}^{-1}$.

O parâmetro α é avaliado como:

$$\alpha = \left(\frac{Z_2^*}{Z_1^*} \right)^{1/c} \quad (4.14)$$

onde $c \approx 3,5 \pm 0,2$ para todos os termoplásticos (incluindo o PET); Z_1^* é a média do torque corrigido antes da aditivação do PET e Z_2^* é a média do torque corrigido depois da aditivação do PET.

Diante disso pode-se concluir que: Se $\alpha < 1$, houve degradação do sistema (isto é, $M_2 < M_1$); Se $\alpha > 1$, houve extensão de cadeia (isto é, $M_2 > M_1$). Onde M_1 é a massa molar da mistura PET-PEAD antes da aditivação e M_2 é a massa molar depois da aditivação.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia das misturas foi avaliada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Tabletop modelo TM1000 da marca Hitachi. Foram analisadas as superfícies de fratura das amostras, com espessura média de 2 mm, preparados por compressão em prensa hidráulica uniaxial a 300°C sob uma

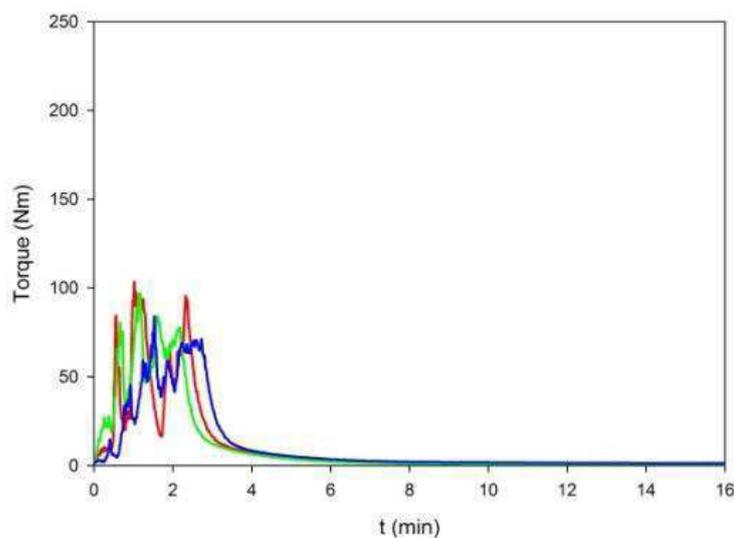
carga de 0,6 MPa. Os resultados foram apresentados com resolução aumentada e, 200X, 500X, 1000X, 3000X e 5000X. A MEV permitiu visualizar a capacidade de interação entre a mistura polimérica e o extensor de cadeia, além de possibilitar a capacidade de melhorar a interatividade entre a mistura e o extensor de cadeia que o compatibilizante utilizado no presente trabalho proporcionou.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Reometria de Torque

O PET pós-consumo (PET-PC), sem a incorporação do aditivo extensor de cadeia, foi processado em triplicata a fim de avaliar a reprodutibilidade dos dados. Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) estão apresentados na Figura 5.1.

Figura 5.1 - Curvas torque em função do tempo (t) do PET-PC sem a incorporação de extensor de cadeia processados a 265°C e 60 rpm durante 16 min.



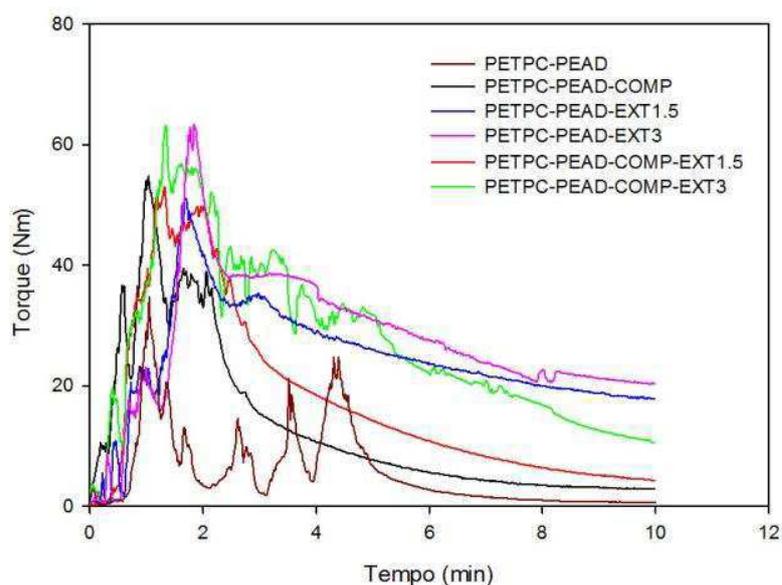
O baixo valor de torque apresentado pelo PET-PC (Figura 5.1) pode estar relacionado com a origem do mesmo. Por se tratar de um insumo oriundo de produtos pós-consumo possivelmente apresenta certo nível de degradação e conseqüentemente cadeias de pequenos tamanhos. De uma forma geral, houve uma boa reprodutibilidade dos dados, sendo a diferença entre as curvas de torque muito pequena. Resultado análogo foi obtido por Duarte et al. (2013) em estudo semelhante.

Observa-se na Figura 5.1 que a fluidez da mistura PET-PC, nas suas três repetições, apresentou o mesmo comportamento, após 4 minutos do início de passagem dos materiais pelo Reômetro. O comportamento apresentado evidencia que tanto o equipamento como o PET-PC podem apresentar

influência sobre os resultados, mas esta possível influência pode ser desconsiderada para análise do comportamento viscoelástico do material.

A influência do teor de extensor de cadeia (1,5 pcr e 3 pcr), da presença do compatibilizante (10 pcr) e da mistura compatibilizante-extensor de cadeia (nos teores acima mencionados), nos valores de torque da mistura PET-PC-PEAD foi avaliada e os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento (t) obtidos estão mostrados na Figura 5.2. A variação do torque com o tempo de processamento foi usada como um parâmetro comparativo para avaliar a ocorrência de compatibilização reativa.

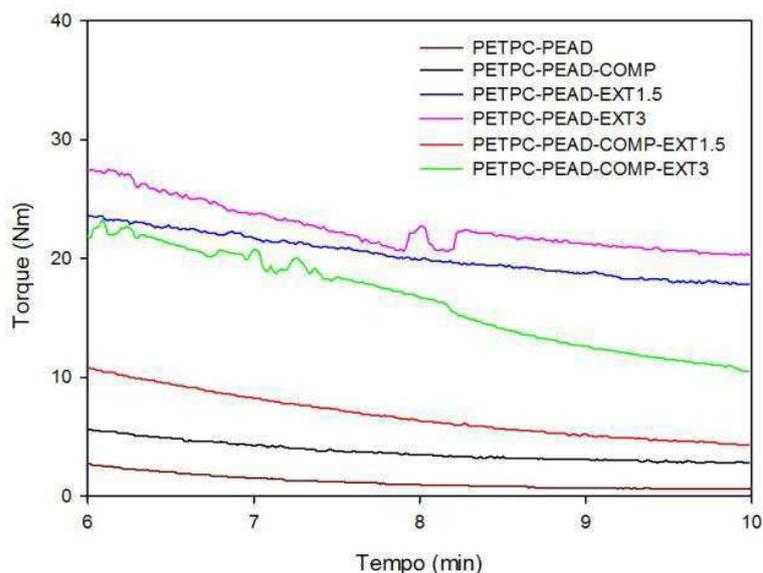
Figura 5.2 - Torque versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.



De acordo com a Figura 5.2, os valores de torque aumentaram no início do processo, quando o material, que se encontra no estado sólido está sendo alimentado seguido da diminuição destes valores em função da fusão do polímero que leva conseqüentemente à redução da viscosidade. Após 6 minutos o torque foi estabilizado para todas as amostras estudadas e conforme Figuras 5.2 e 5.3 (curvas de torque com tempo de processamento de 6 a 10 min), o uso do extensor de cadeia, do compatibilizante e da mistura

compatibilizante-extensor de cadeia afetaram nos valores de torque da mistura PET-PC-PEAD. Observa-se que a combinação PET-PC – PEAD – COMP – EXT 1,5 apresenta uma curva que se caracteriza por um comportamento mais elástico, não sofrendo variações de seu comportamento fluídico com o decorrer do tempo. É interessante notar que a mistura que mais se aproxima deste comportamento fluídico é a mistura PET-PC – PEAD – COMP, que apresenta um comportamento muito similar, distinguindo-se somente em um olhar mais atento ao gráfico, onde se percebe que sua linha de fluidez não apresenta um comportamento tão harmônico como a mistura anteriormente citada. O comportamento errático das outras combinações indicam que a fluidez foi afetada negativamente e suas características viscoelásticas encontram-se longe da ideal, caracterizada pela curva de torque das três misturas compostas por apenas PET-PC.

