

## AUMENTO DA MASSA MOLAR DE PET RECICLADO PELO USO DE EXTENSOR DE CADEIA

A. A. Tavares; D. F. A. Silva; D. L. A. C. S. Andrade; E. L. Canedo; S. M. de L. Silva  
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, Campina Grande, PB, Brasil, 58429-140,  
E-mail: [suedina@dema.ufcg.edu.br](mailto:suedina@dema.ufcg.edu.br)  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG  
Instituto de Tecnologia de Pernambuco – ITEP

### RESUMO

*Poli (tereftalato de etileno) reciclado (PETR), na forma de flocos resultantes de garrafas incolores de refrigerantes provenientes de lixões do Estado da Paraíba, foi aditivado com um oligômero multifuncional estirênico-acrílico-epóxi (Joncryl POLYAD PR 002) comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação. Visando avaliar a influência do mesmo no aumento da massa molar deste polímero, o PETR foi processado na ausência e na presença do extensor de cadeia (1%, 3% e 5% em massa) em misturador interno Haake Rheomix com rotores tipo roller. As massas molares foram estimadas a partir de medições de torque e temperatura. De acordo com os resultados ficou evidenciado que o aditivo compensou a perda de massa molar durante o processamento do PETR e tal efeito foi afetado pelo nível de aditivo presente, fato que também alterou a cristalização do PETR conforme dados de difratometria de raios X (DRX) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC).*

Palavras-chave: PETR, massa molar, extensor de cadeia.

### INTRODUÇÃO

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster empregado em larga escala por indústrias de todo mundo <sup>(1)</sup>. Por apresentar uma excelente relação entre propriedades mecânicas, térmicas, de barreira e baixo custo de produção, este polímero é bastante empregado na fabricação de uma grande variedade de produtos de embalagens para envase de bebidas como refrigerantes, águas, sucos e óleos comestíveis, além de uma vasta gama de artigos injetados, termoformados e extrusados <sup>(2; 3; 4)</sup>. Por se tratar de um polímero muito aplicado em produtos com um tempo de vida útil curto e por ter como característica a capacidade de ser reciclado várias vezes, o PET ocupa uma posição de destaque no mercado de resinas recicláveis <sup>(5; 6)</sup>. A reciclagem contribui com a redução do descarte irracional e

inadequado de plásticos pós- consumo além de diminuir o consumo de matéria prima primária <sup>(7)</sup>.

Durante seu ciclo de vida e processo de reciclagem, o PET pode sofrer alguns tipos de degradação, limitando seu uso em muitas aplicações devido à redução da sua massa molar, por conseguinte, da sua viscosidade, da resistência do fundido e de propriedades mecânicas <sup>(8; 9)</sup>. Uma maneira de minimizar este efeito é através da aditivação do PET com extensores de cadeia, os quais possuem sítios ativos que reagem com os grupos terminais das cadeias desses polímeros de condensação, constituindo assim uma nova cadeia polimérica estendida <sup>(10; 11)</sup>. Existe uma vasta gama de extensores de cadeia disponíveis comercialmente para o PET dentre estes podemos destacar o dianidrido piromelítico (PMDA), o bisoxazolina fenileno (PBO), o trifenil fosfito (TPP) <sup>(11)</sup>. Diferentes estruturas macromoleculares podem ser obtidas com a aditivação do extensor de cadeia ao PET isso irá depender da natureza, da reatividade e do número de grupos funcionais presentes na molécula do extensor, além das variáveis como concentração do aditivo e condições de processamento <sup>(12)</sup>.

Este trabalho foi realizado com o objetivo de avaliar a influência de um oligômero multifuncional de estireno-acrílico-epóxi (Joncryl - POLYAD PR 002), comercializado como extensor de cadeia para polímeros de condensação no aumento da massa molar do PET reciclado (PETR) a partir de medições de torque e temperatura. Objetivou-se também analisar se o nível de aditivo presente compensou a perda de massa molar do PET e se este alterou a cristalização do PETR conforme dados de difratometria de raios X (DRX) e de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste estudo foi utilizado o poli(tereftalato de etileno) – PET reciclado (PETR), fornecido pela empresa DEPET/PB/Brasil na forma de flocos, proveniente de embalagens de refrigerante (garrafas) incolor e 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 polímero PETR.

