

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Ana Amélia de Aragão Seixas

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DOS POLÍMEROS DE GLICEROL NAS
PROPRIEDADES FINAIS DO PET RECICLADO PÓS-CONSUMO (PET-PCR)

João Pessoa – PB
2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

INFLUÊNCIA DA INCORPORAÇÃO DOS POLÍMEROS DE GLICEROL NAS
PROPRIEDADES FINAIS DO PET RECICLADO PÓS-CONSUMO (PET-PCR)

ANA AMÉLIA DE ARAGÃO SEIXAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Amélia Severino Ferreira e Santos

Agência Financiadora: CAPES

JOÃO PESSOA – PB
2022

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

S462i Seixas, Ana Amélia de Aragão.

Influência da incorporação dos polímeros de glicerol nas propriedades finais do PET reciclado pós-consumo (PET-PCR) / Ana Amélia de Aragão Seixas. - João Pessoa, 2022.

59 f. : il.

Orientação: Eliton Souto de Medeiros.

Coorientação: Amelia Severino Ferreira e Santos.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/Centro de Tecnologia.

1. Glicerol. 2. Glicerina. 3. PET - Reciclagem. 4. PET-PCR. I. Medeiros, Eliton Souto de. II. Santos, Amelia Severino Ferreira e. III. Título.

UFPB/BC

CDU 661.188.1(043)

*“Presentemente eu posso me considerar um sujeito de sorte
Porque apesar de muito moço, me sinto são e salvo e forte
E tenho comigo pensado, Deus é brasileiro e anda do meu lado
E assim já não posso sofrer no ano passado
Tenho sangrado demais, tenho chorado pra cachorro...”*

(Belchior)

DEDICATÓRIA

*Ao meu filho, Pedro Xavier.
Que me fez renascer e entender
o verdadeiro significado da vida.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde, minha família e por todas as bênçãos concedidas.

Aos meus pais, Pedro e Denise, pela minha educação e formação por terem me proporcionado todas as condições para que eu pudesse estudar, pelo suporte, pela companhia nessa trajetória, contribuição, compreensão, por tudo que eu sou e tenho, e por serem as pessoas que me impulsionam a lutar e nunca desistir.

A Berg, meu esposo, que há 13 anos se faz presente em minha vida, pela ajuda, paciência e compreensão, por todas as incontáveis vezes que me levou e buscou na universidade, por me ouvir e tranquilizar, pelo carinho, respeito, amor, por me fazer mais feliz e por ter me dado o melhor presente da minha vida: nosso filho, Pedro Xavier.

A minha irmã e cunhado, Luiza e Trajano, por sempre me incentivarem e enxergarem o que eu muitas vezes não vejo, pelo apoio com Pedro, pelas palavras de incentivo e suporte.

A minha sogra, Luzinete, que considero minha segunda mãe, pela sorte de tê-la em minha vida, pelo apoio e por sempre estar apta a me ajudar com Pedro.

Ao professor Dr. Eliton Medeiros, pela orientação, paciência, por todo ensinamento compartilhado desde a graduação, pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho e por ter me acolhido tão bem no LAMAB, laboratório no qual são realizadas várias pesquisas graças ao seu empenho, dedicação e amor pela ciência.

À professora Dr^a. Amélia Santos, por ter sido minha mentora, ter me dado a oportunidade de colocar em prática os meus conhecimentos, por todo ensinamento dentro e fora do laboratório e por ter me feito enxergar a ciência e a pesquisa.

Ao técnico do LAMAB, Dr. Lucas Figueiredo, pelas análises, pelo conhecimento compartilhado, pela paciência, pelo auxílio no desenvolvimento deste trabalho e por sempre estar disposto a ajudar.

A todos os colegas do LAMAB pela colaboração em diversos momentos. Em especial a Raquel e Kaline que tornaram essa caminhada mais leve.

À professora Dr^a. Yêda Medeiros e a sua aluna Anna Rafaela, da Universidade Federal de Pernambuco, pela ajuda e auxílio na utilização do misturador interno.

Aos professores da banca, Dr. Adillys Santos e Dr^a. Fabiana Fim, por terem aceitado participar da defesa e pelas contribuições dadas ao trabalho.

A todos os professores e professoras do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPCEM) da UFPB, pelos conhecimentos transmitidos.

À CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Durante o processamento e reproprocessamento do poli(tereftalato de etileno) (PET) ocorre a redução da sua massa molar. Uma forma de minimizar ou estabilizar esse efeito é inserindo uma substância capaz de unir as extremidades das cadeias para formar uma estrutura molecular única, os chamados extensores de cadeia. Os polímeros à base de glicerol são polifuncionais e possuem grupos hidroxílicos e carboxílicos na sua estrutura química com capacidade para atuar como potenciais extensores de cadeia. No presente trabalho, foi estudada a influência dos polímeros de glicerol, nomeadamente: poli(citrato de glicerol) (PGC), poli(succinato de glicerol) (PGSu) e poli(citrato-co-succinato de glicerol) (PGCSu) como potenciais extensores de cadeia na mistura reativa com o PET reciclado pós-consumo (PET-PCR). Misturas de polímeros do glicerol e extensor comercial Joncryn, a uma concentração mássica de 2% (m/m) em relação à massa de PET reciclado foram processadas em misturador interno a 265°C por 6min e 60rpm. Em seguida, foram caracterizadas por viscosimetria, determinação de grupos terminais carboxílicos (CEG) através do método Pohl, determinação do grau de reticulação como a porcentagem do gel insolúvel, espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Durante o processamento foi observado que a incorporação dos polímeros de glicerol aumentou a fluidez na resina de PET pós-consumo, consequentemente, diminuindo sua viscosidade em 33% para PET-PCR/PGC, 24% para PET-PCR/PGSu, 44% para PET-PCR/PGCSu e 17% PET-PCR/Joncryn; a massa molar na ordem de 42% para PET-PCR/PGC, 31% para PET-PCR/PGSu, 55% para PET-PCR/PGCSu e 23% para PET-PCR/Joncryn e aumentando o número de grupos carboxílicos terminais. Apesar de não terem apresentado uma extensa reticulação de cadeia, as amostras apresentaram-se frágeis e quebradiças, impossibilitando assim, um ensaio mecânico. Nas análises de FTIR foi percebida a ocorrência das bandas características de grupamento carbonila ($1715\text{-}1706\text{cm}^{-1}$) e de ligações éster ($1240\text{-}1100\text{cm}^{-1}$) mostrando a eficiência da mistura e da polimerização nas estequiometrias estudadas. A termogravimetria mostrou que os poliésteres foram estáveis termicamente até aproximadamente 350°C e a amostra que apresentou início de decomposição térmica mais rápida foi a PET-PCR/PGCSu justamente devido à redução da sua massa molar em 55%. Os resultados de DSC apresentaram temperatura de fusão e transição vítrea praticamente constante entre as amostras, diminuição em 8°C nas temperaturas de cristalização e aumento no grau de cristalinidade em relação ao PET-PCR puro, o que corrobora com os resultados apresentados pela viscosidade induzido pela redução da massa molar. Esses resultados indicaram que na concentração e condições de processamento utilizadas, os aditivos potenciais a extensores de cadeia tiveram um efeito oposto ao desejado, ou seja, reduziram a massa molar do PET reciclado, porém o mesmo efeito também ocorreu com o extensor de cadeia comercial. No entanto, o aditivo que se mostrou com maior potencial para uso foi o PGSu que apresentou resultados próximos ao extensor comercial Joncryn.

Palavras-chave: reciclagem, PET-PCR, processamento, glicerol.

ABSTRACT

During the processing and reprocessing of poly(ethylene terephthalate) (PET) its molar mass is reduced. One way to minimize or stabilize this effect is to insert a substance capable of joining the ends of the chains to form a unique molecular structure, known as chain extenders. Glycerol-based polymers are polyfunctional and have hydroxyl and carboxylic groups in their chemical structure capable of acting as potential chain extenders. In the present work, we studied the influence of glycerol polymers: poly(glycerol citrate) (PGC), poly(glycerol succinate) (PGSu) and poly(glycerol citrate-co-succinate) (PGCSu) as potential chain in the reactive mixture with post-consumer recycled PET (PET-PCR). Polymer blends of glycerol at a mass concentration of 2% (m/m) and recycled PET were processed in an internal mixer at 265°C for 6min and 60rpm. Then, they were characterized by viscosimetry, determination of carboxylic end groups (CEG) through the Pohl method, determination of the crosslinking degree as the percentage of insoluble gel, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetry (TG) and calorimetry differential exploratory (DSC). During processing, it was observed that the incorporation of glycerol polymers increased the fluidity in the post-consumer PET resin, consequently decreasing its viscosity by 33% for PET-PCR/PGC, 24% for PET-PCR/PGSu, 44 % for PET-PCR/PGCSu and 17% for PET-PCR/Joncryl; the molar mass in the order of 42% for PET-PCR/PGC, 31% for PET-PCR/PGSu, 55% for PET-PCR/PGCSu and 23% for PET-PCR/Joncryl and increasing the number of terminal carboxylic groups. Although they did not show extensive chain crosslinking, the samples were fragile and brittle, thus making a mechanical test impossible. In the FTIR analysis, the occurrence of characteristic bands of carbonyl grouping ($1715\text{-}1706\text{cm}^{-1}$) and ester bonds ($1240\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$) was observed, showing the efficiency of the mixture and polymerization in the stoichiometries studied. Thermogravimetry showed that the polyesters were thermally stable up to approximately 350°C and the sample that showed the fastest onset of thermal decomposition was the PET-PCR/PGCSu precisely due to the 55% reduction in molar mass. The DSC results showed a practically constant melting temperature and glass transition between the samples, a decrease of 8°C in the crystallization temperatures and an increase in the degree of crystallinity in relation to pure PET-PCR, which corroborates the results presented by the induced viscosity by the reduction in molar mass. These results indicated that at the concentration and processing conditions used, the potential additives to chain extenders had an opposite effect to the desired one, that is, they reduced the molar mass of recycled PET, but the same effect also occurred with the commercial chain extender. However, the additive that showed the greatest potential for use was PGSu, which presented results similar to the commercial chain extender Joncryl.

Keywords: recycling, PET-PCR, processing, glycerol.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Unidade de repetição do PET.....	16
Figura 2 – Métodos de preparação do PET.....	18
Figura 3 – Mecanismo de reação de extensão de cadeia.....	22
Figura 4 – Produção de biodiesel: reação de transesterificação.....	23
Figura 5 – Estrutura química do ácido succínico.....	25
Figura 6 – Estrutura química do ácido cítrico.....	26
Figura 7 – Resina PET-PCR incolor. Fonte: autoria própria.....	27
Figura 8 – Pré-polímeros, sendo, respectivamente: a) poli(citrato de glicerol), b) poli(succinato de glicerol) e c) poli(citrato-co-succinato de glicerol). Fonte: autoria própria.....	29
Figura 9 – Possível esquema das reações de síntese do glicerol com seus ácidos cítrico, succínico e cítrico + succínico, formando seus respectivos pré-polímeros.....	30
Figura 10 – Curvas de torque (a) e torque ampliado (b) em função do tempo do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.....	35
Figura 11 – Curvas de energia mecânica (c) em função do tempo do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.....	36
Figura 12 – Imagens do (a) PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol: (b) poli(citrato de glicerol), (c) poli(succinato de glicerol), (d) poli(citrato-co-succinato de glicerol) e (e) aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.....	36
Figura 13 – Aspecto visual dos filmes prensados a) PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol b) poli(citrato de glicerol)(PGC), c) poli(succinato de glicerol)(PGSu), d) poli(citrato-co-succinato de glicerol) e e) aditivo comercial ao lado do modelo de corpo de prova (CP).....	41
Figura 14 – Espectros de FTIR da resina de PET reciclado pós-consumo antes	

do processamento (<i>pellet</i>), após o processamento no misturador interno e do filme preparado por prensagem a quente após o processamento.....	43
Figura 15 – Espectros de FTIR da resina de PET reciclado pós-consumo com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol.....	45
Figura 16 – Espectros de FTIR dos filmes preparados por prensagem a quente da resina de PET reciclado pós-consumo com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol.....	46
Figura 17 – Gráficos de TGA e DTGA (a) e ampliação da T_{onset} (b) do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.....	47
Figura 18 – Gráficos de DSC do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial (a) e gráficos ampliados nas temperaturas de transição vítrea (b), cristalização (c) e fusão (d), respectivamente.....	49

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características do PET comercial.....	17
Tabela 2 – Requisitos mínimos para o PET pós-consumo ser reciclado. (Fonte: Awaja e Pavel, 2005).....	19
Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do glicerol (Adaptado de Pagliaro e Rossi, 2010).....	23
Tabela 4 – Propriedades do ácido succínico (Adaptado de Haynes e Lide, 2011; SAXENA <i>et al.</i> , 2017).....	25
Tabela 5 – Propriedades do ácido cítrico (Adaptado de Haynes e Lide, 2011)...	26
Tabela 6 – Composições estequiométricas e proporções dos reagentes na reação dos polímeros e copolímero de glicerol.....	28
Tabela 7 – Número ácido crítico teórico e calculado para cada pré-polímero.....	29
Tabela 8 – Identificação das amostras analisadas.....	31
Tabela 9 – Resultados obtidos a partir do ensaio de viscosidade intrínseca e cálculo da massa molar viscosimétrica média.....	37
Tabela 10 – Dados experimentais para concentração de grupos finais carboxílicos obtidos pelo método Pohl.....	40
Tabela 11 – Resultados obtidos a partir da determinação do grau de reticulação das amostras.....	41
Tabela 12 – Dados obtidos da análise de TGA das amostras de PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.....	48
Tabela 13 – Dados obtidos na análise de DSC das amostras de PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.....	49

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

COOH – Grupo carboxila

CP – Corpo de prova

DMT – Tereftalato de dimetila

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

FTIR – Espectrofotometria de Infravermelho por Transformada de Fourier

Mv – Massa molar viscosimétrica média

η – Viscosidade intrínseca

NA – Número ácido

NCC – Nanocristais de celulose

PET – poli(tereftalato de etileno)

PET-PCR – poli(tereftalato de etileno) reciclado pós-consumo

PGC – poli(citrato de glicerol)

PGSu – poli(succinato de glicerol)

PGCSu – poli(citrato-co-succinato de glicerol)

PNPB – Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel

PTA – Ácido tereftálico

OH – Grupo hidroxila

Tc – Temperatura de cristalização

Tg – Temperatura de transição vítrea

Tm – Temperatura de fusão

TGA – Análise termogravimétrica

Xc – Grau de cristalinidade

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVOS.....	15
2.1 Objetivo Geral.....	15
2.2 Objetivos Específicos.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 Poli(tereftalato de etileno) – PET.....	16
3.2 Reciclagem do PET.....	18
3.3 Processos de degradação do PET.....	19
3.4 Extensores de cadeia.....	21
3.5 Glicerol.....	22
3.6 Polímeros de glicerol.....	24
3.6.1 Ácido succínico.....	25
3.6.2 Ácido cítrico.....	26
4. METODOLOGIA.....	28
4.1 Materiais.....	28
4.2 Síntese dos polímeros de glicerol.....	28
4.3 Processamento do PET no misturador interno com os polímeros de glicerol.....	30
4.4 Caracterizações.....	32
4.4.1 Viscosidade intrínseca.....	32
4.4.1.1 Massa molar viscosimétrica média (Mv).....	32
4.4.2 Determinação de grupos terminais carboxílicos (CEG).....	32
4.4.3 Preparação de filmes por prensagem.....	33
4.4.4 Determinação do teor de gel.....	33
4.4.5 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	34
4.4.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	35
5.1 Processamento em misturador interno.....	35
5.2 Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média.....	38
5.3 Determinação de grupos terminais carboxílicos (CEG).....	40

5.4 Obtenção de filmes de PET-PCR por prensagem.....	41
5.5 Determinação do teor de gel.....	42
5.6 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	43
5.7 Análise Termogravimétrica (TGA).....	46
5.8 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	47
6. Conclusões.....	51
Referências.....	52

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) – PET é um dos polímeros mais significativos para aplicação industrial devido à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas e o custo de produção. E dada a sua diversidade de aplicações ele vem aumentando sua participação na composição do resíduo sólido urbano [1].