Figura 5.3 - Torque versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD, processadas de 6 a 10 minutos, na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.



Os resultados apresentados na Figura 5.3 evidenciam que a utilização do extensor de cadeia realmente promove uma ligação entre as cadeias menores, aumentando seu comprimento. A formulação com 3,0 pcr evidencia

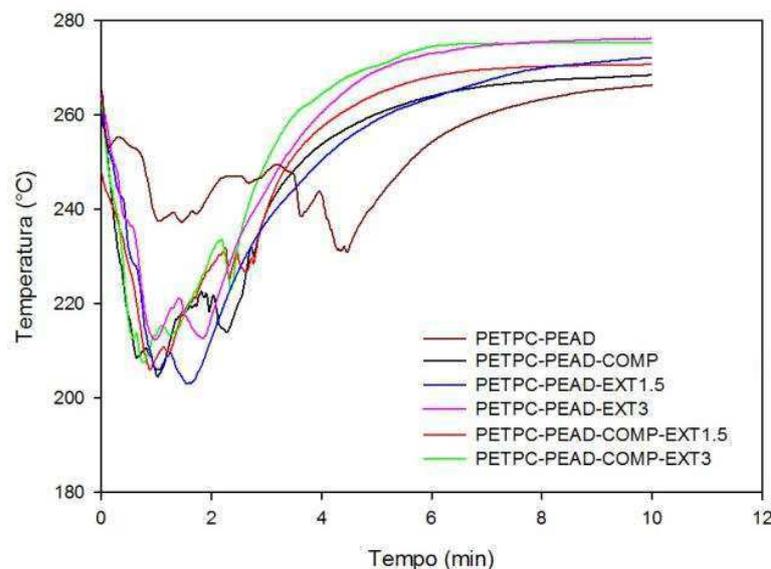
uma resistência maior à fluidez, o que mostra que a formação de cadeias maiores foram criadas. A formulação composta por PET-PC – PEAD – EXT 1,5 também promoveu a criação de cadeias maiores, comprovando que o extensor de cadeia realmente pode restaurar cadeias poliméricas quebradas. Porém uma ressalva deve ser salientada: a criação de cadeias maiores não necessariamente indica que as cadeias aumentadas seguiram a direção desejada. Muitas cadeias podem ser fruto de ramificações de cadeias, o que pode comprometer outros aspectos importantes para a utilização de PET-PC – PEAD com adição de extensores de cadeia.

De acordo com Pracella et al. (2002), o aumento do torque durante a mistura do poli(tereftalato de etileno)/poli(etileno de alta densidade) – PET/PEAD por fusão, o qual está associado as variações da viscosidade do fundido, pode estar relacionado a ocorrência de interações interfaciais entre os grupos terminais carboxila/hidroxila do PET e os grupos funcionais reativos do compatibilizante, levando, provavelmente, à formação de um copolímero de enxerto. É possível que interações entre os grupos terminais carboxila/hidroxila do PET e os grupos funcionais reativos do extensor de cadeia também tenham ocorrido já que os valores de torque aumentaram consideravelmente para as misturas PET-PC-PEAD processadas na presença do mesmo.

A influência do teor de extensor de cadeia (1,5 pcr e 3 pcr), da presença do compatibilizante (10 pcr) e da mistura compatibilizante-extensor de cadeia (nos teores acima mencionados) nos valores de temperatura do fundido (Figura 5.4) das misturas PET-PC-PEAD, processadas a 265°C e 60 rpm durante 10 min também foi avaliada. A temperatura do fundido das misturas aditivadas com o compatibilizante, com o extensor de cadeia e com a combinação compatibilizante-extensor de cadeia, como era de se esperar aumentou proporcionalmente ao teor de aditivo. O maior teor de aditivo pode ter resultado em maiores níveis de extensão das cadeias e nas maiores interações interfaciais entre os grupos terminais carboxila/hidroxila do PET e os grupos funcionais reativos do compatibilizante e do extensor de cadeia e, conseqüente aumento da viscosidade, necessitando de maiores níveis de energia mecânica

para promover o movimento do polímero dentro da câmara do misturador, causando um aumento da temperatura do sistema.

Figura 5.4 - Temperatura versus tempo das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia.



Com o intuito de avaliar o efeito real do compatibilizante, do teor de extensor de cadeia e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia na massa molar da mistura PET-PC-PEAD foi feita uma estimativa desta para a mistura PET-PC-PEAD sem e com os referidos aditivos a partir dos dados numéricos fornecidos pelo equipamento (misturador interno) no intervalo de tempo de 6 a 10 min. O parâmetro α foi estimado a partir da Eq. 4.14 e permitiu quantificar o aumento relativo da massa molar média da mistura PET-PC/PEAD após a incorporação dos aditivos (GREGORY, 1972).

Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.1. Para isso foi necessário o cálculo dos seguintes dados: torque médio (\bar{Z}) e temperatura média (\bar{T}) e da média do torque corrigido (Z_{265}) obtidos a partir da Eq. 4.13 a uma temperatura de referência $T_0 = 265^\circ\text{C}$.

Tabela 5.1 – Resultados experimentais para as misturas de PET-PC-PEAD processadas na ausência e na presença dos aditivos.

Amostra	\bar{Z} (Nm)	\bar{T} (°C)	Z_{265} (Nm)	α
PET-PC-PEAD	1,2 ± 0,6	262,4 ± 3,3	1,1	1,02
PET-PC-PEAD-COMP	3,7 ± 0,8	266,9 ± 1,2	3,9	1,47
PET-PC-PEAD-EXT1.5	20,3 ± 1,7	269,2 ± 2,5	22,5	2,43
PET-PC-PEAD-EXT3	22,6 ± 2,0	275,3 ± 0,9	29,2	2,62
PET-PC-PEAD-COMP-EXT1.5	6,8 ± 1,9	270,1 ± 2,9	7,7	1,79
PET-PC-PEAD-COMP-EXT3	16,4 ± 3,9	275,2 ± 0,9	21,2	2,40

Onde: Z_{265} é o torque corrigido, \bar{Z} é o torque médio, \bar{T} é a temperatura média, $\beta = 0,025 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ é o coeficiente de temperatura da viscosidade para PEAD e o PET-PC.

Nota-se que os valores do parâmetro α apresentados pela mistura PET-PC-PEAD foram alterados pela incorporação do compatibilizante, do extensor de cadeia e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Maiores teores de aditivo extensor de cadeia resultaram em maiores valores do parâmetro α indicando maiores aumento da massa molar, considerando que se $\alpha < 1$ (isto é, se $M_2 < M_1$) houve degradação no sistema e se $\alpha > 1$ (isto é, se $M_2 > M_1$) houve reação de extensão de cadeia. Onde M_1 é a massa molar média antes da incorporação do aditivo e M_2 é a massa molar média depois da incorporação do aditivo.

De uma forma geral o teor de aditivo (1,5 pcr e 3 pcr) influenciou na massa molar da mistura PET-PC-PEAD, ou seja, o aumento da massa molar e consequentemente da extensão da cadeia é fortemente dependente do teor de aditivo. Uma avaliação mais acurada observa que a Mistura PET-PC – PEAD – COMP – EXT 1,5 foi a mistura que, em relação à reometria, apresentou um comportamento mais próximo do parâmetro de comparação do presente trabalho (PET-PC sem misturas).

5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias, estudadas por MEV, do PET-PC e das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia; de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia estão apresentadas nas Figuras 5.5 - 5.9 (figuras com ampliações de 200X a 5000X).

A morfologia apresentada pelo PET-PC é isenta de vazios e é característica de um polímero com certa tenacidade (superfície de fratura rugosa). A mistura de PET-PC-PEAD apresenta uma morfologia típica de sistema incompatível, ou seja, um sistema bifásico com tamanho das partículas da fase dispersa grande, devido à ocorrência de coalescência da fase minoritária (PEAD) durante a mistura por fusão (PRACELLA *et al.*, 2002) e, fraca adesão entre a matriz e a fase dispersa. Entretanto, de acordo com Figuras 5.8 e 5.9, onde estão mostradas as morfologias destas misturas com ampliações de 3000X e 5000X, respectivamente, é possível observar a presença de microfibrilas indicando alguma interação entre PET-PC e PEAD.