O polímero PETR foi seco, antes da etapa de processamento, em estufa a vácuo na temperatura de 160 °C por um período de 6 h, permanecendo sob vácuo por mais 16 h a 30 °C. Em seguida, as amostras de PETR, sem e com o extensor de cadeia (POLYAD PR 002), foram preparadas em um misturador interno acoplado ao

reômetro de torque Haake Rheomix 3000QC da PolyLab QC, utilizando rotores do tipo *roller* operando a 265 °C por 16 min e velocidade de 60 rpm.

A massa dos insumos foi calculada de forma a se obter um fator de enchimento ( $f$ ) de 85% de acordo com a Eq. (A) <sup>(13)</sup>, onde  $\rho$  corresponde à densidade da mistura na temperatura de processamento e  $V_F$  ao volume livre da câmara de processamento do misturador interno.

$$m = \rho f V_F \quad (\text{A})$$

A reometria de torque foi utilizada, com finalidade de estudar a reatividade do PET na presença do extensor de cadeia pelo comportamento da massa molar em presença de três concentrações do aditivo (1,5%, 3% e 5% em massa). Para avaliar os dados obtidos no reômetro de torque utilizou-se valores de torque e temperatura fornecido pelo equipamento para dois intervalos de tempo: entre 4 e 7,5 min (antes da incorporação do aditivo) e entre 11 e 16 min (depois da incorporação do aditivo). Com isso foi estimado o parâmetro  $\alpha$  pela Eq. (B) o que permitiu quantificar o aumento relativo da massa molar do PET após a incorporação do aditivo.

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

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. O torque “corrigido” elimina qualquer efeito que altera o valor do torque real obtido pelo equipamento.

Os métodos de difratometria de raios X (DRX) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram utilizados com a finalidade de observar a cristalização do PETR sem e com a incorporação do aditivo extensor de cadeia. No DRX os dados de cristalinidade foram obtidos diretos do equipamento Shimadzu XDR 7000 a 40kV e 30mA, com comprimento de onda  $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ , em um intervalo de  $2\theta$  entre 2,0 e 30,0° e velocidade de varredura de 2°/min.

A partir dos termogramas do DSC foi possível calcular a entalpia de cristalização a frio ( $\Delta H_{cc}$ ), a entalpia de fusão ( $\Delta H_m$ ) e a percentagem de cristalinidade ( $X_c$ ) das amostras a partir da Eq. (C). As análises foram realizadas em um calorímetro, modelo Q20, da TA Instruments, utilizando cadinho de alumínio sob

atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50ml/min, com massa aproximada das amostras de 10 mg. As amostras foram aquecidas de 30°C até 300°C, a uma razão de aquecimento de 10°C/min e mantidas a esta temperatura por um tempo de 2 minutos, em seguida foram resfriadas até 30°C a 10°C/min e novamente aquecidas até 300°C empregando a mesma taxa de aquecimento.

$$x_c (\text{wt.}\%) = 100 \frac{\Delta H_m - |\Delta H_{cc}|}{\Delta H_m^0} \quad (\text{C})$$

Onde:  $\Delta H_m^0$  é a entalpia de fusão do PET 100 % cristalino ( $\Delta H_m^0 = 135,8 \text{ Jg}^{-1}$ )<sup>(14)</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PET reciclado (PETR), sem e com a incorporação do aditivo extensor de cadeia, foi processado a fim de analisar o efeito do aditivo no aumento da massa molar do PET pelos resultados das curvas de torque e temperatura em função do tempo de processamento apresentados na Fig. 1, respectivamente.