Logo, diante da necessidade de prevenção e redução de resíduos na própria fonte, intensificaram-se as pesquisas sobre a reciclagem, biodegradabilidade e o reaproveitamento dos materiais plásticos, que são hoje um dos produtos mais usados na sociedade. Seu descarte incorreto gera consequências ambientais terríveis, uma vez que o tempo de decomposição natural no ambiente é de 100 a 500 anos [2].

A necessidade de se reaproveitar os recursos naturais provenientes de fontes não-renováveis tem feito com que haja uma busca crescente por fontes alternativas e renováveis de energia limpa para a produção de combustíveis, tais como o biodiesel.

O biodiesel é um combustível biodegradável que pode ser derivado de fontes renováveis tanto de origem animal quanto vegetal. Incluem-se, entre as alternativas de matérias-primas provenientes de animais, aquelas obtidas do sebo bovino, suíno e de aves. Os insumos vegetais são os derivados de óleos de plantas como soja, mamona, colza (canola), palma (dendê), girassol, amendoim, pinhão manso, dentre outras [3].

O governo brasileiro lançou, em 2004, o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB), um programa que objetiva a implementação, de forma sustentável, tanto técnica quanto econômica, da produção e do uso do biodiesel, ao mesmo tempo em que busca garantir preços competitivos, qualidade, suprimento e a produção desse combustível a partir de diferentes fontes oleaginosas e em regiões diversas [4].

Na cadeia produtiva do biodiesel, a cada 9m³ de biodiesel produzido tem-se 1m³ como subproduto, o glicerol. Este apresenta combinações físicas e químicas que fazem dele uma substância muito versátil, sendo utilizada nas indústrias alimentícias, farmacêuticos/cosméticos como matéria-prima para produção de polímeros e de derivados para a indústria química [5].

Polímeros de glicerol podem ser sintetizados através da reação de condensação do glicerol com diversos diácidos ou seus respectivos anidridos como, por exemplo, ácidos dicarboxílicos como o sebácico, ádicico e maléico. Os polímeros do glicerol,

quando na sua forma pré-polimérica, possuem uma grande quantidade de grupos hidroxílicos ($-\text{OH}$) e carboxílicos ($-\text{COOH}$) capazes de reagir por condensação com os terminais de cadeias de PET durante o reprocessamento [6].

Por isso o interesse em estudar as propriedades finais dessa resina reciclada, utilizando os polímeros de glicerol.

Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar o potencial efeito da adição de polímeros de glicerol como extensores de cadeia a uma determinada concentração mássica na resina de PET reciclada pós-consumo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a influência da incorporação dos polímeros de glicerol como potenciais extensores para o PET reciclado pós-consumo (PET-PCR).

2.2. Objetivos Específicos

- Processar o PET reciclado pós-consumo (PET-PCR) em um misturador interno (Haake) utilizando os polímeros de glicerol em concentração mássica de 2% (m/m);
- Utilizar um extensor comercial (Joncryl ADR-4638) para comparar os resultados apresentados pelos polímeros de glicerol;
- Medir a viscosidade intrínseca;
- Analisar os grupos carboxílicos terminais;
- Determinar o teor de gel;
- Caracterizar as amostras por espectrofotometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e por
- análises térmicas como termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC).

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Poli(tereftalato de etileno) – PET

O poli(tereftalato de etileno) – PET , é um polímero termoplástico da família dos poliésteres (Fig. 1). Embora seja muito conhecido hoje através das garrafas plásticas, o material iniciou sua trajetória na indústria têxtil. A primeira amostra de resina foi desenvolvida em 1946 pelos químicos ingleses Whinfield e Dickson, o qual apresentou alta temperatura de fusão ($\sim 265^{\circ}\text{C}$) e alta estabilidade hidrolítica devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal [7,8].

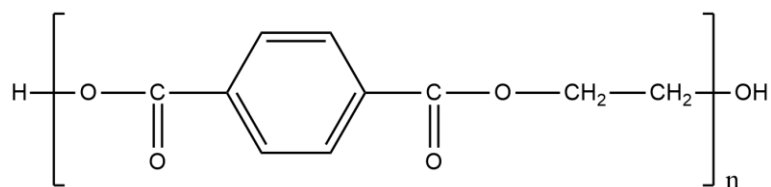


Figura 1 – Unidade de repetição do PET.

A partir de 1970 o PET passou a ser empregado na produção de embalagens. Nessa mesma época a comercialização de fibras teve início no Brasil e a partir de 1993, passou a ser amplamente empregada na produção de embalagens [1].

Atualmente, o PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, alcançando no final da década de 90 uma produção mundial em torno de $2,4 \times 10^{10}$ kg, cujas aplicações são: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). O sucesso deste material deve-se à sua excelente relação entre as propriedades mecânicas, térmicas, facilidade de processamento, alta resistência química, propriedades de barreira a gases, leveza, aparência nobre (brilho e transparência) tudo isso aliado a um custo relativamente baixo de produção. É um polímero cristalizável, pois possui regularidade e polaridade da molécula favorecendo a estruturação cristalina, porém a presença de grupos aromáticos na sua cadeia principal torna o processo de cristalização lento [1,9–11].

O PET é considerado um dos polímeros de engenharia mais importante das últimas décadas. A Tabela 1 apresenta as características intrínsecas comercial [12–14].

Tabela 1 – Características do PET comercial. (Fonte: Adaptado da ref.: [1,13]).

Massa molar	$> 30.000 \text{ g.mol}^{-1}$
Temperatura de fusão	265-280°C
Temperatura de transição vítrea	69-115°C
Viscosidade intrínseca	0,45 a 1,2 dL.g ⁻¹
Índice de polidispersividade	2
Densidade	1,41 g/cm ³

A baixa flexibilidade da cadeia do PET é resultante da natureza do grupo p-fenileno, e isto afeta significativamente as suas propriedades físicas e químicas [13]. Dependendo das condições de resfriamento a partir do estado fundido durante o processamento, o produto pode ser obtido no estado amorfo ou semicristalino, o que influencia diretamente em propriedades como, rigidez, resistência ao impacto, estabilidade térmica e propriedades óticas [15].

O PET é obtido por reação de policondensação via duas rotas distintas (Fig. 2): esterificação direta, onde o ácido tereftálico (PTA) reage com o etileno glicol, a uma temperatura entre 240 e 260°C e uma pressão entre 300 e 500 kPa obtendo como subproduto da reação a água. E transesterificação, onde o tereftalato de dimetila (DMT) reage com o etileno glicol, a uma temperatura que varia entre 140 a 220°C e uma pressão de 100 kPa obtendo o metanol como subproduto da reação [12,16,17].

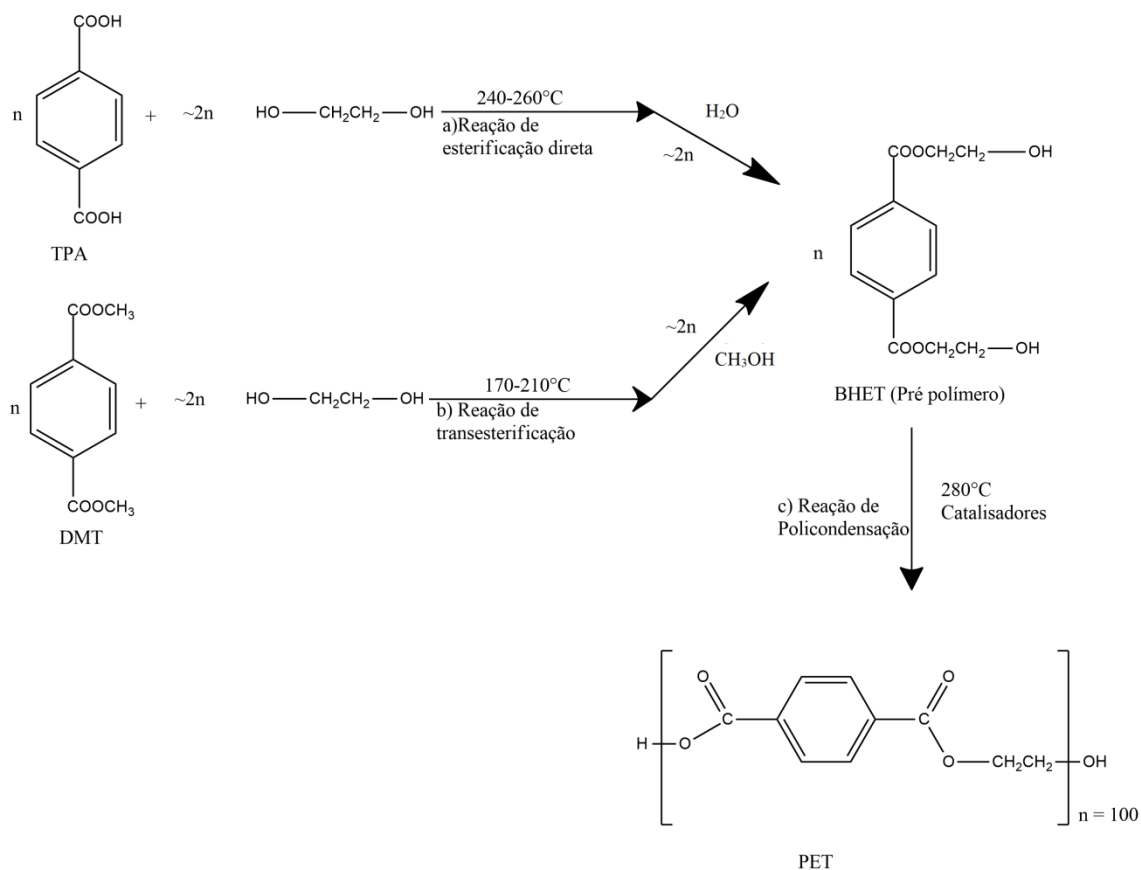


Figura 2 – Métodos de preparação do PET. (Fonte: [1]).

3.2. Reciclagem do PET

O gerenciamento de resíduos poliméricos tem ganhado importância nos últimos anos devido a diversos fatores como o impacto ambiental produzido pelo seu descarte irregular, custos crescentes para empresas e cidades destinarem adequadamente estes resíduos, legislação mais rigorosa e a possibilidade de obter lucros com o seu reaproveitamento. As alternativas de gerenciamento dos rejeitos poliméricos adotadas atualmente concentram-se na reciclagem mecânica, química, incineração para recuperação de energia e deposição em aterros sanitários [18]. Sendo que a incineração e deposição em aterros sanitários não são práticas ambientalmente recomendadas, enquanto a reciclagem química geralmente requer investimentos elevados para instalação e operação do processo [18,19].

Estudiosos relatam que, a fim de alcançar sucesso na reciclagem do PET, os *flakes* de PET pós-consumo devem atender alguns requisitos como exemplificados na Tabela 2. Portanto o principal fator que prejudica a excelência na reciclagem do PET é a natureza dos contaminantes presentes nos *flakes* [12,20].

Tabela 2 – Requisitos mínimos para o PET pós-consumo ser reciclado. (Fonte: [13]).

Propriedade	Valor
Viscosidade	> 0,7 dL/g
Temperatura de fusão	> 240°C
Presença de água	< 0,02% (m/m)
Tamanho de <i>flake</i>	0,4 mm < D < 8mm
Presença de pigmentos	< 10 ppm
Índice de degradação	< 20
Presença de metal	< 3ppm
Presença de PVC	< 50 ppm
Presença de poliolefina	< 10 ppm

Uma das dificuldades encontradas durante o processo de reciclagem, principalmente os obtidos por policondensação, é a diminuição das propriedades mecânicas, devido aos processos de degradação que levam a uma redução de massa molar e viscosidade intrínseca, resultado de cisão de cadeias, formação de acetaldeído e certo grau de ligações cruzadas [21,22].

3.3. Processos de degradação do PET

Os mecanismos e a cinética de degradação do PET são fortemente afetados pela presença e pelo tipo de co-monômero. A degradação também é importante para os processos de reciclagem, pois ela afeta as propriedades finais dos produtos reciclados. Por exemplo, na reciclagem mecânica, é desejável manter as propriedades intrínsecas do material original. A degradação pode ser iniciada por cisalhamento, calor, oxigênio, resíduos de catalisador, etc., conduzindo a degradação mecânica, térmica, química, etc., ou ainda a uma combinação destas [23].

Em relação ao PET tem-se relacionado os seguintes mecanismos de degradação:

- Termomecânica, quando o polímero sob aquecimento é submetido ao cisalhamento por atrito ou estiramento resultando a quebra das cadeias poliméricas durante o processamento [1,13];

- Termo-oxidativa, que ocorre na presença de calor e oxigênio, resultando na formação de grupos cromóforos os quais são responsáveis por variações de cor. É um fenômeno indesejável e deve ser evitada quando boas propriedades ópticas são exigidas, como por exemplo, em embalagens transparentes de bebidas [24];
- Térmica, pela alteração da temperatura ou pela modificação com extensores de cadeia que gera subprodutos dessas reações durante o processamento. Neste processo 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 [13];
- Química, que pode ser induzida pela presença de ácidos, bases e solventes. As reações ocorrentes são hidrólise, alcoólise, degradação oxidativa e acidólise. O PET é particularmente vulnerável à hidrólise acima de 100°C, portanto remoção de água e outros contaminantes são essenciais na etapa de secagem e processamento. 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 [13].

Seus principais produtos de degradação são o acetaldeído, o benzoato de vinila, o ácido tereftálico, o ácido 4-formilbenzóico e os dímeros lineares. Como produtos secundários de degradação, podem ser citados o monóxido de carbono, o etileno, a cetena, o 1,4-dioxano, o tolueno, o benzaldeído, o tereftalato de divinila, o ácido benzóico e oligômeros cíclicos com até três unidades méricas [25,26].

Desde que o PET e os plásticos em geral conquistaram o mercado de embalagens, a pressão por uma gestão de resíduos sólidos urbanos e industriais tornou-se significativa [13,21]. Diante deste fato e da baixa biodegradabilidade do PET, vários estudos vêm sendo realizados visando seu reaproveitamento [22,27–30].

Um desses estudos é a utilização de PET com polímeros biodegradáveis, uma vez que esses polímeros têm vida curta e são naturalmente degradáveis quando descartados no meio ambiente em condições normais de umidade, temperatura e pressão, eles se tornam ideais para aplicações de curto prazo, tais como; embalagens descartáveis, coberturas agrícolas, vasos de horticultura, etc [31–33].