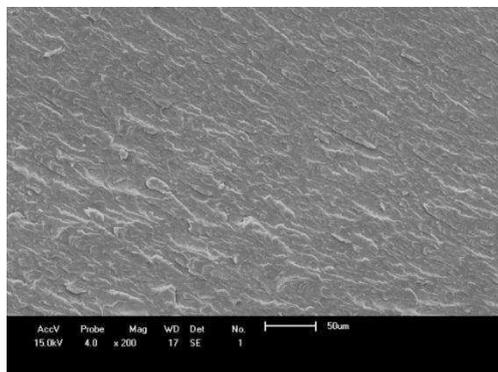
As características morfológicas da mistura de PET-PC-PEAD preparada com 10 pcr do compatibilizante PE-g-MA (codificada como PET-PC-PEAD-COMP) também estão mostradas nas Figuras 5.5 - 5.9. A presença do compatibilizante resultou em uma dispersão de fase superior, com tamanhos de partículas reduzidos e maior adesão na interface polímero-polímero, em comparação com a mistura não compatibilizada (PET-PC-PEAD). Isto pode estar relacionado com a redução da tensão interfacial e supressão de coalescência devido a maior reatividade funcional do compatibilizante com as cadeias de PET-PC na interface (LEPERS *et al.*, 1997; KIM *et al.*, 2000). Com base em estudos reportados previamente, onde sistemas semelhantes foram investigados; na fase fundida, o PE-g-MA pode interagir com as gotículas de PEAD por forças de ligação de van der Waals ligando as cadeias de PEAD e os segmentos olefínicos de PE-g-MA. As interações destes com o PET provavelmente ocorrem devido às interações dipolo-dipolo envolvendo grupos carboxila e hidroxila do PET e anidrido no PE-g-MA (KIM *et al.*, 2000; CHIU e HSIAO, 2006). De acordo com estes resultados fica evidenciado que o uso do PE-g-MA, no teor de 10 pcr, resultou na compatibilização da mistura PET-PC-

PEAD o que poderá contribuir para melhoria nas propriedades mecânicas desta blenda.

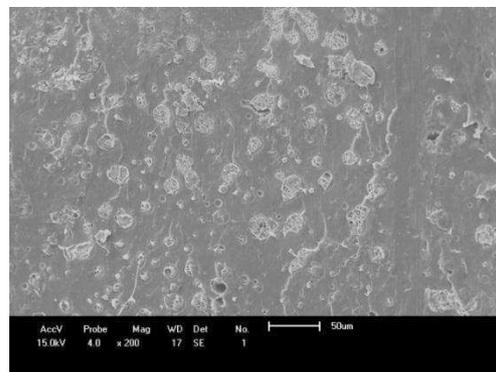
A morfologia da mistura de PET-PC-PEAD, preparada com 1,5 pcr do extensor de cadeia (PET-PC-PEAD-EXT1,5), é característica de uma blenda com elevado grau de compatibilidade pois neste caso não se observa separação entre as fases PET-PC e PEAD. É possível que neste caso a fase dispersa (PEAD) tenha sido recoberta pelas cadeias de PET-PC, devido ao aumento da viscosidade em função da reação de extensão de cadeia, conforme indicado por estruturas globulares recobertas por fibrilas (Figuras 5.8 e 5.9). Por outro lado, a incorporação de 3,0 pcr do extensor de cadeia a mistura PET-PC-PEAD (PET-PC-PEAD-EXT3), não resultou na compatibilização da mistura conforme indicado pela fraca adesão entre a fase PEPC e PEAD.

A preparação das misturas PET-PC-PEAD com a combinação de 10 pcr de compatibilizante e 1,5 pcr e 3,0 pcr de extensor de cadeia (PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 e PET-PC-PEAD-COMP-EXT3) contribuiu para o aumento da adesão interfacial PET-PC-PEAD, conforme evidenciado pela diminuição do tamanho das partículas da fase dispersa (PEAD) e a boa interação da mesma com a fase contínua (PET-PC). As morfologias das superfícies de fratura vistas em aumentos de 3000X e 5000X (Figuras 5.8 e 5.9) mostram claramente que a combinação compatibilizante/extensor foi mais eficiente na compatibilização das blendas de PET-PC/PEAD do que o uso isolado de cada um dos aditivos.

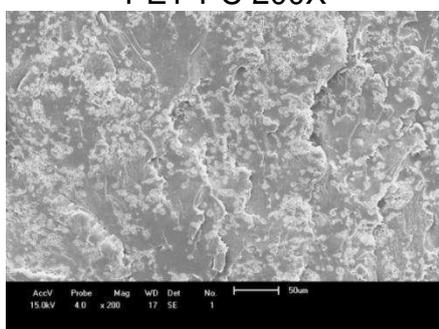
Figura 5.5 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 200X.



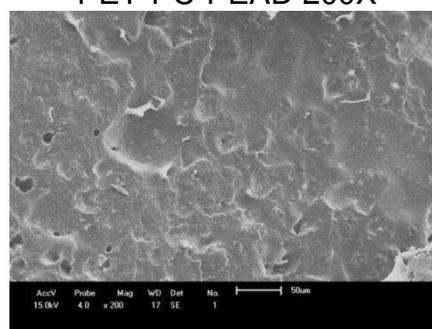
PET-PC 200X



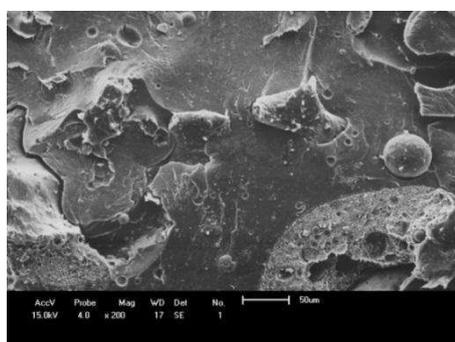
PET-PC-PEAD 200X



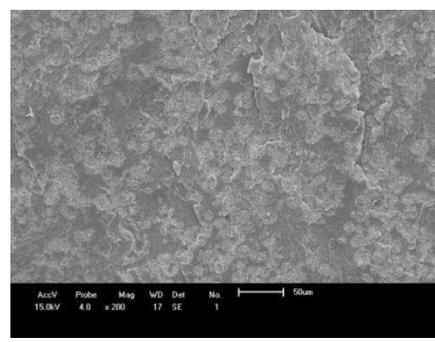
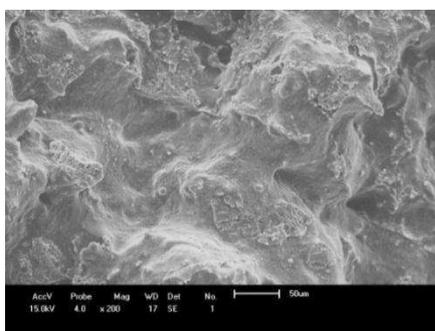
PET-PC-PEAD-COMP 200X



PET-PC-PEAD-EXT1,5 200X

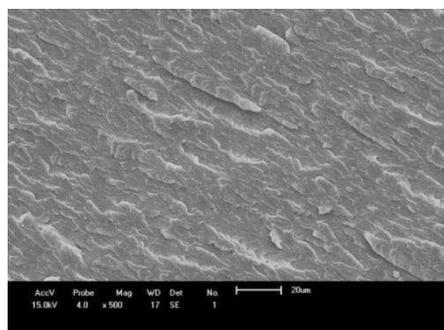


PET-PC-PEAD-EXT3 200X

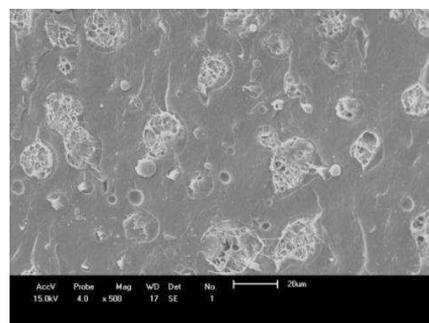
PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5
200X

PET-PC-PEAD-COMP-EXT3 200X

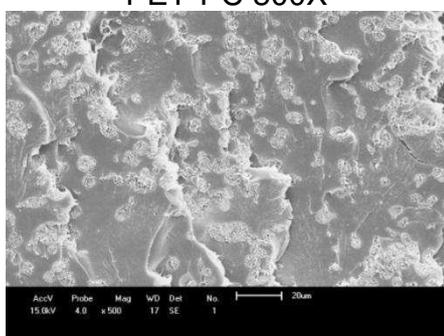
Figura 5.6 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 500X.