A alimentação do PETR sem e com a incorporação do aditivo extensor de cadeia foi realizada intermitentemente, em função do grande volume gerado ao qual preenchia rapidamente a câmara do misturador e impedia a alimentação em uma única etapa. De forma geral 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).

A incorporação do extensor de cadeia nas concentrações 1,5, 3,0 e 5,0% foi realizada depois de passados 8 minutos de processamento como pode ser observado pela queda do torque gerado pela descompressão da abertura da câmara de processamento. Entretanto, o torque aumenta novamente, sendo a velocidade de extensão dependente do teor de aditivo empregado. Resultados semelhantes foram observados por Duarte (2013)<sup>(12)</sup> empregando o mesmo extensor e Villalobos e colaboradores com o Joncryl 4368, o qual compõe juntamente com o Joncryl 4370 o aditivo POLYAD PR 002 utilizado neste estudo<sup>(15)</sup>.

O comportamento do torque pode ser atribuído a reações de extensão de cadeia que ocorrem entre os grupos terminais do PET e o aditivo, aumentando o tamanho das cadeias macromoleculares, elevando a viscosidade do meio e, conseqüentemente o valor de torque. O torque pode ser diretamente relacionado com a viscosidade do fundido e, por conseguinte, com a massa molar do polímero,

embora significativos desvios possam ser esperados como resultado de reações secundárias de ramificação (4).

A temperatura do fundido foi muito superior a do PET puro para todas as amostras aditivadas, sendo este aumento mais significativo para o teor de 5% em massa do extensor. O maior teor de aditivo pode ter resultado em maiores níveis de extensão das cadeias e consequente aumento da viscosidade o que necessita de maiores níveis de energia mecânica para promover o movimento do polímero dentro da câmara do misturador.

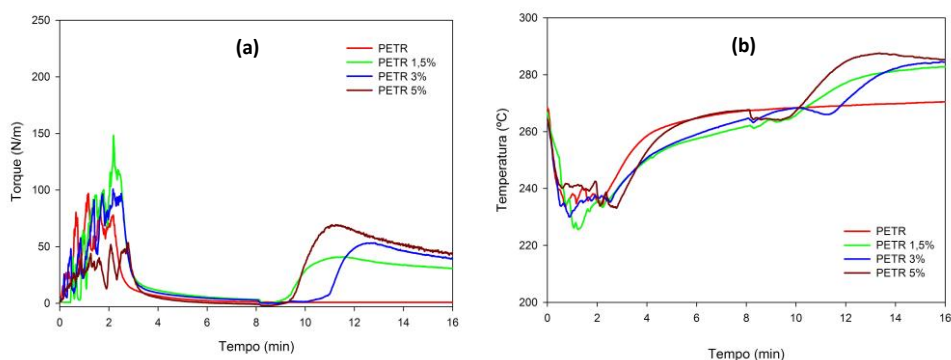


Figura 1 - Torque versus tempo (a) e temperatura versus tempo (b) para o PETR sem e com a incorporação do aditivo com 1,5%, 3% e 5% de extensor de cadeia.

A fim de avaliar o efeito real do teor de extensor de cadeia na massa molar do PET foi feita uma estimativa desta para o PET reciclado (PETR) sem e com o extensor de cadeia a partir dos dados numéricos fornecidos pelo equipamento (misturador interno), como pode ser visto pela representação gráfica na Fig. 2. Nota-se que os valores dos parâmetros  $\alpha$  apresentados pelo PETR foram alterados pela incorporação do aditivo, maiores teores de aditivo resultaram em maiores valores do parâmetro  $\alpha$  indicando aumento da massa molar, ou seja, a extensão da cadeia é fortemente dependente do teor de aditivo.