Portanto, a obtenção de blendas biodegradáveis à base de PET é uma abordagem interessante para diminuir o consumo de recursos e proteger o meio ambiente ao mesmo tempo.

Outra forma de reutilizar o polímero 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, extensores de cadeia, entre outros. A fim de melhorar as propriedades mecânicas e resistência de fundido do PET reciclado, extensores de cadeia têm sido empregados nas últimas três décadas [34–36].

3.4. Extensores de cadeia

Pesquisas têm sido dedicadas a desenvolver meios químicos para melhorar as propriedades de policondensados virgens, reprocessados e/ou reciclados sem o uso de polimerização de estado sólido (SSP), pois os altos custos de investimento e operação associados a esta polimerização tornaram pouco econômica a reciclagem de quantidades maiores de termoplásticos de condensação em uma série de aplicações. O principal entre esses métodos químicos tem sido o uso de compostos químicos di ou multifuncionais destinados a reconstruir o peso molecular e as propriedades físicas dos termoplásticos degradados, fazendo a ponte entre suas cadeias funcionalmente terminadas, recuperando-os assim através de uma reação conhecida como “extensão de cadeia” [37].

Os extensores de cadeia são estáveis termicamente e normalmente possuem baixa massa molar e sítios ativos capazes de reagir com os grupos terminais das cadeias dos polímeros de condensação. No caso do PET, dependendo do tipo de extensor utilizado, eles irão reagir com os grupos terminais hidroxílicos ($-OH$) e/ou carboxílicos ($-COOH$), constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida (Fig.3), que resulta no aumento da massa molar e viscosidade do polímero [28,38,39]. Os extensores bifuncionais promovem a extensão da cadeia linear, enquanto os tri e tetra-funcionais promovem a ramificação de cadeia [20,34].

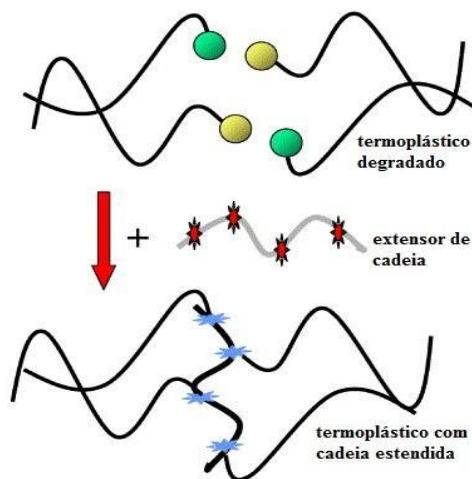


Figura 3 – Mecanismo de reação de extensão de cadeia. (Fonte: Adaptado da ref.: [37]).

Atualmente, os extensores usados para o PET são compostos químicos orgânicos, tais como os anidridos piromelítico (PMDA) e maléico (MA), oxazolinas, diepóxidos e fosfatos. Em geral, o efeito do PMDA é mais eficaz que o MA por resultar em valores menores de índice de fluidez (MFI) no PET. No entanto, 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, limitando as aplicações em embalagens de alimento [34,40].

Com a vantagem de ser proveniente de fonte renovável e biodegradável e atendendo ao requisito de não apresentar toxicidade, podendo ser aplicado em embalagens alimentícias, por exemplo, têm-se os polímeros produzidos a partir do glicerol que possuem grupos finais hidroxílicos e carboxílicos capazes de reagir com os grupos finais de cadeia do PET [41,42].

3.5. Glicerol

Glicerol, que tem fórmula molecular, 1,2,3 propanotriol, e nome comercial glicerina é um material de grande interesse científico e tecnológico por ter a vantagem de ser proveniente de fonte renovável e biodegradável, e ser o principal subproduto do biodiesel (Fig.4), combustível alternativo mais viável, pois representa uma alternativa segura, renovável e ambientalmente segura aos combustíveis fósseis [43,44].

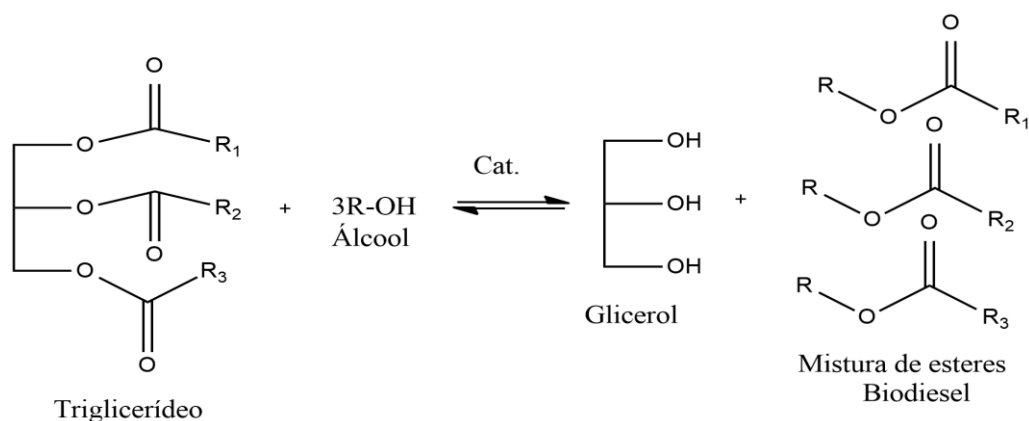


Figura 4 – Produção de biodiesel: reação de transesterificação.

Devido à combinação de propriedades físico-químicas como não toxicidade, ausência de cor e odor (Tab.3), o glicerol é uma substância com grande variedade de aplicações: aditivo alimentar em função de suas propriedades estabilizantes, antioxidantes, emulsificantes; na forma de xaropes devido à sua elevada viscosidade; como reagente na produção de nitroglicerina; em solução aquosa resulta na obtenção do gás hidrogênio; através da desidratação do glicerol é obtido um produto intermediário importante na área industrial, a acroleína, empregada como herbicida ou para fabricar aminoácidos [41,42].

Tabela 3 – Propriedades físicas e químicas do glicerol (Adaptado da ref.: [42]).

Fórmula química	C ₃ H ₈ O ₃
Massa molecular	92,09 g/mol
Densidade	1,261 g/cm ³
Viscosidade	1,5 Pa.s
Ponto de fusão	18,2 °C
Ponto de ebulição	290 °C
Calorias	4,32 kcal/g
Ponto de fulgor	160 °C
Tensão superficial	64,00 mNm ⁻¹
Coeficiente de temperatura	- 0,0598 mN (mK) ⁻¹

Zhang e colaboradores fizeram um estudo sobre a química do glicerol mostrando como seu caráter multifuncional, fornece acesso a uma variedade de monômeros para

polimerizações e a metodologia de síntese para preparar polímeros à base do glicerol. Mostraram também como esforços interdisciplinares e colaborativos estão proporcionando aplicações bem-sucedidas desses polímeros no campo biomédico [45].

3.6. Polímeros de Glicerol

A síntese de materiais poliméricos a partir do glicerol tem um grande potencial. A reação de polimerização entre o grupo álcool do glicerol e um grupo carboxila do ácido carboxílico, pode ser classificada como uma reação de policondensação. Os polímeros derivados de glicerol mais comuns podem ser aproximadamente divididos em três categorias de acordo com sua característica estrutural [46].

O primeiro grupo, refere-se aos polímeros de glicerol ligados através dos carbonos 1 e 2, no qual as unidades de glicerol estão posicionadas na cadeia principal do polímero, de tal maneira que a ligação é feita através dos átomos de oxigênio ligados ao carbono C1 e C2, deixando livres os grupos hidroxilas ($-\text{CH}_2\text{OH}$) ou grupos arilas ($-\text{CH}_2\text{OR}$). Os produtos são, no geral, poliéster e policarbonatos, uma vez que para esse tipo de síntese é usado o glicidil éter, um derivado do carbonato de glicerol [45].

O segundo está relacionado aos polímeros com conformação 1-3-glicerol, cuja estrutura é homóloga à da antiga família, os “precursores”, exceto pela conformação nas posições 1-3 das unidades de repetição. Estes materiais são poliésteres gerados pela policondensação clássica do glicerol com diácidos ou policarbonatos formados por mecanismos de abertura de anel [45].

O terceiro à obtenção dos polímeros de glicerol hiper-ramificado, uma classe muito interessante e versátil de materiais que exibem características valiosas, tal como alta área superficial, numerosos grupos terminais para maior funcionalização e capacidade de encapsular pequenas moléculas [45].

A policondensação é um dos métodos mais utilizados na produção de polímeros de alta massa molar. É através dela que os poliésteres de glicerol são sintetizados partindo da reação entre glicerol e diácidos/anidridos de diferentes cadeias e massas molares. Os ácidos: cítrico, succínico, ftálico, sebácico, adípico, anidrido maleico, entre outros, são ácidos carboxílicos candidatos para formar redes de poliésteres com o glicerol [46].

Neste trabalho optou-se por utilizar os ácidos succínico e cítrico. O succínico por ser economicamente viável, um precursor de muitos produtos químicos industriais importantes de grande volume e produtos de consumo e uma das mais recentes aplicações está na produção de um novo plástico biodegradável [47,48]; e o cítrico pela sua abundância, baixo custo, fácil obtenção e produção comercialmente pelo processo de fermentação, principal produto biotecnológico da indústria química tornando-se um produto químico chave na bioeconomia emergente, com aplicações na alimentação, indústrias farmacêuticas e cosméticas [49].

3.6.1 Ácido succínico

O ácido succínico (Fig.5), ou 1,4-butanodióico, é um ácido dicarboxílico, de estrutura linear e saturada, com fórmula molecular $C_4H_6O_4$ e massa molar de 118,09 g/mol. Na temperatura ambiente, este ácido inodoro se apresenta como sólido cristalino na cor branca, solúvel em água, etanol e acetona [48,50]. Suas propriedades físico-químicas estão apresentadas na Tabela 4.

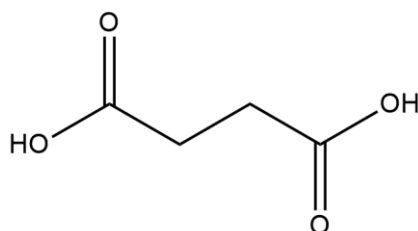


Figura 5 – Estrutura química do ácido succínico.

Tabela 4 – Propriedades do ácido succínico (Adaptado da ref.: [48]).

Fórmula química	$C_4H_6O_4$
Massa molecular	118,09 g/mol
Densidade	1,619 g/cm ³
Solubilidade em água	Solúvel
Ponto de fusão	185-188°C
Ponto de ebulição	235°C

Uma das alternativas para contornar a obtenção do ácido por rota química é a produção por rota bioquímica (fermentativa), dando origem ao denominado ácido

biosuccínico. Ele é caracterizado pela reatividade dos dois grupos carboxílicos e dos dois grupos metileno [47,48,50].

A tendência de aumento no consumo de ácido succínico, atualmente está sendo impulsionados pelo seu uso nas indústrias de polímeros, surfactantes, alimentos, e na área da saúde [48]. Estudo de mercado tem estimado uma produção para 2020 de 700 mil toneladas, com uma taxa de crescimento anual aproximada de 27,4%, com expectativa de alcançar mais de 760 milhões de toneladas em 2025 [47].

Um estudo recente apresenta a síntese de materiais poliméricos a partir de uma reação de policondensação entre o glicerol com o ácido succínico. Neste trabalho Figueiredo e seus colaboradores produziram compósitos usando polímeros à base de glicerol reforçados com nanocristais de celulose (NCC) com o objetivo de serem utilizados como adesivos para madeira e os resultados mostraram que a adição deles melhorou as propriedades adesivas e térmicas dos polímeros sintetizados [51].

3.6.2. Ácido cítrico

O ácido cítrico (ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico, (C₆H₈O₇)) é um agente acidulante, conservante, emulsificante, aromatizante, amplamente utilizado em muitas indústrias, especialmente em alimentos, bebidas, produtos farmacêuticos, nutracêuticos e cosméticos [49]. Sua estrutura química e propriedades físico-químicas são apresentadas na Figura 6 e, na Tabela 5, respectivamente.

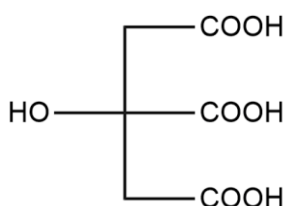


Figura 6 – Estrutura química do ácido cítrico.

Tabela 5 – Propriedades do ácido cítrico (Adaptado da ref.: [52]).

Fórmula química	C ₆ H ₈ O ₇
Massa molecular	192,124 g/mol
Densidade	1,665g/cm ³
Solubilidade em água	0,73g/L a 20°C

Ponto de fusão	153°C
Ponto de ebulição	175°C

O ácido cítrico é produzido comercialmente por fermentação microbiana usando *Aspergillus Níger*, cujas principais características são a facilidade de manuseio, a capacidade de fermentar diversas matérias primas baratas e os altos rendimentos obtidos ao final da síntese [53].

Polímeros à base de glicerol e ácido cítrico foram relatados como um simples e eficaz sistema de policondensação na ausência de catalisadores. Os autores afirmaram que as principais características dos materiais, como propriedades físicas, grau de ramificação e biodegradabilidade, poderiam ser facilmente ajustadas variando as quantidades de glicerol inserido, e seu potencial para medicamentos foi comprovado pela incorporação bem sucedida de um antibiótico (gentamicina) no polímero [54].

Estudos da literatura mostram que existem muitas pesquisas envolvendo polímeros de glicerol [45,51,54–57]. Contudo, não há registros da incorporação deles no PET. Por isso o interesse em estudar as propriedades finais do PET reciclado pós-consumo, utilizando os polímeros de glicerol como potenciais extensores de cadeia.

4. METODOLOGIA

4.1. Materiais

Para a síntese dos polímeros de glicerol utilizou-se glicerina (99,7%, Neon Comercial LTDA), ácido cítrico (99,5%, Vetec Química Fina), ácido succínico (99%, Vetec Química Fina), estanho (II) 2-etil-hexanoato (Sigma-Aldrich) como catalisador e gás nitrogênio (White Martins). O poli(tereftalato de etileno) – PET utilizado neste estudo foi a resina de PET pós-consumo reciclada (PET-PCR) em forma de grânulos (Fig.7) doada pela empresa Clodax Reciclagem LTDA/Alagoas/Brasil com viscosidade intrínseca teórica de $0,78\text{dL.g}^{-1}$.



Figura 7 – Resina PET-PCR. Fonte: autoria própria.

4.2. Síntese dos polímeros de glicerol

A síntese dos polímeros de glicerol foi conduzida via reação de policondensação. A temperatura da reação foi mantida em 120°C , sob agitação constante e atmosfera de nitrogênio e 0,01% de estanho (II) 2-etil-hexanoato como catalisador.

Cada reação foi conduzida utilizando-se uma proporção molar adequada de reagentes, respeitando-se a proporção estequiométrica de 1:1, dos grupos $[\text{OH}]:[\text{COOH}]$ e as razões molares utilizadas na síntese (Tab.6).

Tabela 6 – Composições estequiométricas e proporções dos reagentes na reação dos polímeros e copolímero de glicerol.