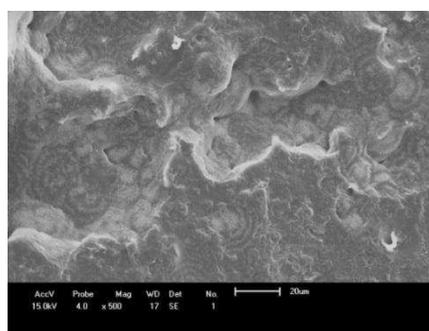
PET-PC 500X



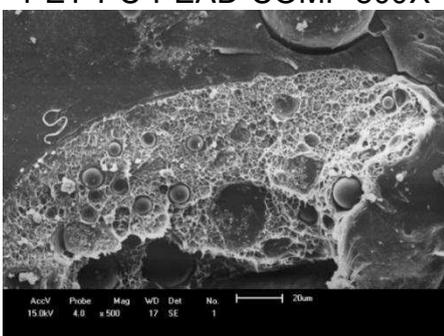
PET-PC-PEAD 500X



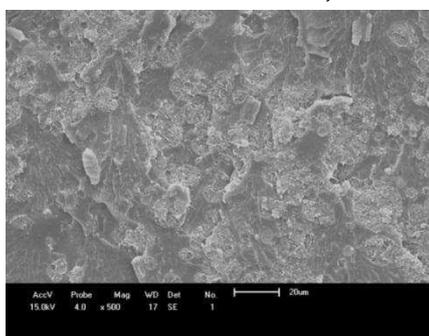
PET-PC-PEAD-COMP 500X



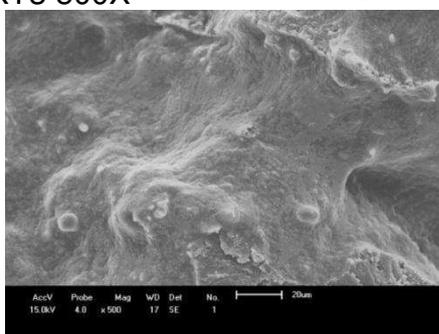
PET-PC-PEAD-EXT1,5 500X



PET-PC-PEAD-EXT3 500X

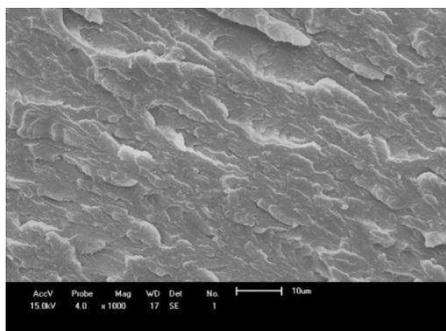


PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 500X

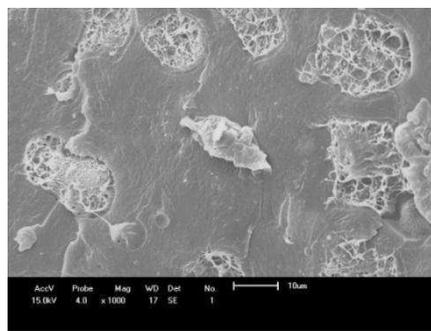


PET-PC-PEAD-COMP-EXT3 500X

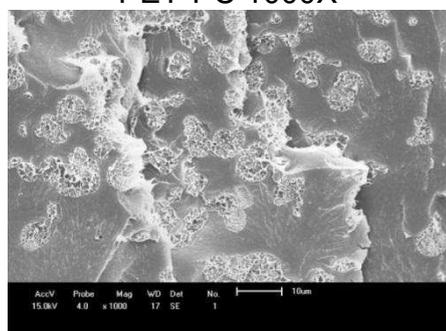
Figura 5.7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 1000X.



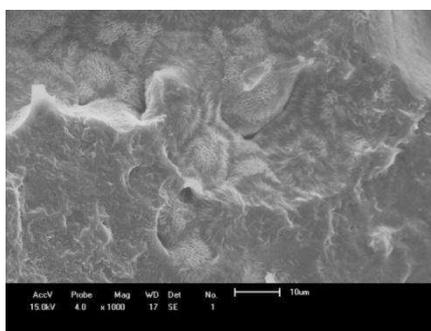
PET-PC 1000X



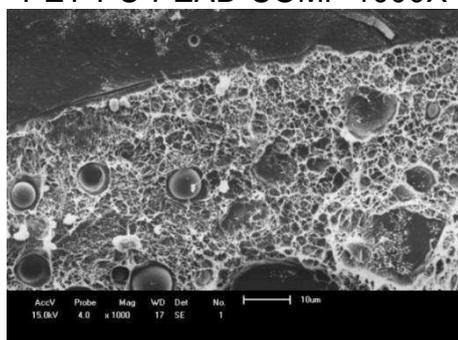
PET-PC-PEAD 1000X



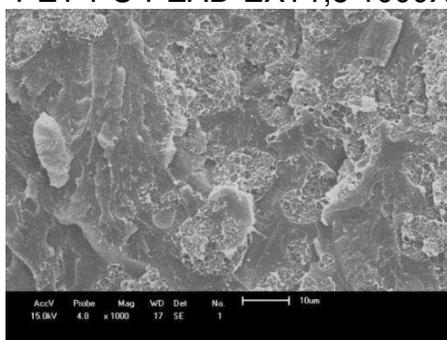
PET-PC-PEAD-COMP 1000X



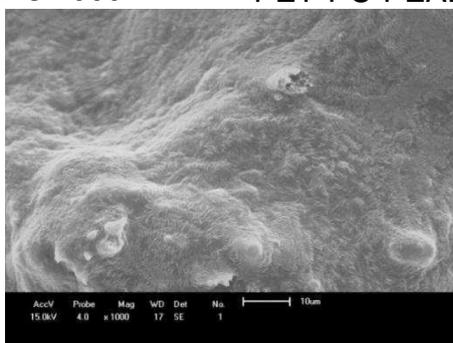
PET-PC-PEAD-EXT1,5 1000X



PET-PC-PEAD-EXT3 1000X

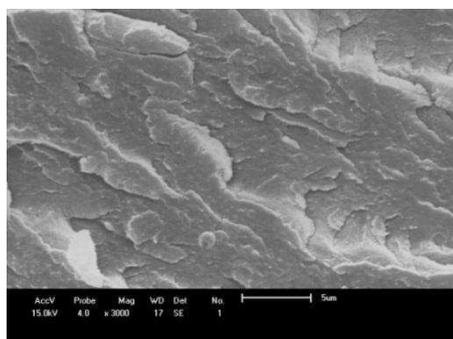


PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 1000X

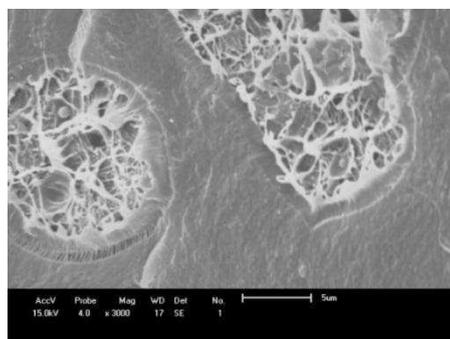


PET-PC-PEAD-COMP-EXT3 1000X

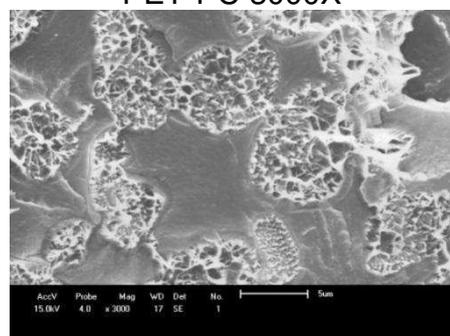
Figura 5.8 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 3000X.



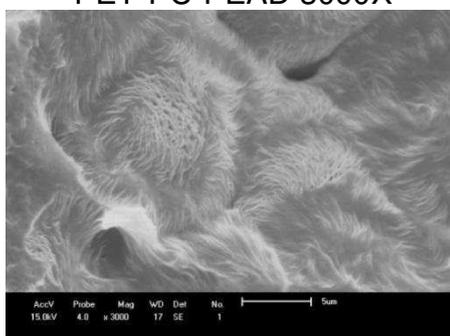
PET-PC 3000X



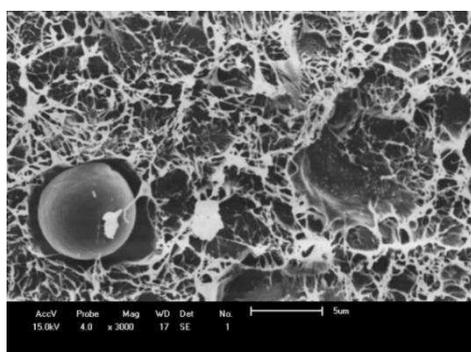
PET-PC-PEAD 3000X



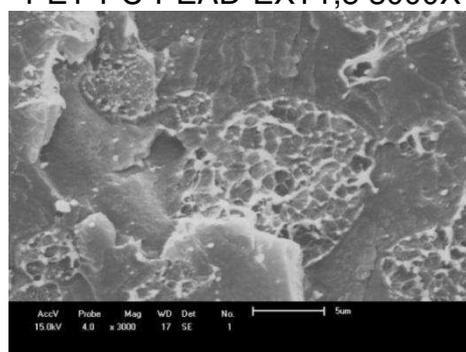
PET-PC-PEAD-COMP 3000X



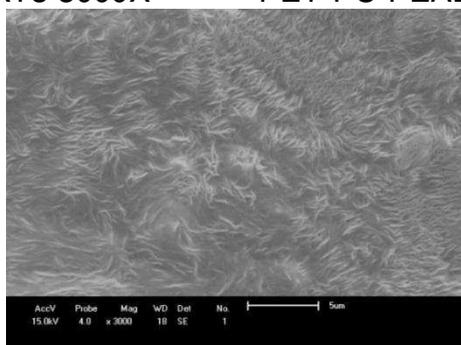
PET-PC-PEAD-EXT1,5 3000X



PET-PC-PEAD-EXT3 3000X

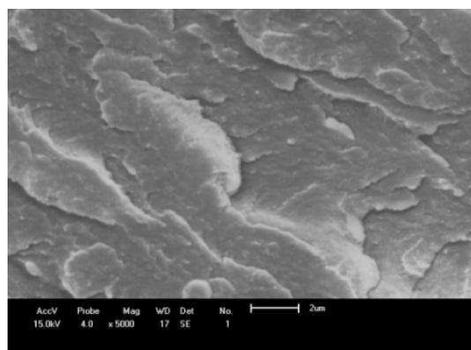


PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 3000X

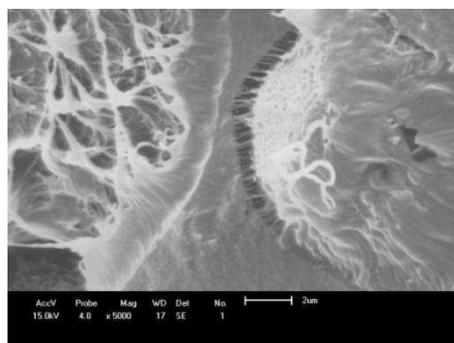


PET-PC-PEAD-COMP-EXT3 3000X

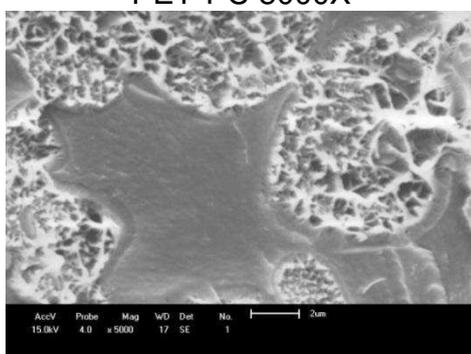
Figura 5.9 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia, de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia. Ampliação 5000X.