Reagentes	Glicerol	Ácido cítrico	Ácido succínico	Ácido cítrico + Ácido succínico	Sigla	Estrutura estequiométrica
Proporção (mol)	1/16	3/32	-	-	PGC	(2[OH]=3[COOH])
	1/20	-	3/40	-	PGSu	(2[OH]=3[COOH])
	1/16	-	-	3/64	PGCSu	(2[OH]=1,5[COOH]]=1,5[COOH])

O monitoramento da reação foi acompanhado através do cálculo do número ácido (NA) do polímero.

$$NA = \frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ polímero}} = \frac{C_{KOH} V_{KOH} M_{KOH}}{g \text{ polímero}} \quad \text{Equação 1}$$

Ele é calculado a partir da titulação de alíquotas (0,2-0,3g de pré-polímero) retiradas periodicamente e dissolvidas numa solução de metil-etil-cetona/tolueno/álcool isopropílico (25:50:25 v/v) com KOH 0,1N utilizando fenolftaleína como indicador. Para esse processo, foi utilizado um titulador semi-automático da Metrohm, modelo Dosimat plus 865.

A reação foi interrompida quando o número ácido calculado estava próximo do número ácido crítico teórico de cada polímero (Tab.7), originando assim um pré-polímero (Fig.8). Esse pré-polímero foi incorporado no processamento com PET-PCR no Haake, e, conseqüentemente na produção das amostras para as caracterizações.

Tabela 7 – Número ácido crítico teórico e calculado para cada pré-polímero.

Pré-polímeros	Nº ácido teórico	Nº ácido calculado
PGC – poli(citrato de glicerol)	221,17	259,25
PGSu – poli(succinato de glicerol)	312,74	370,71
PGCSu – poli(citrato-co-succinato de glicerol)	258,94	366,59

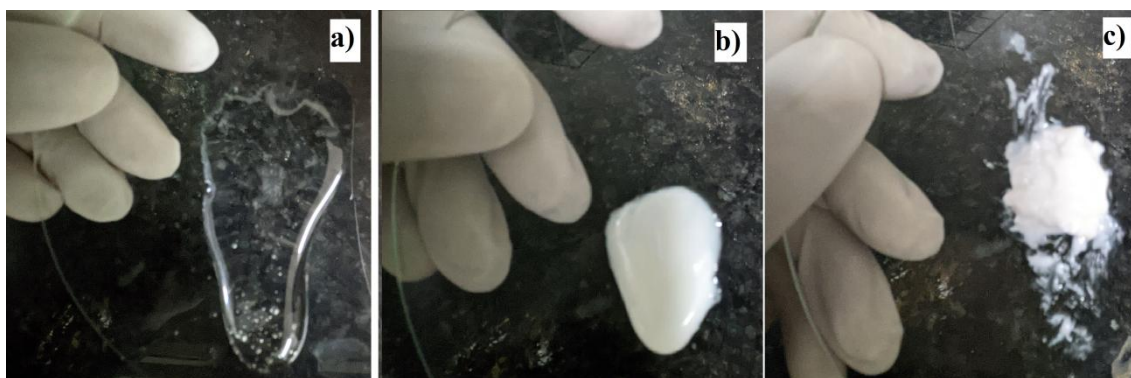


Figura 8 – Pré-polímeros, sendo, respectivamente: a) poli(citrato de glicerol), b) poli(succinato de glicerol) e c) poli(citrato-co-succinato de glicerol). Fonte: autoria própria.

A Figura 9 apresenta uma das possibilidades das reações de policondensação entre o glicerol e os ácidos: cítrico e succínico. E como podem ser observados, os polímeros do glicerol, quando na sua forma pré-polimérica, possuem uma grande quantidade de grupos $-OH$ e $-COOH$ capazes de reagir com os terminais de cadeias do PET.

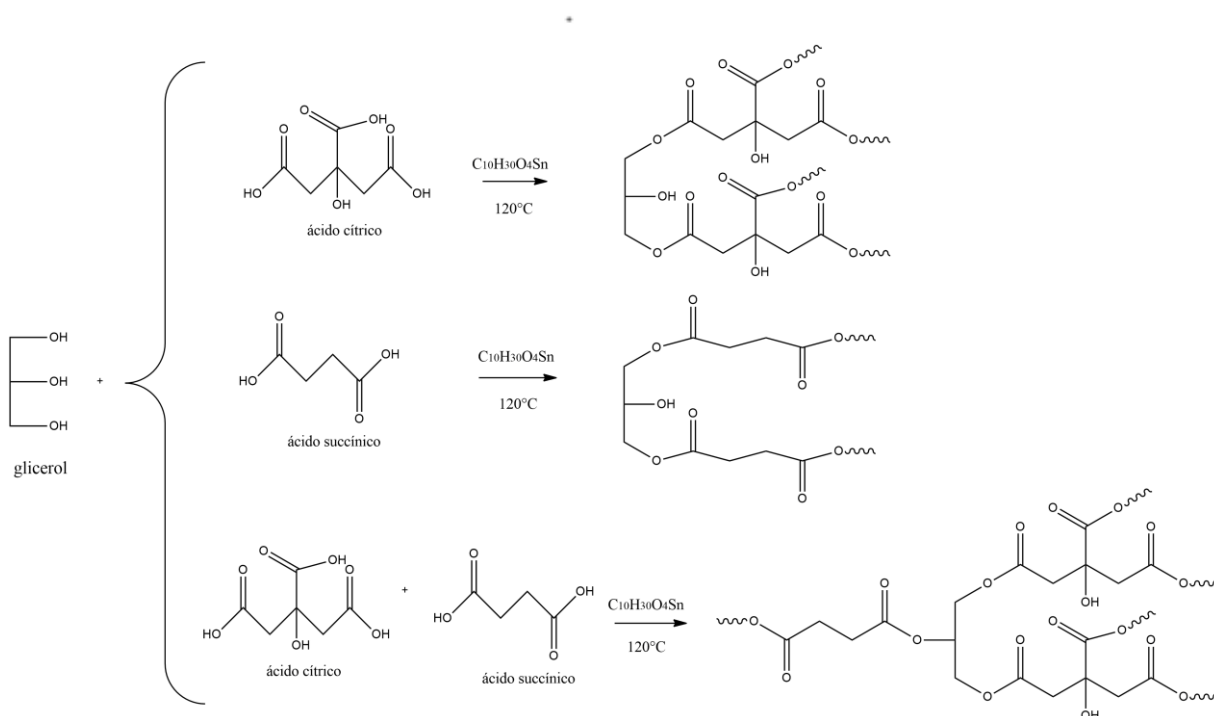


Figura 9 – Possível esquema das reações de síntese do glicerol com seus ácidos cítrico, succínico e cítrico + succínico, formando seus respectivos pré-polímeros.

4.3 Processamento do PET no misturador interno com os polímeros de glicerol

Antes do processamento as amostras de PET-PCR foram colocadas em estufa a vácuo modelo SL 104 da SOLAB por 6 horas a 160°C e mantidas sob vácuo num dessecador por 21h até o uso. Em seguida, as amostras de PET pós-consumo reciclado (PET-PCR) puro e com 2% (m/m) de cada um dos pré-polímeros de glicerol foram inseridas no misturador interno acoplado ao reômetro de torque Haake, modelo Rheomix 3000QC da PolyLab QC utilizando rotores do tipo roller de forma a se obter um fator de enchimento (f) de 70% do equipamento (Eq.2) [58].

$$m = \rho fVf \quad \text{Equação 2}$$

Onde: ρ corresponde à densidade do material e fVf ao volume livre da câmara de processamento do misturador interno.

A mistura foi realizada por 6 min a 60rpm e 265°C. Inicialmente, foi inserido apenas o PET na câmara de mistura e após 1 min de processamento, a câmara do misturador foi aberta para a incorporação dos pré-polímeros de glicerol, sem interrupção do processamento.

Foi utilizado também, um agente extensor de cadeia multifuncional à base de epóxios composto de três classes de monômeros: estirênicos, metil acrilatos e glicidil acrilatos (um acrilato funcional epóxi) em composições patenteadas (Joncryl ADR®-4368 fornecido pela BASF/Brasil) a fim de comparar os resultados obtidos neste trabalho com os pré-polímeros de glicerol.

Atualmente, não há literatura com foco nos polímeros de glicerol atuando como potenciais extensores de cadeia. No entanto, alguns trabalhos descrevem uma eficiência nos extensores usuais em níveis menores que 2% (m/m) [34,37,59–62]. Por ser um estudo novo, optou-se então, por utilizar uma composição mássica de 2% dos polímeros de glicerol.

Foi avaliado o comportamento da massa molar do PET na presença das concentrações mássicas dos aditivos a partir das medições de torque e energia mecânica obtidas pelo equipamento. O mesmo procedimento de abertura de câmara após 1 min foi utilizado para o PET puro.

Tabela 8 – Identificação das amostras analisadas.

Identificação	Aditivo	Concentração % (m/m)
PET-PCR	---	---
PET-PCR/PGC	poli(citrato de glicerol)	2
PET-PCR/PGSu	poli(succinato de glicerol)	2
PET-PCR/PGCSu	poli(citrato-co-succinato de glicerol)	2
PET-PCR/Joncryl	Joncryl	2

4.4 Caracterizações

4.4.1 Viscosidade intrínseca

O ensaio de viscosidade intrínseca foi realizado conforme a norma ASTM D4603:2018. As amostras foram solubilizadas em fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (60/40, em massa) em uma concentração de 0,5 g.dL⁻¹. Em seguida, foram resfriadas e as medidas realizadas em duplicata a 30°C. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi então calculada através da viscosidade relativa usando a equação de Bilmeyer:

$$\eta = \frac{0,25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{C} \quad \text{Equação 3}$$

Onde:

η – Viscosidade intrínseca;

η_r – Viscosidade relativa;

C – Concentração da solução do polímero.

4.4.1.1 Massa molar viscosimétrica média (Mv)

Os resultados de viscosidade intrínseca foram transformados em massa molar viscosimétrica média (Mv) de acordo com a equação de Mark-Houwink-Sakurada [63]:

$$[\eta] = KMv^a \quad \text{Equação 4}$$

Onde as constantes “K” e “a” a 30°C possuem os valores de 2,37x10⁻⁴dL.g⁻¹ e 0,73, respectivamente para o PET nessas condições [29].

4.4.2 Determinação de grupos terminais carboxílicos (CEG)

Para o ensaio foi utilizado à metodologia desenvolvida por Pohl [64], para verificar a degradação das amostras estudadas (análise de grupos terminais). As amostras pesando valores aproximados entre 0,1 a 0,2g foram diluídas em álcool benzílico a 190°C. Após a diluição, a solução foi resfriada e adicionado 10 mL de clorofórmio e 5 mL de álcool benzílico. A solução então foi titulada a partir de solução padrão de hidróxido de sódio (0,1N) em álcool benzílico. A análise foi realizada em duplicata e a equação para cálculo da concentração de grupos finais carboxílicos em eq/g é descrita a seguir:

$$Concentração = \frac{(V2 (L) - V1 (L)) N(\frac{eq}{L})}{m (g)} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

V1 - Volume consumido de solução básica padrão na titulação do branco da solução de álcool benzílico e clorofórmio.

V2 - Volume consumido de solução básica padrão na titulação da solução de PET.

N - Normalidade da solução básica padrão.

m - Massa do polímero.

Deste valor devem ser descontados 1,6eq/10⁶g para eliminar a degradação ocorrida durante o processo de titulação.

4.4.3 Preparação de filmes por prensagem

Os filmes das amostras foram obtidos por moldagem numa prensa hidráulica, com capacidade para 15 kgf. A prensagem foi realizada por 1 min à 260°C, utilizando aproximadamente 5g de material entre placas de alumínio, de acordo com a seguinte rampa de pressurização: 30 segundos sem pressurização, seguido de 30 segundos a 6 kgf. Depois de prensados, os filmes foram imediatamente resfriados em um banho de água com gelo.

4.4.4 Determinação do teor de gel

O grau de reticulação definido como a porcentagem de gel insolúvel foi realizado para obter uma compreensão do mecanismo da reação. Essa avaliação é importante, pois quase todas as propriedades são diretamente afetadas pelo gel.

Aproximadamente 250mg de amostras foram dissolvidos em 25 mL de fenol/tetracloroetano (60/40 m/v) a 120°C durante 1h. A solução foi então filtrada, lavada e colocada para secar até atingir um peso constante [65]. A análise foi realizada em duplicata.

4.4.5 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As amostras foram caracterizadas por ATR usando um espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da Shimadzu, modelo IRAffinity-1. Foram utilizadas 64 varreduras numa faixa de análise de 600-4000 cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

4.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As amostras pesando 8mg foram analisadas em um aparelho TA Instruments modelo TGA Q50. A taxa utilizada foi de 10°C/min com fluxo de gás 50mL/min partindo da temperatura ambiente até 600°C sob atmosfera de nitrogênio.

4.4.7 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise de DSC foi realizada em um equipamento DSC-60 da TA Instruments, com amostras pesando 8mg, com uma taxa de aquecimento/resfriamento de 10°C/min, em uma faixa de temperatura de 30 a 300°C e com fluxo de 50mL/min de nitrogênio. Após o primeiro aquecimento, para que a memória térmica do processamento fosse eliminada, as amostras foram mantidas a 300°C por 3 minutos e após isso resfriadas até 30°C, mantidas nessa temperatura por 3 minutos e então, aquecidas novamente a 300°C. O grau de cristalinidade foi determinado por meio da eq. abaixo:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H^\circ} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

ΔH_f - é a entalpia de fusão, obtida a partir da área do pico de fusão cristalina da curva de DSC.

ΔH° - é a entalpia de fusão do polímero 100% cristalino, sendo 140 J/g para o PET [63].

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Processamento em misturador interno

Os resultados das curvas de torque em função do tempo de processamento estão apresentados na Fig. 10. Foi possível observar um aumento nos valores de torque com a alimentação, devido ao atrito entre as partículas e a deformação plástica, seguida da diminuição gradativa. Na medida em que o polímero começa a fundir a viscosidade começa a diminuir e assim o torque também, o atrito e a deformação são reduzidos até a completa fusão do material para o tempo total de processamento (6 min).

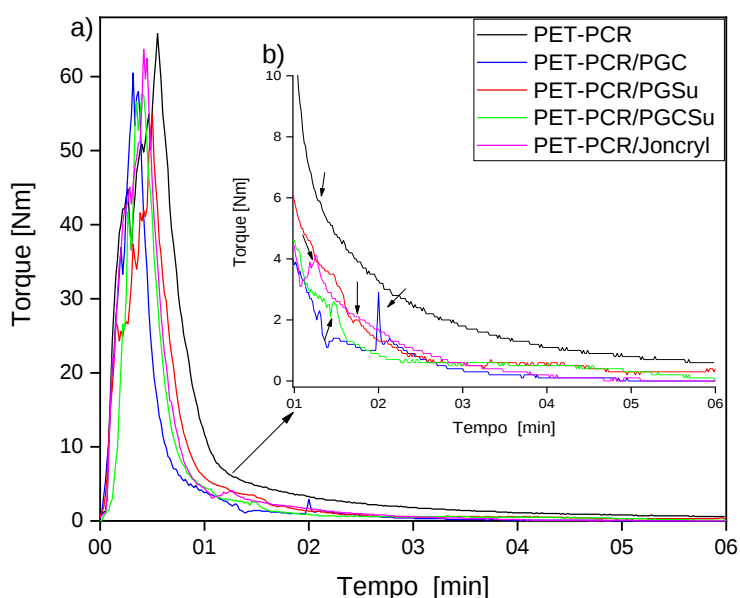


Figura 10 – Curvas de torque (a) e torque ampliado (b) em função do tempo do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.

Após a incorporação dos aditivos foi possível observar que houve pouca alteração no torque (Fig. 10b). Esperava-se que, ao adicionar os polímeros à base de glicerol, ocorresse o aumento e/ou estabilização do torque nas composições devido à grande quantidade de grupos $-OH$ e $-COOH$ capazes de reagir por condensação com os terminais de cadeias de PET, aumentando sua massa molar durante o reproprocessamento.

A literatura reporta o uso do Joncryl como um aditivo eficiente na promoção da extensão de cadeia do PET [37,61]. No entanto, neste trabalho, o perfil da curva apresentou um discreto aumento e em seguida decaiu. Uma hipótese é que tenha atuado

como lubrificante na concentração utilizada, reduzindo as pressões na matriz viscosa, dificultando o processo de dispersão e a reação química da extensão da cadeia [66].

Com relação à energia mecânica, observou-se que a incorporação dos aditivos não foi capaz de aumentar a energia necessária para movimentar o material viscoso dentro da câmara de processamento e consequentemente sua viscosidade (Fig. 11c). Uma vez que a energia mecânica pode ser utilizada como parâmetro para avaliar a viscosidade de materiais poliméricos fundidos, a taxa de dissipação de energia mecânica na câmara de processamento do misturador é diretamente proporcional à viscosidade do fundido [67].

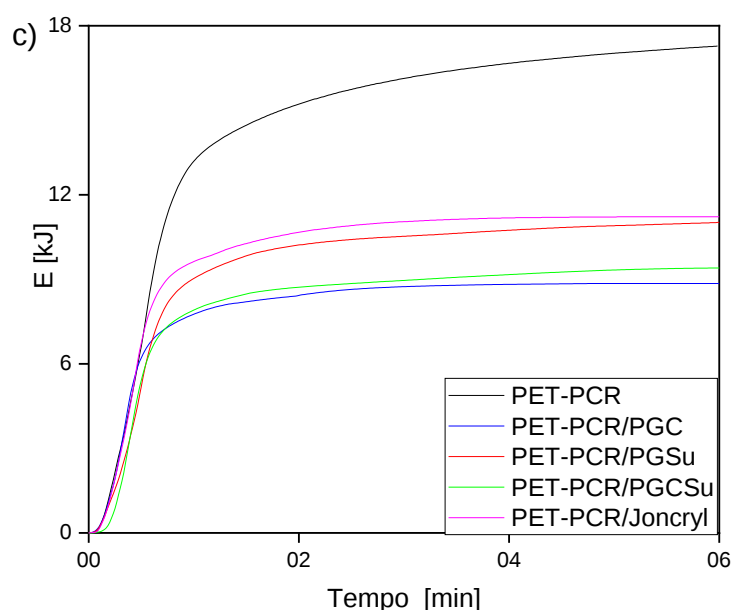


Figura 11 – Curvas de energia mecânica (c) em função do tempo do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.

Como apresentado nos gráficos acima (Fig. 10 e 11), não foi possível aumentar a viscosidade das amostras, no tempo de processamento estudado. A Figura 12 mostra o comportamento das amostras de PET-PCR puro e com os aditivos após o processamento no misturador interno e é possível analisar que houve um aumento na fluidez destes materiais, e consequentemente uma diminuição da viscosidade, apresentando assim um efeito lubrificante.

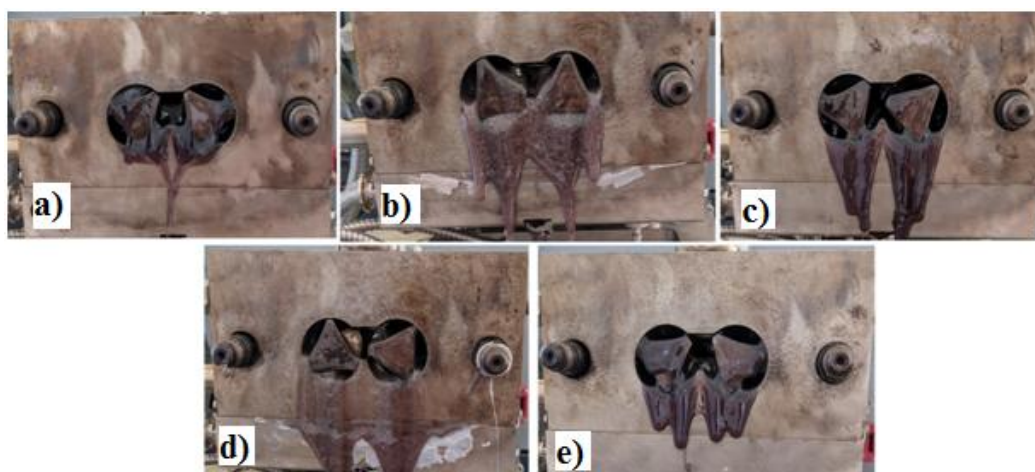


Figura 12 – Imagens do (a) PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol: (b) poli(citrato de glicerol), (c) poli(succinato de glicerol), (d) poli(citrato-co-succinato de glicerol) e (e) aditivo comercial processados a 265°C e 60rpm por 6min.

5.2 Viscosidade intrínseca e massa molar viscosimétrica média

Os resultados da viscosidade intrínseca (Eq.3) do PET-PCR puro e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial estão apresentados na Tab.9. Tais resultados foram transformados em massa molar viscosimétrica média (M_v) aplicando-se a equação 4, que relaciona a viscosidade intrínseca de uma solução polimérica e a massa molar do polímero.

Foi notado um decréscimo na viscosidade intrínseca e consequentemente na massa molar das amostras após o processamento e incorporação dos aditivos, uma vez que elas são diretamente proporcionais.

Tabela 9 – Resultados obtidos a partir do ensaio de viscosidade intrínseca e cálculo da massa molar viscosimétrica média.

Amostras	$[\eta]$ (dL.g ⁻¹)	M_v (g.mol ⁻¹)
PET-PCR	0,45 ± 0,030	31.009,58
PET-PCR/PGC	0,30 ± 0,002	17.793,07
PET-PCR/PGSu	0,34 ± 0,013	21.121,31
PET-PCR/PGCSu	0,25 ± 0,091	13.860,30
PET-PCR/Joncryl	0,37 ± 0,015	23.715,44

Além disso, de acordo com o valor de viscosidade intrínseca do PET reciclado, declarado pela empresa fornecedora (0,78dL.g⁻¹), foi analisado que houve uma redução

de 42% da viscosidade intrínseca do PET-PCR puro após seu processamento na câmara interna do reômetro de torque. Isso porque o PET reciclado sofre progressiva degradação a cada reprocessamento, o que acarreta depreciação considerável de propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. A diminuição de massa molar devido à cisão de cadeias é a principal causa destes efeitos [68]. Comportamento similar é apresentado no trabalho realizado por Romão e colaboradores que ao processarem o PET grau garrafa numa extrusora utilizando ao longo das cinco zonas as temperaturas de 220, 260, 275, 280 e 280°C por 5min ocorreu a diminuição na viscosidade de 0,80 para 0,43 dL.g⁻¹ e da massa molar de 46.700 para 17.700g.mol⁻¹, e que essa diminuição aumentava em função do tempo de aquecimento, pois, ao processarem por 15min o valor da viscosidade foi para 0,26 dL.g⁻¹ e da massa molar para 8.600 g.mol⁻¹ [69]. Esse mesmo autor, em 2010, processou PET, dessa vez o pós-consumo obtidos como *flakes* de garrafas de bebida num misturador interno a 250°C, 50 rpm por 5min e o resultado foi correspondente aos correlatados acima, a viscosidade de 0,76 dL.g⁻¹ diminuiu para 0,59 dL.g⁻¹ [70]. O que é esperado quando se submete o polímero a um processamento termomecânico.

Já a redução da viscosidade das amostras de PET aditivado em relação ao PET-PCR puro seco e processado nas mesmas condições foi da ordem de 33% para o PET-PCR/PGC, 24% para o PET-PCR/PGSu, 44% para o copolímero PET-PCR/PGCSu e 17% para o aditivo comercial PET-PCR/Joncryl. Já para massa molar essa diminuição foi na ordem de 42% para o PET-PCR/PGC, 31% para o PET-PCR/PGSu, 55% para o PET-PCR/PGCSu e 23% para o PET-PCR/Joncryl. Esses resultados indicaram que na concentração e condições de processamento utilizadas, os aditivos extensores de cadeia tiveram um efeito oposto ao desejado, ou seja, reduziram a massa molar do PET, aumentando a polidispersidade das cadeias.

Vale salientar que a reação de síntese dos polímeros de glicerol foi interrompida antes de atingir o número de ácido crítico (NA) que corresponde à extensão crítica do polímero para reticulação (Pc) de cada polímero de acordo com a teoria de Carothers de gelificação [10]. Naquele ponto, as cadeias possuem a tendência de se apresentarem de forma linear e numa elevada extensão da reação (forma pré-polimérica), ao passar dele, ocorre à formação dos polímeros com cadeias menores e ramificadas [51]. Sendo assim, a linearidade das cadeias pode ter interferido na viscosidade dos polímeros.

O aditivo Joncryl apresentou um resultado inesperado em relação aos trabalhos estudados [71,72]. Tal literatura reporta que em composições de 1,5% o aditivo é eficiente na extensão de cadeia. Contudo, a composição utilizada neste trabalho (2% m/m) apresentou outro resultado.

No estudo apresentado por Tavares e colaboradores eles utilizaram PET pós-consumo obtidos como *flakes* de garrafas de bebida e processaram nas condições de 260°C operando a 60rpm durante 30 min e adicionaram o aditivo sem interrupção do processo após 7,5 min, por considerarem o material dentro da câmara de processamento totalmente fundido e concluíram que se o objetivo é compensar a degradação do PET durante o processamento, seria necessário menos de 1% de aditivo. Já no trabalho de Duarte *et al.*, 2016 eles utilizaram PET pós-consumo de garrafas de refrigerante moídas e a mistura reativa ocorreu a 260°C por 20 min com rotações de 30, 60 e 120 rpm e adição do aditivo sem interrupção do processo após 10 min de processamento concluindo que 1% de aditivo foi suficiente para estabilizar a degradação e que uma velocidade mais baixa de rotação (30 rpm) é mais apropriada para promover extensão da cadeia com degradação mínima, em comparação a rotações mais altas (120 rpm).

Então, provavelmente, o tempo de processamento utilizado neste trabalho (6 min) não foi suficiente para que ocorresse a reação de extensão entre o Joncryl e o PET.

O tempo de processo escolhido foi baseado no fato dos polímeros de glicerol possuírem a temperatura inicial de decomposição térmica (~300°C) [51,54] próxima a temperatura de processamento do PET (265°C), não sendo interessante, assim, ter um tempo de processo longo.

5.3 Determinação de grupos terminais carboxílicos (CEG)

Foi relatado na literatura [13] que a quantidade de extremidades da cadeia carboxila diminui com o aumento do peso molecular do PET. De acordo com este resultado, pode-se concluir que a diminuição da quantidade de grupos carboxila pode ser interpretada como uma reação de extensão de cadeia eficiente entre PET reciclado e agentes extensores de cadeia.

No entanto, neste trabalho houve o aumento dos grupos carboxílicos. Este aumento foi de 64,58% no PET-PCR/PGC, 83,7% no PET-PCR/PGSu, 77,53% no PET-PCR/PGCSu e 46,25% no PET-PCR/Joncryl em relação ao PET-PCR puro. A

razão provavelmente foi a degradação térmica, mecânica e/ou por hidrólise durante o processamento. Essas degradações levam à cisão de cadeia do PET e, logo, a uma redução do comprimento da cadeia polimérica. Com isso, o número de finais de cadeia aumenta e, com eles, o número de grupos carboxílicos [13,28,73].

Possivelmente a concentração de aditivo ou o tempo de reação utilizada não foi suficiente para que houvesse uma reação de extensão entre o polímero e eles acabaram atuando como uma espécie de lubrificante durante o processamento.

Tabela 10 – Dados experimentais para concentração de grupos finais carboxílicos obtidos pelo método Pohl.

Amostras	Massa (g)	V₂ (L)	V₁ (L)	Equivalentes/10⁶g
PET-PCR	0,1582	0,01795	0,017	602 ± 187
PET-PCR/PGC	0,1582	0,01969	0,017	1700 ± 580
PET-PCR/PGSu	0,1585	0,02285	0,017	3710 ± 801
PET-PCR/PGCSu	0,1568	0,02121	0,017	2680 ± 152
PET-PCR/Joncryl	0,1591	0,01877	0,017	1120 ± 441

5.4 Obtenção de filmes de PET-PCR por prensagem

Os filmes das amostras foram preparados conforme mencionado no subitem 4.4.3 para posterior ensaio de resistência à tração.

Como pode ser visualizado na Fig. 13 (a), apenas o filme de PET-PCR puro foi conformado de acordo com a medição do corpo de prova (CP) (100x8x0,1mm) relatado na norma ASTM D 882.

As outras formulações contendo a incorporação dos polímeros de glicerol (Fig. 13 b, c e d) e aditivo comercial (e) apresentaram-se frágeis e de difícil conformação após submetê-las a um processo de prensagem a 260°C. Isso pode ser explicado pelos valores de viscosidade intrínseca apresentados pelas amostras aditivadas (subitem 5.2). Com isso, a viscosidade pode ter reduzido mais, afetando as propriedades mecânicas das amostras impossibilitando o ensaio à tração.

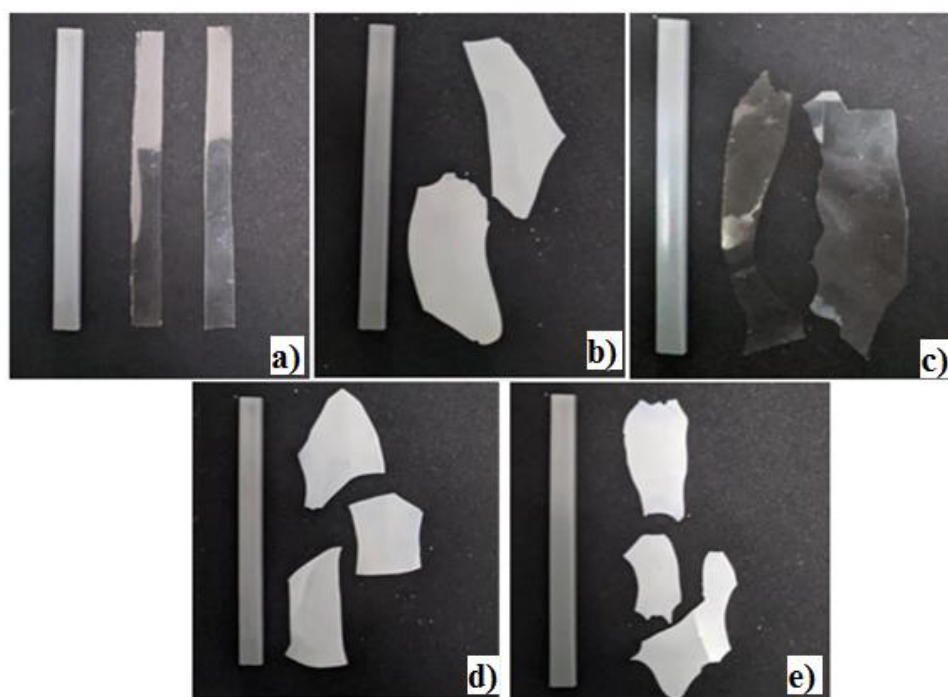


Figura 13 – Aspecto visual dos filmes prensados a) PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol b) poli(citrato de glicerol)(PGC), c) poli(succinato de glicerol)(PGSu), d) poli(citrato-co-succinato de glicerol) e e) aditivo comercial ao lado do modelo de corpo de prova (CP).