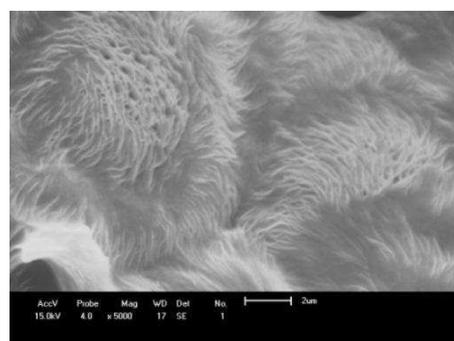
PET-PC 5000X



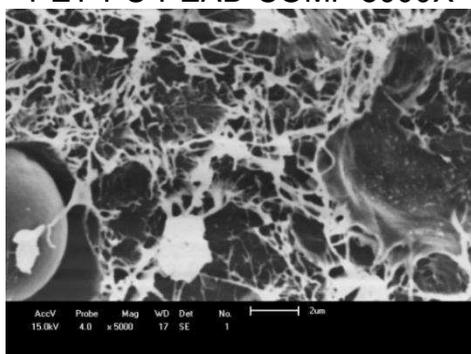
PET-PC-PEAD 5000X



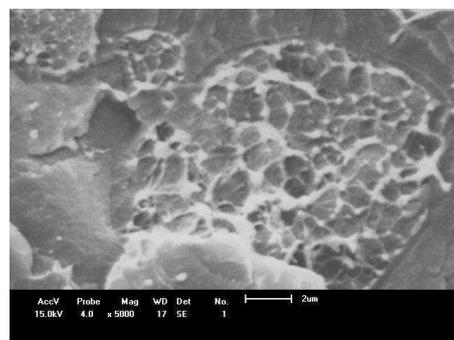
PET-PC-PEAD-COMP 5000X



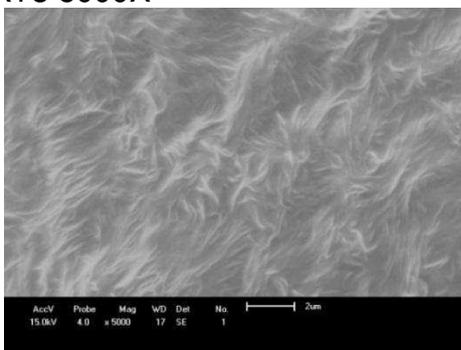
PET-PC-PEAD-EXT1,5 5000X



PET-PC-PEAD-EXT3 5000X



PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 5000X

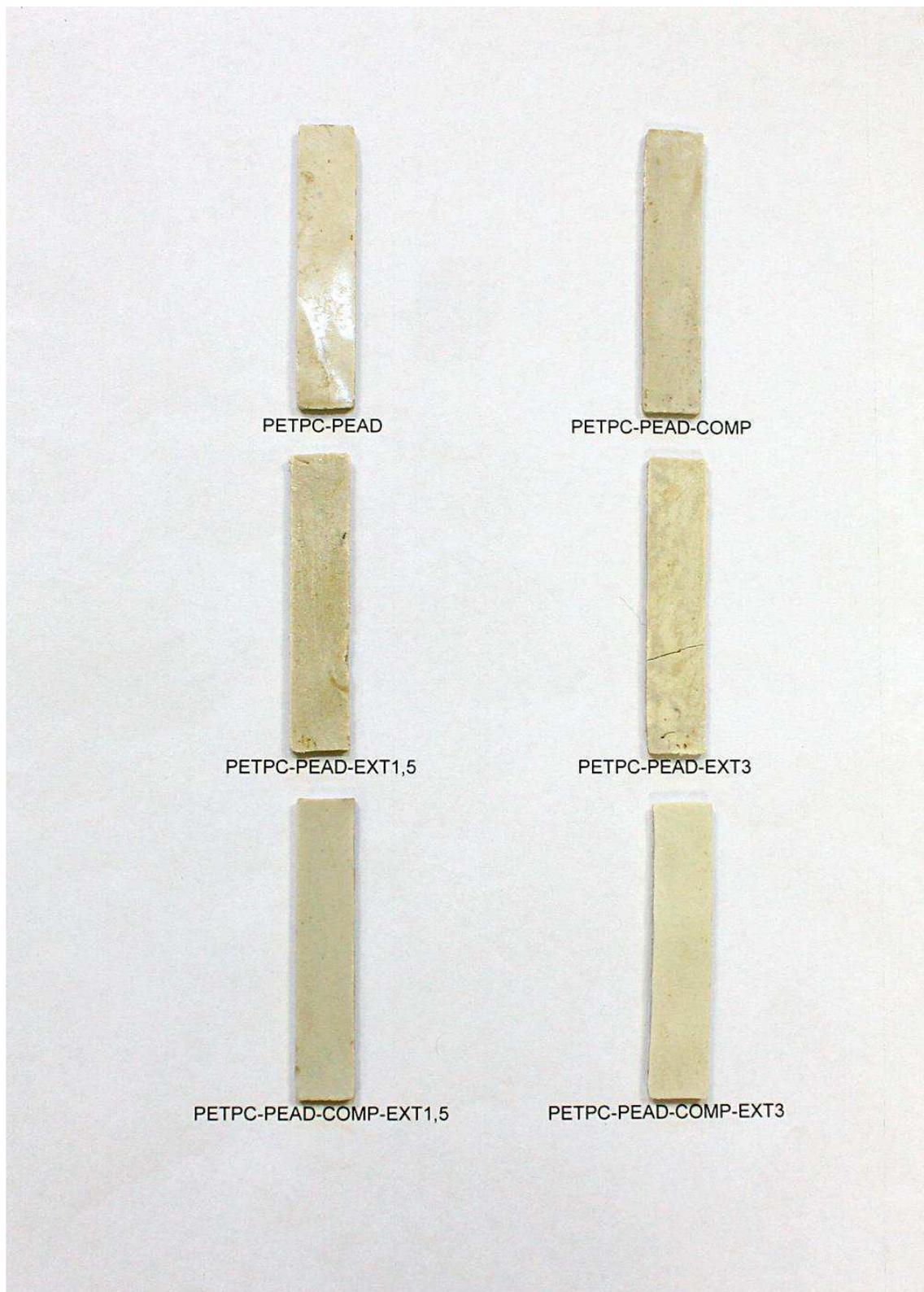


PET-PC-PEAD-COMP-EXT3 5000X

As figuras 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 e 5.9 apresentam as alterações morfológicas das misturas em comparação com a mistura PET-PC – PEAD. É interessante notar que, apesar da aparência suavizada nas misturas onde foram utilizados tanto os extensores de cadeia quanto o compatibilizante, uma observação detalhada mostra que o comportamento da mistura com extensor de cadeia 3,0 pcr não apresenta criação de cadeias poliméricas estendidas de forma linear, caracterizando-se pela criação de ramificações. Este fenômeno possui a capacidade de aumentar a resistência do material na passagem pelo reômetro, mas não necessariamente indica a produção de um produto de qualidade superior. As outras misturas que não utilizaram compatibilizantes em sua composição apresentam até problemas entre a absorção da mistura pelo extensor de cadeia, caracterizada por bolhas e vazios entre as mesmas e a mistura polimérica. A apresentação em forma de teias configura ligações fracas que comprometem a resistência da estrutura.

O aspecto visual das misturas de PET-PC/PEAD processadas na ausência e na presença de extensor de cadeia; de compatibilizante e da combinação compatibilizante-extensor de cadeia (PET-PC-PEAD, PETPEC-PEAD-COMP, PETPEC-PEAD-EXT1,5, PETPEC-PEAD-EXT3, PETPEC-PEAD-COMP-EXT1,5, PETPEC-PEAD-COMP-EXT3) pode ser visto nas fotografias dos corpos de prova de impacto destas amostras (Figura 5.10).

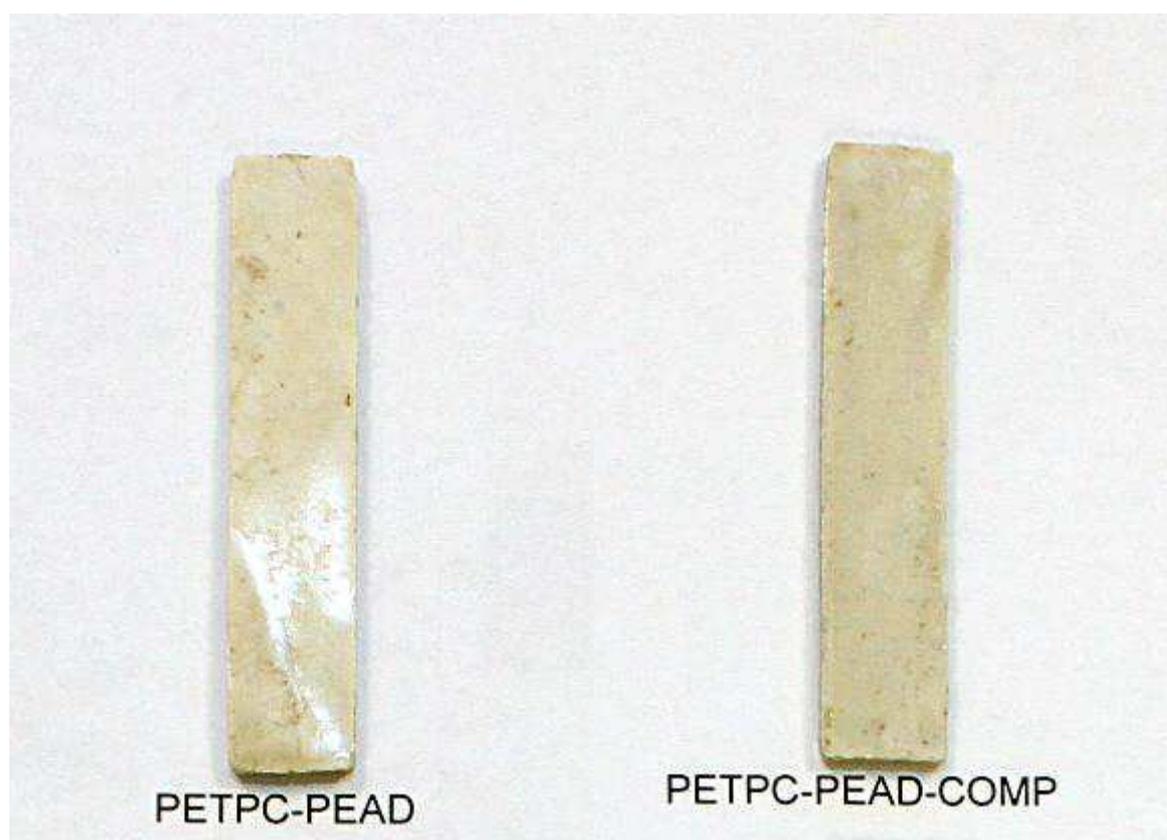
Figura 5.10 - Fotografia dos corpos de prova de impacto das misturas de PET-PC-PEAD preparadas na ausência e na presença de compatibilizante, extensor de cadeia e da combinação de compatibilizante com extensor de cadeia.



As misturas preparadas com a combinação compatibilizante/extensor de cadeia mostram um melhor acabamento superficial (superfícies lisas e brilhosas). Embora testes de resistência ao impacto não tenham sido apresentados neste estudo, a observação visual indicou uma maior tenacidade das misturas PET-PC-PEAD quando as mesmas foram preparadas na presença da combinação de compatibilizante/extensor de cadeia.

A realização de comparações visuais entre cada mistura, em relação ao PET-PC - PEAD, usado com padrão de referência, clarifica melhor todos os dados anteriormente apresentados.

PET-PC - PEAD *versus* PET-PC – PEAD - COMP



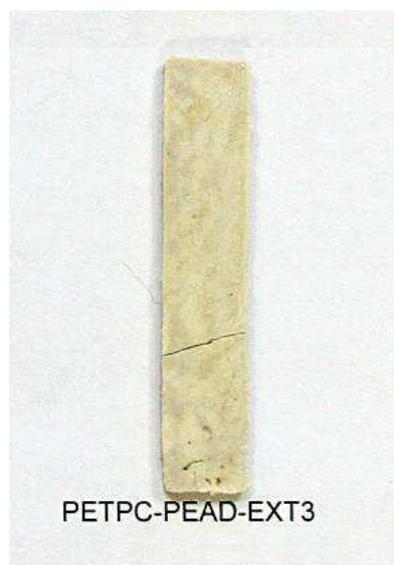
Apesar de visualmente serem pouco diferentes, a aparência mais lisa da mistura PET-PC – PEAD-COMP evidencia um comportamento visco-elástico mais uniforme, conforme anteriormente relatado.