5.5 Determinação do teor de gel

A fim de compreender o mecanismo de reação das amostras, foi calculado o grau de reticulação para cada uma (Tab. 11).

Tabela 11 – Resultados obtidos a partir da determinação do grau de reticulação das amostras.

Amostras	Grau de reticulação (%)
PET-PCR	$0,4 \pm 0,3$
PET-PCR/PGC	$3,3 \pm 0,3$
PET-PCR/PGSu	$6,2 \pm 0,2$
PET-PCR/PGCSu	$6,2 \pm 0,1$
PET-PCR/Joncryl	$4,0 \pm 0,3$

Os resultados mostraram que o PET-PCR puro praticamente não tem conteúdo insolúvel, enquanto as amostras aditivadas possuem uma pequena fração de formação

de gel indicando que o processo de mistura reativa pode teoricamente resultar na formação de estruturas levemente reticuladas além da reação de cisão de cadeias [68].

Um estudo realizado por Awaja e seus colaboradores utilizando dianidrido piromelítico (PMDA) como agente extensor no PET reciclado por extrusão reativa (temperatura das zonas 279°C por 112 segundos) apresentou formação de gel inferior a 4%, mostrando que as reações nas concentrações utilizadas (até 0,3% m/m) não atingiram uma reticulação extensa. No entanto, utilizando 0,35% em peso de PMDA ocorreram instabilidades químicas e hidrodinâmicas detectadas com o aumento na viscosidade do fundido produzindo PET espesso e reticulado [74].

A literatura explica que o extensor de cadeia e o tempo de reação em quantidades maiores do que teoricamente necessário produzem instabilidade química, térmica e reológica nos polímeros, causando reações de reticulação e formação de gel e consequentemente efeitos negativos na propriedade mecânica de alongamento na ruptura [65,74–76].

Neste trabalho, as reações nas concentrações utilizadas de aditivos (2% m/m) não chegaram ao ponto de extensa reticulação das amostras. Apesar disso, elas mostraram certa fragilidade. Isto, provavelmente, se deve a diminuição da viscosidade em consequência da cisão que as cadeias poliméricas sofreram durante as condições de processamento com os aditivos utilizados.

5.6 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro de FTIR da resina de PET reciclada pós-consumo mostra as principais bandas características do polímero (Fig.14). A imagem apresenta os espectros dos polímeros antes e após o processamento no misturador interno e também do filme preparado por prensagem a quente após o processamento.

A banda em torno de 2962 cm^{-1} é atribuída ao grupo CH_2 da cadeia alifática. Outra região de grande interesse é a banda em torno de 1717 cm^{-1} compreendida pelo grupamento carbonila (C=O). Em 1407 cm^{-1} apresenta-se a banda referente à ligação C-H do anel aromático. Em $1240\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ encontram-se as bandas de alongamento do grupo éster ($-\text{COO}-$) e entre $722\text{ e }848\text{ cm}^{-1}$ aparecem as vibrações das estruturas C-H do anel aromático característica dos anéis benzênicos [32,77].

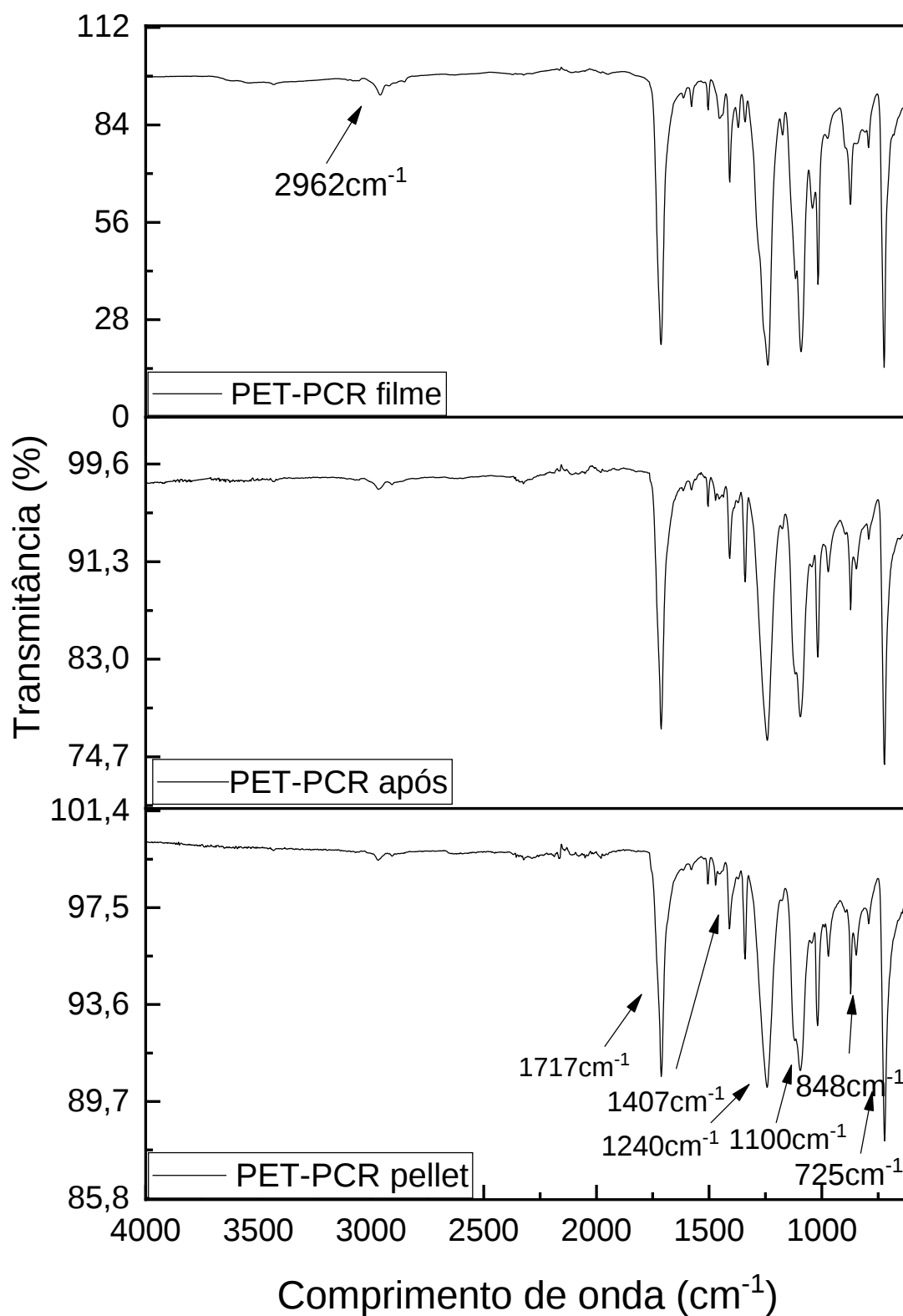


Figura 14 – Espectro de FTIR da resina de PET reciclado pós-consumo puro antes do processamento (*pellet*), após o processamento no misturador interno e do filme preparado por prensagem a quente após o processamento.

Avaliando os espectros das amostras após a incorporação dos aditivos (Fig.15), foi possível observar que não houve surgimento de novos picos e que em todos ocorreram às bandas características de éster ($1245-1088\text{ cm}^{-1}$). Deste modo pode-se dizer que a mistura e polimerização nas estequiometrias estudadas foram suficientes.

Com relação à banda característica de carbonila (C=O) em 1717 cm^{-1} , ocorreu com mais intensidade na amostra de PET-PCR/PGSu (30,3%), que pode ser explicado devido ao elevado número de grupamentos terminais carboxílicos apresentados na amostra de acordo com o cálculo experimental realizado por titulação através do método Pohl ($3710 \pm 801\text{ eq}/10^6\text{g}$) (subitem 5.3, Tab.9).

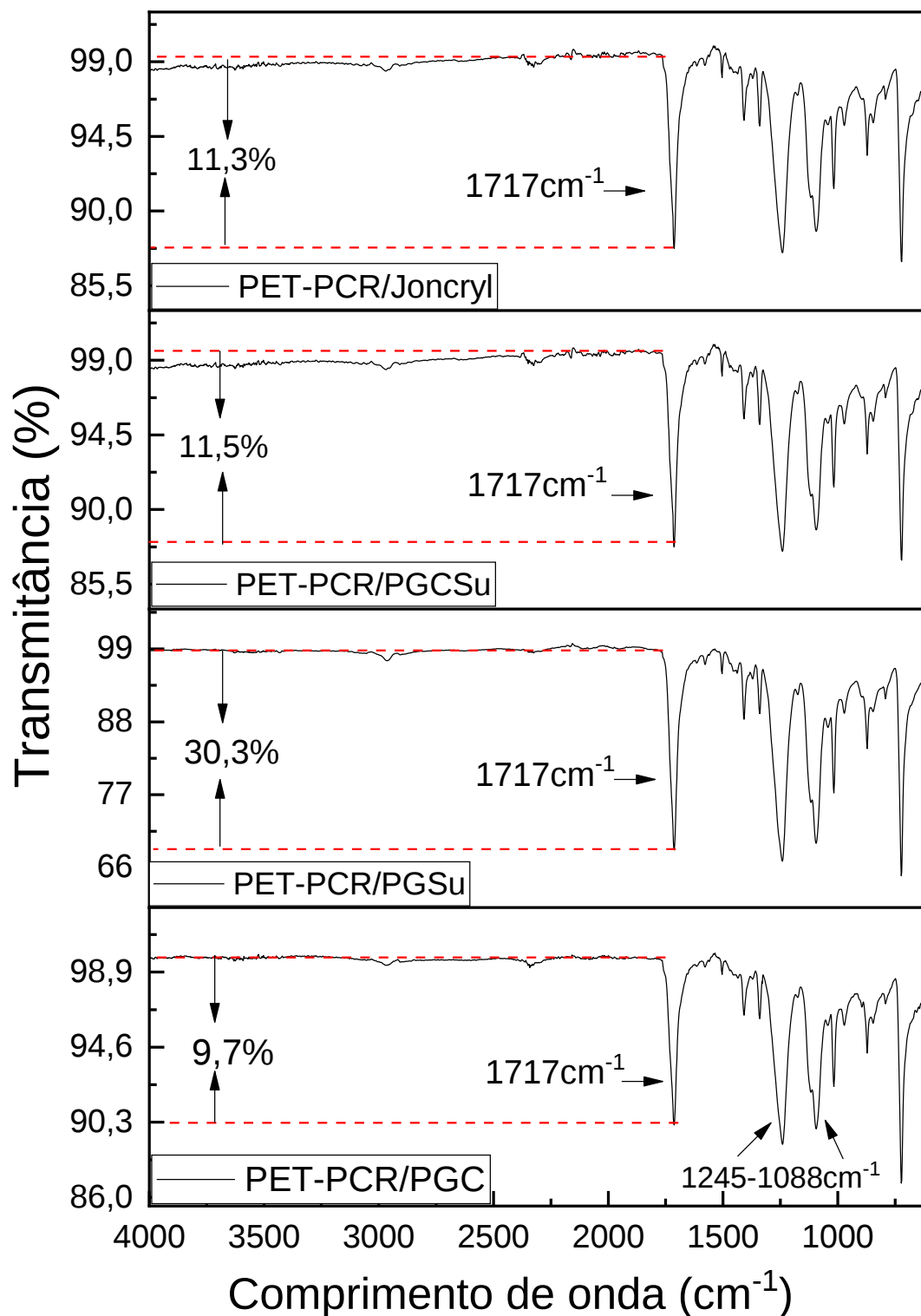


Figura 15 – Espectros de FTIR da resina de PET reciclado pós-consumo com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.

Foi realizada também uma análise das amostras dos filmes preparados por prensagem a quente (subitem 5.4) (Fig.16). Os materiais processados num misturador

interno (265°C) foram submetidos a um novo aquecimento (260°C) o que pode ter ocasionado uma cisão de cadeia fazendo com que houvesse aumento dos grupamentos terminais carboxílicos como é possível observar através do aumento da intensidade dos picos referente à carbonila 1717 cm^{-1} .

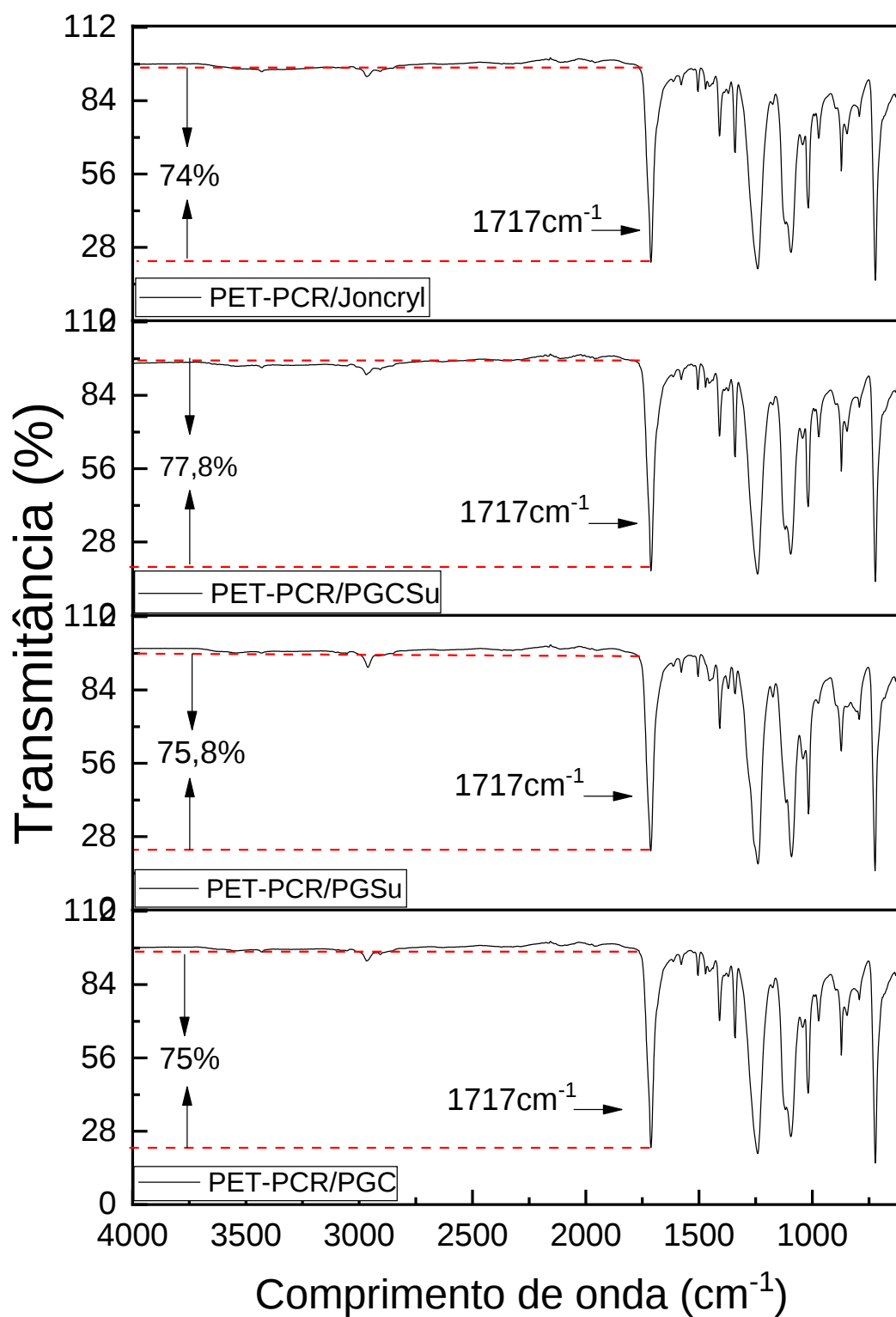


Figura 16 – Espectros de FTIR dos filmes preparados por prensagem a quente da resina de PET reciclado pós-consumo com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.

5.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A decomposição térmica das amostras foi investigada por termogravimetria (TG). A Fig.17 apresenta um perfil de decomposição semelhante aquele para o PET [78,79].

Todas as amostras mostraram-se estáveis termicamente até aproximadamente 350°C, indicando teores de umidade abaixo da sensibilidade do equipamento. Foi observada uma redução entre 2 e 24°C na temperatura inicial de decomposição térmica (T_{onset}) das amostras de PET-PCR aditivadas em relação ao PET-PCR puro, indicando que os aditivos, interferem um pouco na estabilidade térmica do PET-PCR (Tab.12).

A composição com o copolímero (PET-PCR/PGCSu) deslocou o evento térmico (T_{onset}) para temperatura de 352°C uma diferença de 24°C da resina pura que apresentou a maior estabilidade térmica (376°C). Esse comportamento se deve provavelmente a redução da massa molar apresentada por esta amostra no subitem 5.2.

Os resíduos gerados a 600°C foram praticamente iguais para todas as amostras, variações podem estar relacionadas à quantidade de PET utilizada nas formulações e ausência de resíduos proveniente da decomposição dos polímeros de glicerol.

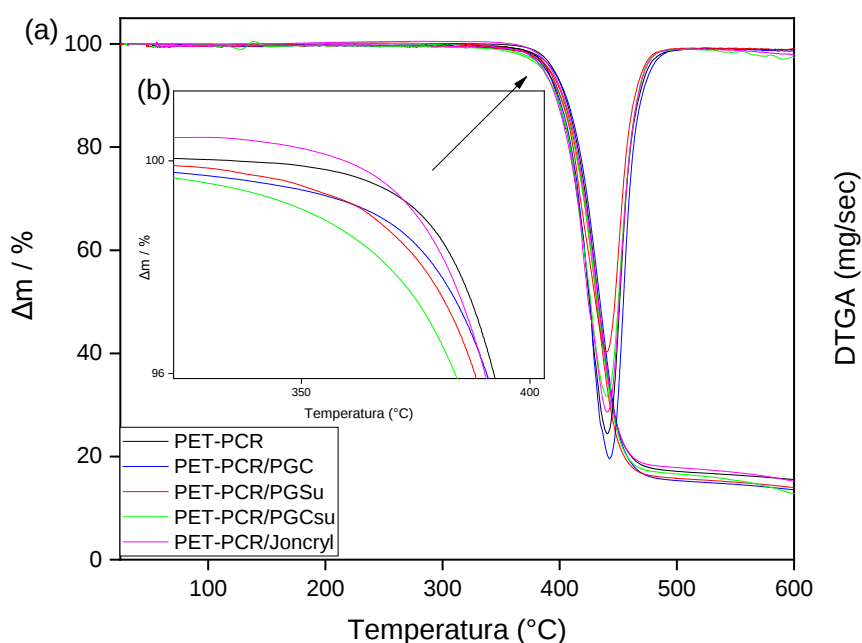


Figura 17 – Gráficos de TGA e DTGA (a) e ampliação da T_{onset} (b) do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.

Tabela 12 – Dados obtidos da análise de TGA das amostras de PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.

Amostras	T_{onset} (°C)	T_{endset} (°C)	DT_{max} (°C)	Resíduo (%)
PET-PCR	376	460	433	15,5
PET-PCR/PGC	363	466	435	13,5
PET-PCR/PGSu	363	467	432	13,9
PET-PCR/PGCSu	352	463	432	12,7
PET-PCR/Joncryl	374	467	433	15,2

T_{onset} – Temperatura inicial do evento térmico.

T_{endset} – Temperatura final do evento térmico.

DT_{max} – Temperatura onde a taxa de variação de massa é máxima.

Resíduo – Quantidade de resíduos gerados a 600°C.

5.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A literatura descreve a temperatura de fusão de amostras comerciais de PET em 250 e 265°C [80]. Foi observada pouca oscilação nesta temperatura, de acordo com os resultados apresentados na Tabela 13. Contudo, os alargamentos nos picos de fusão para as amostras contendo polímeros de glicerol, se deram, provavelmente, dada à formação de cristais de tamanhos variados que acabaram fundindo a uma faixa mais abrangente de temperatura, interferindo no grau de cristalinidade das amostras (Fig.18) [81,82]. A observação de um único pico para T_m é interessante, uma vez que dois picos de T_m são comumente observados como consequência da degradação termo-mecânica [70,73].

A temperatura de transição vítrea também se mostrou praticamente constante entre as amostras. Já a temperatura de cristalização (T_c) das amostras aditivadas mudou sistematicamente para faixas de temperaturas mais baixas ($\sim 8^\circ\text{C}$) em relação ao PET-PCR puro e o grau de cristalinidade (X_c) aumentou para as amostras aditivadas: 52,68% para PET-PCR/PGC, 48,78% para PET-PCR/PGSu, 60,83% para PET-PCR/PGCSu e 60,57% para o PET-PCR/Joncryl em relação ao PET-PCR puro, conforme apresentado na Tab. 13. Esses resultados estão de acordo com os da viscosidade induzido pela redução da massa molar (subitem 5.2, Tab.9). As cadeias menores possuem maior mobilidade, facilitando o empacotamento das macromoléculas em uma estrutura cristalina [81,83].

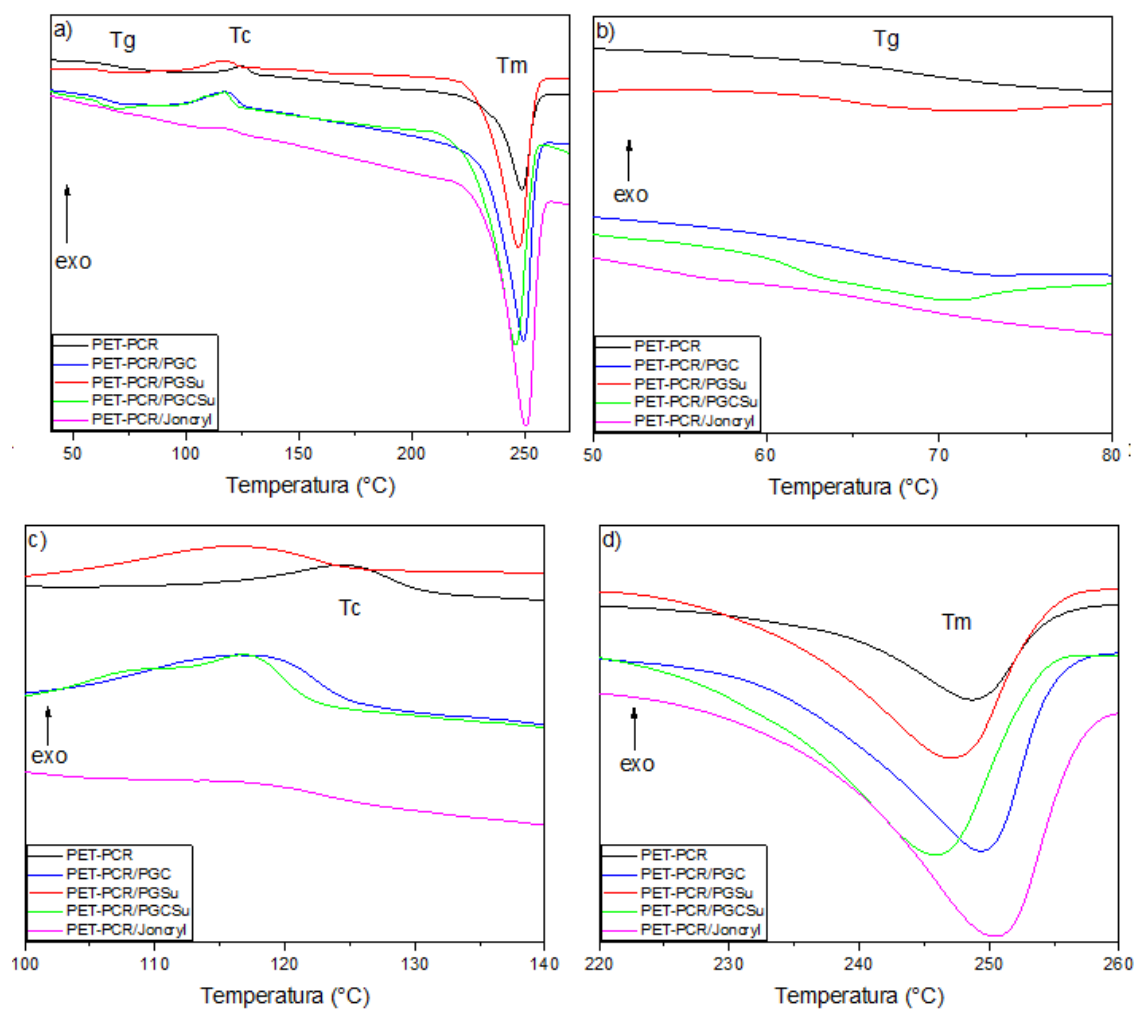


Figura 18 – Gráficos de DSC do PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial (a) e gráficos ampliados nas temperaturas de transição vítrea (b), cristalização (c) e fusão (d), respectivamente.

Tabela 13 – Dados obtidos na análise de DSC das amostras de PET-PCR e do PET-PCR com a incorporação de 2% dos polímeros de glicerol e aditivo comercial.

Amostras	Tg (°C)	Tc (°C)	Tm (°C)	ΔH_f (J/g)	Xc (%)
PET-PCR	67,36	124,45	248,7	24,30	17,35
PET-PCR/PGC	66,27	116,34	249,4	51,35	36,67
PET-PCR/PGSu	66,80	116,18	247	47,44	33,88
PET-PCR/PGCSu	65,63	116,78	245,8	62,03	44,3
PET-PCR/Joncryl	-	118	250,5	61,74	44,01

Tg – Temperatura de transição vítrea.

Tc – Temperatura de cristalização.

Tm – Temperatura de fusão.

ΔH_f – Entalpia de fusão.

Xc – Grau de cristalinidade.

De acordo com a literatura a diminuição da cristalinidade é esperada durante os processos de extensão da cadeia devido aos emaranhados resultantes da cadeia e as dificuldades no dobramento da cadeia em uma estrutura cristalina devido ao alto grau de ramificação [13,34].

Apesar das condições utilizadas neste trabalho não terem sido suficientes para que ocorresse aumento na massa molar do PET reciclado os resultados foram promissores e serão de grande relevância para pesquisas futuras.

6. CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar os pré-polímeros e copolímero de glicerol e acompanhar as polimerizações através das medidas do seu número ácido.

Durante o processamento no misturador interno foi observado que a incorporação de 2% (m/m) dos polímeros de glicerol aumentou a fluidez na resina de PET reciclado pós-consumo. Com isso, ocorreu a diminuição da viscosidade intrínseca e da massa molar viscosimétrica média das amostras impossibilitando o ensaio à tração.

As amostras apresentaram um teor de gel insuficiente para promover uma reação de reticulação extensa sendo a fragilidade das amostras devido à redução da viscosidade.

Nas análises de FTIR foi possível observar as bandas características ao PET. Após a incorporação dos aditivos não houve surgimento de novos picos e em todos ocorreram às bandas características de éster ($1240-1088\text{ cm}^{-1}$).

Dentre as amostras a composição do PET-PCR com o copolímero PGCSu foi a que apresentou menor massa molar. Isso fez com que houvesse o deslocamento do início da decomposição térmica para uma temperatura menor em 24°C em relação ao PET-PCR puro.

Esses resultados indicaram que na concentração e condições de processamento utilizadas, os aditivos extensores de cadeia tiveram um efeito oposto ao desejado, ou seja, reduziram a massa molar do PET.

No entanto, a amostra contendo o PGSu foi a que apresentou melhores resultados e esses foram similares ao extensor comercial Joncryn.

Sendo assim, este trabalho servirá como base para pesquisas futuras. A fim de realizar estudos na variação da composição dos polímeros de glicerol, para encontrar uma concentração ideal e, se necessário, modificar o tempo de processamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ROMÃO W, SPINACÉ MAS, PAOLI M De. Poli(tereftalato de etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. *Polímeros Ciência e Tecnol* 2009;19:121–32. doi:10.1590/S0104-14282009000200009.
- [2] Da Silva AF, Rabelo D. O Uso Sustentável de Polímeros. *Rev Process Químicos* 2017;11:9–16.
- [3] CHING WH. Biodiesel. SEBRAE, Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas 2007.
- [4] SOUTO KC de, SICSÚ AB. A Cadeia Produtiva da Mamona no Estado da Paraíba : uma Análise Pós-Programa do Biodiesel 2011;42.
- [5] BEHR A, EILTING J, IRAWADI K, LESCHINSKI J, LINDNER F. Improved utilisation of renewable resources: New important derivatives of glycerol. *Green Chem* 2008;10:13–30. doi:10.1039/B710561D.
- [6] KENAR JA. Glycerol as a platform chemical : Sweet opportunities on the horizon ?* 2007;19:249–53. doi:10.1002/lite.200700079.
- [7] MARK HF, KROSCWITZ JI. Encyclopedia of polymer science and engineering. 1985.
- [8] EHRIG RJ. Plastics recycling: products and processes. 1992.
- [9] ROSU RF, SHANKS RA, BHATTACHARYA SN. Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate). *Polym Int* 1997;42:267–75.
- [10] ODIAN G. Principles of polymerization. John Wiley & Sons; 2004.
- [11] MACDONALD WA. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. *Polym Int* 2002;51:923–30. doi:10.1002/pi.917.
- [12] OLABISI O, ADEWALE K. Handbook of thermoplastics. 1997.
- [13] AWAJA F, PAVEL D. Recycling of PET. *Eur Polym J* 2005;41:1453–77. doi:10.1016/j.eurpolymj.2005.02.005.
- [14] RODRIGUESZ F, Cohen C, Ober CK, Archer L. Principles of polymer systems. 2014.
- [15] WELLEN RMR, RABELLO MS. Redução da Velocidade de Cristalização a Frio do PET na Presença de Poliestireno. *Polímeros Ciência e Tecnol* 2007;17:113–22.
- [16] RAVINDRANATH K, MASHELKAR RA. Polyethylene terephthalate—I. Chemistry, thermodynamics and transport properties. *Chem Eng Sci* 1986;41:2197–214.
- [17] BRYDSON JA. Plastics materials. 1999.