PET-PC – PEAD *versus* PET-PC – PEAD – EXT 1,5



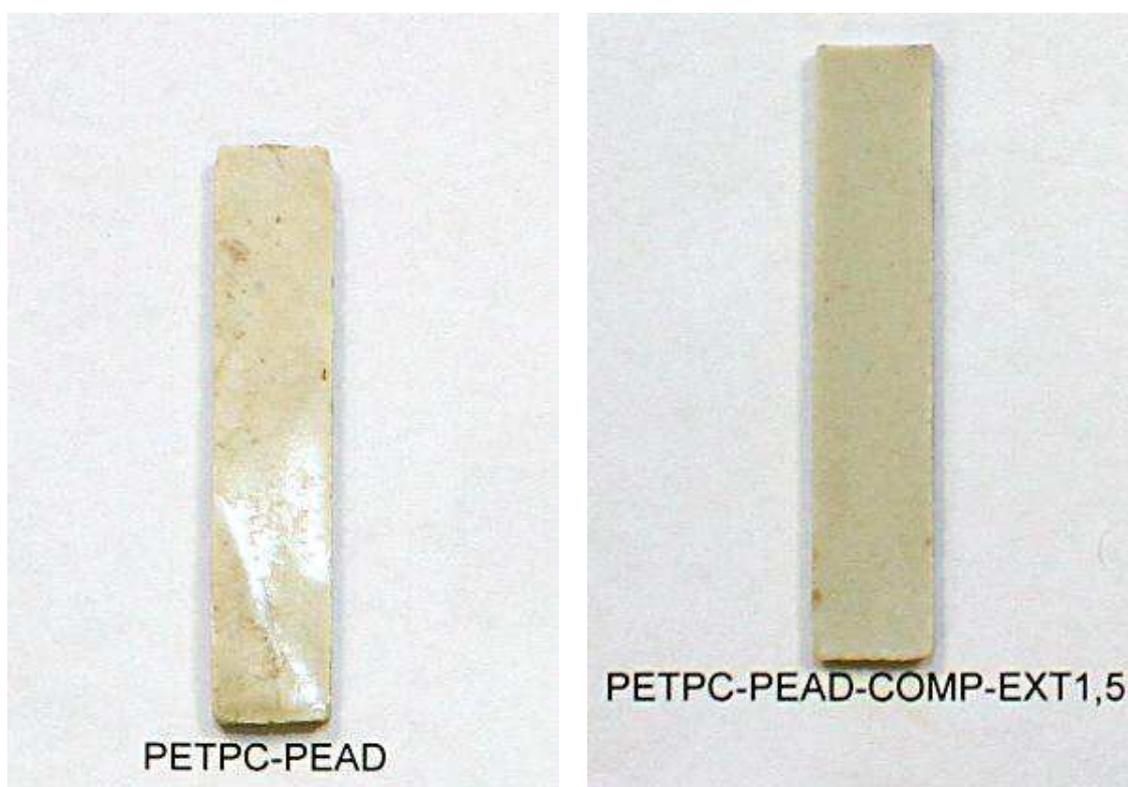
Neste caso, fica evidenciado que o aspecto rugoso e opaco da mistura PET-PC – PEAD – EXT 1,5 configura que o extensor de cadeia criou novas pontes entre as cadeias curtas, mas a irregularidade no direcionamento destas ligações comprometeu a qualidade do produto final.

PET-PC – PEAD *versus* PET-PC – PEAD – EXT 3,0



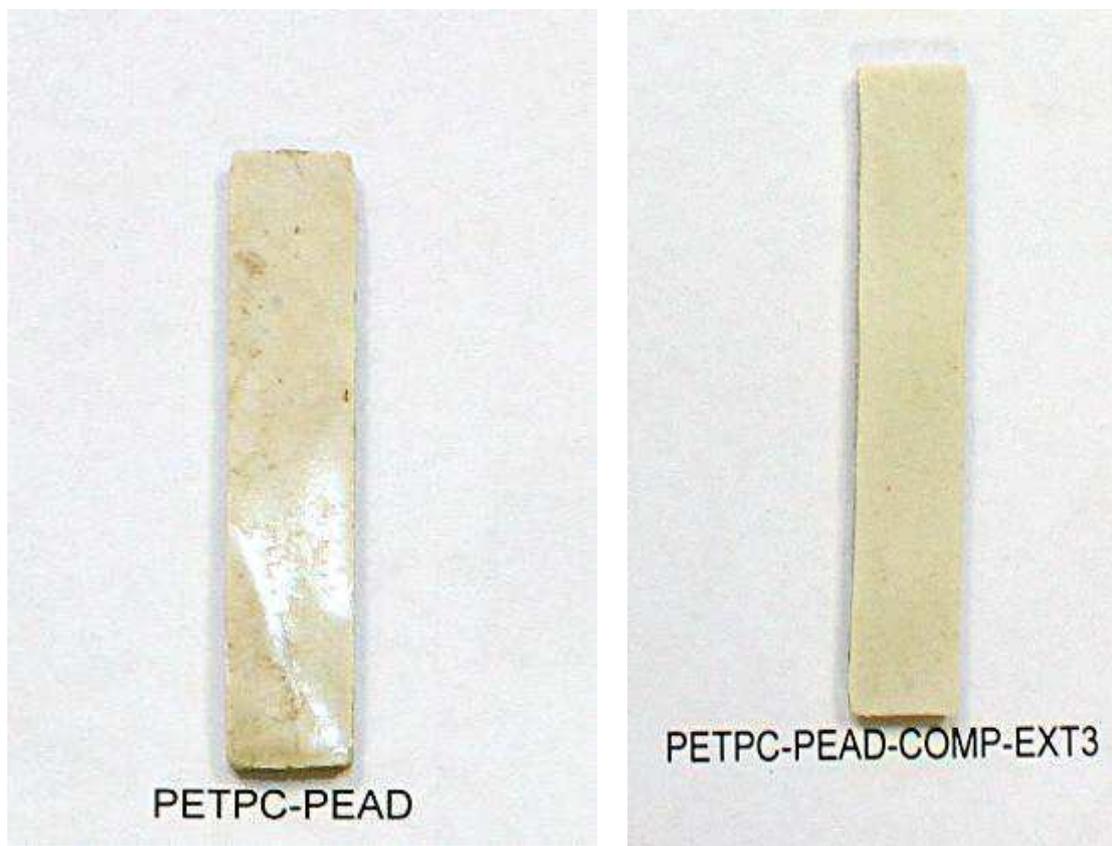
Confirmando o resultado apresentado nas MEV, a rugosidade e a opacidade da mistura PET-PC – PEAD – EXT 3,0 confirma que, apesar da criação de pontes entre as cadeias menores e, por consequência, a criação de cadeias poliméricas mais longas, a direção de criação das cadeias comprometeu as qualidades do produto, sobremaneira seu aspecto visual. A quebra apresentada na figura evidenciou, de forma involuntária, sua baixa resistência à torção.

PET-PC – PEAD *versus* PET-PC – PEAD – COMP – EXT 1,5



Apesar de não apresentar o aspecto vítreo da amostra de PET-PC – PEAD, a mistura PET-PC – PEAD – COMP – EXT 1,5 foi a formulação que apresentou melhor comportamento, em todos os testes realizados. A homogeneidade de sua placa formada pela passagem pelo Reômetro ressalta que cadeias estendidas foram criadas, e que possivelmente a cadeias de cadeias ramificadas foi menor que na mistura PET-PC – PEAD – COMP – EXT 3,0.

PET-PC – PEAD – COMP – EXT 3,0



A mistura PET-PC – PEAD – COMP – EXT 3,0 comprovou a efetividade da utilização de extensores de cadeia na recuperação de cadeias mais longas. Apesar de visualmente não diferir sobremaneira da mistura PET-PC – PEAD – COMP – EXT 1,5, os outros testes conduzidos neste trabalho comprovaram que a concentração de 3,0 pcr realmente criou mais pontes entre os polímeros de cadeia curta, mas a capilaridade das ligações comprometeram a eficácia desta mistura.