- [18] BUCCELLA M, DORIGATO A, PASQUALINI E, CALDARA M, FAMBRI L. Chain Extension Behavior and Thermo-Mechanical Properties of Polyamide 6 Chemically Modified With 1,1'-Carbonyl-Bis-Caprolactam. *Polym Eng Sci* 2014;158–65. doi:10.1002/pen.
- [19] FUKUSHIMA K et al. Advanced chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis. *Polym Chem* 2013;4:1610–6.
- [20] SCHEIRS J, LONG TE. *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*. 2003.
- [21] FERREIRA CT, FONSECA JB, SARON C. Reciclagem de Rejeitos de Poli(tereftalato de etileno) (PET) e de Poliamida (PA) por meio de Extrusão Reativa para a Preparação de Blendas. *Polímeros* 2011;21:118–22.
- [22] RAFFA P, COLTELLI M-B, SAVI S, BIANCHI S, CASTELVETRO V. Reactive & Functional Polymers Chain extension and branching of poly(ethylene terephthalate) (PET) with di- and multifunctional epoxy or isocyanate additives : An experimental and modelling study. *React Funct Polym* 2012;72:50–60. doi:10.1016/j.reactfunctpolym.2011.10.007.
- [23] PAOLI M-A De. *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Chemkeys; 2008.
- [24] CIOLACU FCL, CHOUDHURY NR, DUTTA N, VOELCKER NH. MALDI - TOF MS and DIOS - MS Investigation of the Degradation and Discoloration of Poly(ethylene terephthalate). *Macromolecules* 2006;39:7872–81.
- [25] GARCIA EEC. VOCÊ CONHECE O LADO QUÍMICO DO PET? *Inst Tecnol Aliment* 1997;9:4–6.
- [26] HOLLAND BJ, HAY JN. The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis - Fourier transform infrared spectroscopy. *Polymer (Guildf)* 2002;43:1835–47.
- [27] ASSADI R, COLIN X, VERDU J. Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion. *Polymer (Guildf)* 2004;45:4403–12. doi:10.1016/j.polymer.2004.04.029.
- [28] ZHANG Y, ZHANG C, LI H, Du Z, LI C. Chain Extension of Poly (ethylene terephthalate) with Bisphenol-A Dicyanate. *Appl Polym Sci* 2010;117:2003–8. doi:10.1002/app.
- [29] BIMESTRE BH, SARON C. Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) by Reactive Extrusion with Secondary Stabilizer. *Mater Res* 2012;15:467–72. doi:10.1590/S1516-14392012005000058.
- [30] DIMITROV N, KREHULA LK, SIROCIC AP, HRNJAK-MURGIC Z. Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polym Degrad Stab* 2013;98:972–9. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013.
- [31] GIRIJA BG, SAILAJA RRN, MADRAS G. Thermal degradation and mechanical properties of PET blends. *Polym Degrad Stab* 2005;90:147–53. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.003.

- [32] TORRES-HUERTA AM, PALMA-RAMÍREZ D, DOMÍNGUEZ-CRESPO MA, ANGEL-LÓPEZ D Del, FUENTE D de la. Comparative assessment of miscibility and degradability on PET/PLA and PET/chitosan blends. *Eur Polym J* 2014;61:285–99. doi:10.1016/j.eurpolymj.2014.10.016.
- [33] YOU X, SNOWDON MR, MISRA M, MOHANTY AK. Biobased Poly(ethylene terephthalate)/Poly(lactic acid) Blends Tailored with Epoxide Compatibilizers. *Am Chem Soc* 2018;3:117759–11769. doi:10.1021/acsomega.8b01353.
- [34] INCARNATO L, SCARFATO P, MAIO L Di, ACIERNO D. Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion. *Polymer (Guildf)* 2000;41:6825–31.
- [35] PESETSKII SS, JURKOWSKI B, FILIMONOV O V, KOVAL VN, GOLUBOVICH V V. PET/PC Blends: Effect of Chain Extender and Impact Strength Modifier on Their Structure and Properties. *J Appl Polym Sci* 2010;119:225–34. doi:10.1002/app.
- [36] WU W-J, SUN X-L, CHEN Q, QIAN Q. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) from Waste Textiles with Improved Thermal and Rheological Properties by Chain Extension. *Polymer (Guildf)* 2022;14:1–15.
- [37] VILLALOBOS M, AWOJULU A, GREELEY T, TURCO G, DEETER G. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. *Energy* 2006;31:3227–34. doi:10.1016/j.energy.2006.03.026.
- [38] HARALABAKOPOULOS AA, TSIOURVAS D, PALEOS CM. Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) by Reactive Blending Using Diepoxides. *J Appl Polym Sci* 1999;71:2121–7.
- [39] JAPON S, BOOGH L, LETERRIER Y, MANSON JE. Reactive processing of poly(ethylene terephthalate) modified with multifunctional epoxy-based additives. *Polymer (Guildf)* 2000;41:5809–18.
- [40] JAHANI Y, GHETMIRI M, VASEGHI MR. RSC Advances The effects of long chain branching of polypropylene and chain extension of poly (ethylene terephthalate) on the thermal behavior , rheology and morphology of their blends. *R Soc Chem* 2015;5:21620–8. doi:10.1039/c5ra00030k.
- [41] ARRUDA P V, RODRIGUES R. Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. *Rev Anal* 2006:56–62.
- [42] PAGLIARO M, ROSSI M. The Future of Glycerol: New Uses of a Versatile Raw Material. *RSC Green Chemistry*; 2008.
- [43] FAN X, BURTON R, ZHOU Y. Glycerol (Byproduct of Biodiesel Production) as a Source for Fuels and Chemicals – Mini Review. *Open Fuels Energy Sci J* 2010;3:17–22.
- [44] CHEN Q, LIANG S, THOUAS GA. Synthesis and characterisation of poly(glycerol sebacate)-co-lactic acid as surgical sealants. *R Soc Chem* 2011;7:6484–92. doi:10.1039/c1sm05350g.

- [45] ZHANG H, GRINSTAFF MW. Recent Advances in Glycerol Polymers : Chemistry and Biomedical Applications. *Macromol Rapid Commun* 2014;35:1906–24.
- [46] GANDINI A, LACERDA TM, CARVALHO AJF, TROVATTI E. Progress of Polymers from Renewable Resources : Furans, Vegetable Oils, and Polysaccharides. *Chem Rev* 2016;116:1637–69. doi:10.1021/acs.chemrev.5b00264.
- [47] NGHIEM NP, KLEFF S, SCHWEGMANN S. Succinic Acid: Technology Development and Commercialization. *Fermentation* 2017;3:1–14. doi:10.3390/fermentation3020026.
- [48] SAXENA RK, SARAN S, ISAR J, KAUSHIK R. Current Developments in Biotechnology and Bioengineering. 2017. doi:10.1016/B978-0-444-63662-1.00027-0.
- [49] CIRIMINNA R, MENEGUZZO F, DELISI R, PAGLIARO M. Citric acid : emerging applications of key biotechnology industrial product. *Chem Cent J* 2017;22:1–9. doi:10.1186/s13065-017-0251-y.
- [50] CHENG K-K, ZHAO X-B, ZENG J, ZHANG J-A. Biotechnological production of succinic acid: current state and perspectives. *Biofpr* 2012;6:302–318. doi:10.1002/bbb.
- [51] FIGUEIREDO LRF, NEPOMUCENO NC, MELO DDJ, MEDEIROS ES. Glycerol-based polymer adhesives reinforced with cellulose nanocrystals. *Adhes Adhes* 2021;110:1–7. doi:10.1016/j.ijadhadh.2021.102935.
- [52] HAYNES WM, LIDE DR. Handbook of chemistry and physics. Boca Raton: CRC Press; 2011.
- [53] SOCCOL CR, VANDENBERGHE LPS, RODRIGUES C, PANDEY A. New Perspectives for Citric Acid Production and Application. *Food Technol Biotechnol* 2006;44:141–9.
- [54] HALPERN JM, URBANSKI R, WEINSTOCK AK, IWIG DF, MATHERS RT, RECUM HA. A biodegradable thermoset polymer made by esterification of citric acid and glycerol. *J Biomed Mater Res A* 2014;102A:1467–77. doi:10.1002/jbm.a.34821.
- [55] GADOMSKA-GAJADHUR A, BANDZEREWICZ A, WRZECIONEK M, RUSKOWSKI P. Biobased poly (glycerol citrate) synthesis optimization via design of experiments. *Polym Adv Technol* 2021;32:3982–94. doi:10.1002/pat.5498.
- [56] CARNAHAN MA, GRINSTAFF MW. Synthesis and Characterization of Poly (glycerol - succinic acid) Dendrimers. *Macromolecules* 2001;8:7648–55. doi:10.1021/ma010848n.
- [57] VALERIO O, MISRA M, MOHANTY AK. Statistical design of sustainable thermoplastic blends of poly(glycerol succinate-co-maleate) (PGSMA), poly(lactic acid) (PLA) and poly(butylene succinate) (PBS). *Polym Test* 2018;65:420–8. doi:10.1016/j.polymertesting.2017.12.018.

- [58] CANEDO EL, ALVES TS. Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório 2015:1–71.
- [59] NOFAR M, HAZAL O. Development of PBT/Recycled - PET Blends and the Influence of Using Chain Extender. *J Polym Environ* 2019:1–14. doi:10.1007/s10924-019-01435-w.
- [60] PANDEY V, SEESE M, SCHIRALDI DA. Thermo-rheological analysis of various chain extended recycled poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci* 2020:2511–6. doi:10.1002/pen.25488.
- [61] GHANBARI A, HEUZEY MC, CARREAU PJ, TON-THAT MT. A novel approach to control thermal degradation of PET/organoclay nanocomposites and improve clay exfoliation. *Polymer (Guildf)* 2013;54:1361–9. doi:10.1016/j.polymer.2012.12.066.
- [62] BERG D, SHAEFER K, MOELLER M. Impact of the Chain Extension of Poly(ethylene terephthalate) with 1,3-Phenylene-bis-oxazoline and N,N'-carbonylbis caprolactam by Reactive Extrusion on its properties. *Polym Eng Sci* 2019:284–94.
- [63] CANEVAROLO Jr S V. Ciência dos Polímeros. 2^a edição. São Paulo: Artiber Editora Ltda; 2006.
- [64] POHL AH. Determination of Carboxyl End Groups in Polyester, Polyethylene Terephthalate. *Anal Chem* 1954;26:1614–6. doi:10.1021/ac60094a024.
- [65] BIKIARIS DN, KARAYANNIDIS GP. Chain Extension of Polyesters PET and PBT with Two New Diimidodiepoxides. II. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1996;34:1337–42.
- [66] COSTA MRA, ALMEIDA TG, SILVA LMS, CARVALHO LH, CANEDO EL. Chain extension in poly (butylene-adipate-terephthalate). Inline testing in a laboratory internal mixer. *Polym Test* 2015;42:115–21. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.01.007.
- [67] GOGOS CG, TADMOR Z. Principles of polymer processing. 2^o edition. 2013.
- [68] XIAO L, WANG H, QIAN Q, JIANG X, LIU X, HUANG B, et al. Molecular and Structural Analysis of Epoxide-Modified Recycled Poly (ethylene terephthalate) from Rheological Data. *Polym Eng Sci* 2012:1–7. doi:10.1002/pen.
- [69] ROMÃO W, FRANCO MF, CORILO YE, EBERLIN MN, SPINACÉ AS. Poly(ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polym Degrad Stab* 2009;94:1849–59. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017.
- [70] ROMÃO W, FRANCO MF, IZABEL M, BUENO MS, PAOLI MA De. Distinguishing between virgin and post-consumption bottle-grade poly(ethylene terephthalate) using thermal properties. *Polym Test* 2010;29:879–85. doi:10.1016/j.polymertesting.2010.05.009.
- [71] DUARTE IS, TAVARES AA, LIMA PS, ANDRADE DLACS, CARVALHO LH, CANEDO EL, et al. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene

- terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing. *Polym Degrad Stab* 2016;124:26–34. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2015.11.021.
- [72] TAVARES AA, SILVA DFA, LIMA PS, ANDRADE DLACS, SILVA SML, CANEDO EL. Chain extension of virgin and recycled polyethylene terephthalate. *Polym Test* 2016;50:26–32. doi:10.1016/j.polymertesting.2015.11.020.
- [73] SPINACÉ MAS, De PAOLI MA. Characterization of Poly (ethylene terephthalate) after Multiple Processing Cycles. *Appl Polym Sci* 2001;80:20–5.
- [74] AWAJA F, DAVER F. Recycled Poly(ethylene terephthalate) Chain Extension by a Reactive Extrusion Process. *Polym Eng Sci* 2004;44:1579–87. doi:10.1002/pen.20155.
- [75] KALLEL KT, MNIF N, FOURTI F, ELLEUCH B. PET recycling and chain extension during reactive processing in the presence of pyromellitic dianhydride (PMDA). *Macromolecules* 2008;41:14–9.
- [76] BIKIARIS DN, KARAYANNIDIS GP. Synthesis and characterisation of branched and partially crosslinked poly(ethylene terephthalate). *Polym Int* 2003;1230–9. doi:10.1002/pi.1264.
- [77] PACHECO JAL, FARIAS RM, PACHECO GF, PACHECO APL. Termo-oxidação acelerada em garrafas PET descartadas no meio ambiente. *Brazilian J Dev* 2021;7:18957–72. doi:10.34117/bjdv7n2-509.
- [78] BREMS A, BAEYENS J, VANDECASTEELE C, DEWIL R. Polymeric Cracking of Waste Polyethylene Terephthalate to Chemicals and Energy. *J Air Waste Manage Assoc* 2011;61:721–31. doi:10.3155/1047-3289.61.7.721.
- [79] BANNACH G, PERPÉTUO GL. Efeitos da História Térmica nas Propriedades do Polímero PET: Um Experimento para Ensino de Análise Térmica. *Quim Nova* 2011;34:1825–9.
- [80] KHANNA YP, KUHN WP. Measurement of Crystalline Index in Nylons by DSC: Complexities and Recommendations. *Polym Phys* 1997;35:2219–31.
- [81] BANDYOPADHYAY J, RAY SS, BOUSMINA M. Thermal and Thermo-mechanical Properties of Poly (ethylene terephthalate) Nanocomposites. *J Ind Eng Chem* 2007;13:614–23.
- [82] BADIA JD, STROMBERG E, KARLSSON S, RIBES-GREUS A. The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). *Polym Degrad Stab* 2012;97:98–107. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.008.
- [83] BADÍA JD, VILAPLANA F, KARLSSON S, RIBES-GREUS A. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly (ethylene terephthalate). *Polym Test* 2009;28:169–75. doi:10.1016/j.polymertesting.2008.11.010.