6 CONCLUSÕES

As propriedades dos plásticos reciclados são geralmente afetadas por muitos fatores (composição, degradação, presença de impurezas como adesivos, pigmentos, metais, etc.), o mais importante deles é a presença de componentes poliméricos incompatíveis de diferentes tipos, tais como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, etc. Isto causa uma fraca dispersão dos componentes e uma fraca adesão interfacial a qual afeta negativamente as propriedades físico-mecânicas do material. Para compensar este efeito, neste estudo os aditivos compatibilizante (PE-g-MA), extensor de cadeia multifuncional de estireno-acrílico-epóxi, denominado Joncryl® - POLYAD PR 002 e a combinação compatibilizante-extensor de cadeia, foram adicionados a mistura poli (tereftalato de etileno) pós-consumo (PET-PC)-poli(etileno de alta densidade) (PEAD) durante o processamento dos mesmos em misturador interno do reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC. Esta abordagem resultou no controle da degradação desta mistura durante o processamento, e no aumento das interações interfaciais entre o PET e o PEAD. O uso do extensor de cadeia e, especialmente da combinação compatibilizante-extensor foi eficaz na compatibilização das misturas de PET-PC-PEAD. Portanto, esta pesquisa contribuiu para a abertura de uma nova rota para compatibilização de misturas poliméricas e poderá trazer vários benefícios para a reciclagem de misturas de PET pós-consumo e de PEAD – termoplásticos mais largamente encontrados nos lixões.

7 SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

- Realizar teste mecânicos (tração e impacto) nas amostras de PET-PC-PEAD preparadas na ausência e na presença de compatibilizante, extensor de cadeia e da combinação compatibilizante/extensor de cadeia.
- Avaliar a influência de outros tipos e teores de agentes compatibilizantes para essa mistura (PET-PC-PEAD).
- Avaliar a influência de teores mais baixos de extensor de cadeia na compatibilização das misturas de PET-PC-PEAD.
- Avaliar a influência da incorporação de um material modificador de impacto na morfologia e propriedades das blendas de PET-PC-PEAD-COMP-EXT1,5 por ter sido esta a composição com melhor desempenho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

BIMESTRE, B. H. **Alternativas para o Reaproveitamento de Rejeitos Industriais de Poli (tereftalato de etileno) Reciclado**. 2010. Universidade de São Paulo

BIMESTRE, B. H. **Alternativas para o reaproveitamento de rejeitos industriais de poli(tereftalato de etileno) reciclado**. 2010. 119 ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

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

CANEDO, E. L. **Notas de Aula Mini Curso Processamento no Misturador Interno**. . Universidade Federal de Campina Grande. 2013.

CAVALCANTI, F.; TEOFILLO, E.; RABELLO, M.; SILVA, S. Chain extension and degradation during reactive processing of PET in the presence of triphenyl phosphite. **Polymer Engineering & Science**, v. 47, n. 12, p. 2155-2163, 2007.

CHIU, H.-T.; HSIAO, Y.-K. Compatibilization of poly (ethylene terephthalate)/polypropylene blends with maleic anhydride grafted polyethylene-octene elastomer. **Journal of Polymer Research**, v. 13, n. 2, p. 153-160, 2006.

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

DUARTE, I. D. S. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular do PET**. 2013. 59f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

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

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

FOX, T.; GRATCH, S.; LOSHAEK, S. Viscosity relationships for polymers in bulk and in concentrated solution. **Rheology: Theory and Applications**, v. 1, p. 431-93, 1956.

GHANBARI, A.; HEUZEY, M.; CARREAU, P.; TON-THAT, M. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. **Polymer**, v. 54, n. 4, p. 1361-1369, 2013.

GOODSHIP, V. **Introduction to plastics recycling**. iSmithers Rapra Publishing, 2007. ISBN 184735078X.

GREGORY, D. Rheological properties of molten poly (ethylene terephthalate). **Journal of applied polymer science**, v. 16, n. 6, p. 1479-1487, 1972.

HARADA, J.; WIEBECK, H. **Plásticos de Engenharia-Tecnologia e Aplicações. São Paulo, SP: Ed. Artliber Ltda, 2005.**

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

INCARNATO, L.; SCARFATO, P.; DI MAIO, L.; ACIERNO, D. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. **Polymer**, v. 41, n. 18, p. 6825-6831, 2000.

JAPON, S.; BOOGH, L.; LETERRIER, Y.; MÅNSON, J.-A. Reactive processing of poly (ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. **Polymer**, v. 41, n. 15, p. 5809-5818, 2000.

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

KIM, D. H.; PARK, K. Y.; KIM, J. Y.; SUH, K. D. Improved compatibility of high-density polyethylene/poly (ethylene terephthalate) blend by the use of blocked isocyanate group. **Journal of applied polymer science**, v. 78, n. 5, p. 1017-1024, 2000.

LEPERS, J. C.; FAVIS, B. D.; TABAR, R. J. The relative role of coalescence and interfacial tension in controlling dispersed phase size reduction during the compatibilization of polyethylene terephthalate/polypropylene blends. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 35, n. 14, p. 2271-2280, 1997.

LUCATO, M. **Análise quantitativa por técnicas de reflectância e fotoacústica no infravermelho médio com transformada de fourier e**

utilização de calibração multivariada. 2005. Tese de Doutorado: Universidade Estadual de Campinas

MANCINI, S. D.; BEZERRA, M. N.; ZANIN, M. Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo. **Polímeros: ciência e tecnologia**, v. 8, n. 2, 1998.

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

NASCIMENTO, C. R.; AZUMA, C.; BRETAS, R.; FARAH, M.; DIAS, M. L. Chain extension reaction in solid-state polymerization of recycled PET: The influence of 2, 2'-bis-2-oxazoline and pyromellitic anhydride. **Journal of applied polymer science**, v. 115, n. 6, p. 3177-3188, 2010.

OLABISI, O.; ADEWALE, K. **Handbook of thermoplastics.** CRC press, 1997. ISBN 0824797973.

PAUL, D. R. **Polymer blends.** Elsevier, 1978. ISBN 0323138896.

PAWLAK, A.; MORAWIEC, J.; PAZZAGLI, F.; PRACELLA, M.; GALESKI, A. Recycling of postconsumer poly (ethylene terephthalate) and high-density polyethylene by compatibilized blending. **Journal of applied polymer science**, v. 86, n. 6, p. 1473-1485, 2002.

PRACELLA, M.; ROLLA, L.; CHIONNA, D.; GALESKI, A. Compatibilization and properties of poly (ethylene terephthalate)/polyethylene blends based on recycled materials. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 203, n. 10-11, p. 1473-1485, 2002.

RAFFA, P.; COLTELLI, M.-B.; SAVI, S.; BIANCHI, S.; CASTELVETRO, V. Chain extension and branching of poly (ethylene terephthalate)(PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives: An experimental and modelling study. **Reactive and Functional Polymers**, v. 72, n. 1, p. 50-60, 2012.

RAUWENDAAL, C. **Polymer Extrusion.** 5th Edition. Munich Hanser 2014. ISBN 978-1-56990-516-6.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A.; DE PAOLI, M.-A. Poli (tereftalato de etileno), PET: Uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 2, p. 121-132, 2009.

SCHEIRS, J. Additives for the Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) to Produce Engineering-Grade Polymers. **Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters**, p. 495-540, 2003.

SOKOLOWSKI, A. **Enhancing Properties of Recycled PET with Multi-Functional Polymeric Epoxy Additives**. SAPET (South America PET Packaging Markets & Technologies). CORPORATION, B. USA 2010.

TORRES, N.; ROBIN, J.; BOUTEVIN, B. Chemical modification of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) by adding of chain extenders during processing. **Journal of applied polymer science**, v. 79, n. 10, p. 1816-1824, 2001.

UTRACKI, L. **Commercial polymer blends**. Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN 0412810204.

UTRACKI, L.; FAVIS, B. Polymer alloys and blends. **Handbook of Polymer Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York**, p. 121-201, 1989.

UTRACKI, L. A. **Polymer blends handbook**. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands, 2002. ISBN 1402011105.

VILLALOBOS, M.; AWOJULU, A.; GREELEY, T.; TURCO, G.; DEETER, G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3227-3234, 2006.

WELLEN, R. M. R. **Cristalização a frio do PET e das blendas PET/PS e PET/SAN**. 2007. 278 f. Tese (Doutorado Engenharia de Processos). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, PB.

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

XANTHOS, M.; YOUNG, M. W.; KARAYANNDIS, G.; BIKIARIS, D. Reactive modification of polyethylene terephthalate with polyepoxides. **Polymer Engineering & Science**, v. 41, n. 4, p. 643-655, 2001.

ZHANG, Y.; GUO, W.; ZHANG, H.; WU, C. Influence of chain extension on the compatibilization and properties of recycled poly (ethylene terephthalate)/linear low density polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 7, p. 1135-1141, 2009.

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

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

ZHAO, L.; SUN, Z.; TATIBOUËT, J.; JEN, C.-K. Ultrasonic diagnoses of melting and degradation of poly (ethylene terephthalate). **Transactions of the Institute of Measurement and Control**, 2010.