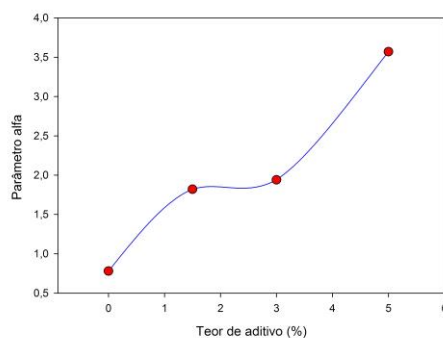


Figura 2 – Parâmetro  $\alpha$  em função do teor do aditivo para o PETR.

As análises de DRX e DSC foram utilizadas com o fim de analisar o grau de cristalinidade do PETR sem e com a incorporação do aditivo, os dados estão apresentados na Tab.1. O método de análise por difratometria de raios X (DRX) apresentou resultados mais confiáveis diante do fato da cristalinidade do PETR ter diminuído com o aumento da massa molar. A reação de extensão de cadeia resulta na geração de ramificações mais ou menos aleatórias e as moléculas ramificadas não encaixam na estrutura cristalina do PET, formando uma fase amorfa. Porém o problema não se detém apenas a este fato, mas também a intercalação de segmentos diferentes do normal do poli (tereftalato de etileno) na macromolécula. A estabilidade da estrutura cristalina, muito mais compacta e organizada que a fase amorfa, requer que as macromoléculas assumam conformações específicas, que maximizam as interações intra e intermoleculares no cristal. As moléculas cuja estrutura foi alterada pelo extensor de cadeia não podem interagir corretamente com o resto do cristal e a tentativa de adicionar uma macromolécula de estrutura alterada num cristalito em crescimento pode resultar na interrupção do crescimento nesse ponto e/ou na geração cristais imperfeitos. A cristalinidade obtida nas amostras com extensor de cadeia corresponde quase em sua totalidade à fração de PET que não foi afetada pelo extensor de cadeia, que é cada vez menor quando você aumenta o teor de aditivo <sup>(16; 17)</sup>. Pelo método de calorimetria exploratória diferencial (DSC) o grau de cristalinidade apresentou resultados que não foram coerentes, mesmo considerando um erro de  $\pm 10\%$  no valor de grau de cristalinidade <sup>(16; 17)</sup>.

Tabela 1 – Grau de cristalinidade das amostras determinadas pelo DSC e DRX.

Amostras	DSC			DRX		
	$\Delta H_{cc}$ (J/g)	$\Delta H_m$ (J/g)	$X_c$ (%)	$I_c$	$I_A$	$X_c$ (%)
PETR	24,89	47,60	16,72	0,77	4,45	14,77
PETR 1,5%	7,96	34,38	19,45	0,59	3,82	13,37
PETR 3%	2,56	34,08	23,21	0,63	5,16	10,96
PETR 5%	1,32	24,40	17,00	0,76	7,02	9,80

## CONCLUSÕES

Os resultados indicam que o extensor de cadeia usado neste estudo foi eficiente em promover o controle da degradação do PET (PETR) durante o processamento, conforme indicado pelos aumentos da viscosidade e da massa molar dos mesmos, sendo os valores obtidos função do teor de extensor de cadeia

empregado. O teor do aditivo também alterou o grau de cristalinidade das amostras pelos dois métodos utilizados, sendo necessária uma maior investigação nos dados obtidos pelo DSC visto que estes não foram coerentes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Capes e ao CNPq pelo apoio financeiro a Basf pela doação do aditivo extensor de cadeia, a DEPET pela doação do PET pós-consumo e ao Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (Certbio) pela realização do ensaio de difratometria de raios X (DRX).

## REFERÊNCIAS

- 1 MASSEY, S. et al. Mass spectrometry investigation of the degradation of polyethylene terephthalate induced by low-energy (<math>100\text{ eV}</math>) electrons. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 77, n. 7, p. 889-897, 7// 2008. ISSN 0969-806X. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0969806X08000066> >.
- 2 AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005. ISSN 0014-3057.
- 3 GRANT, C. A. et al. Nano-scale temperature dependent visco-elastic properties of polyethylene terephthalate (PET) using atomic force microscope (AFM). **Micron**, v. 44, n. 0, p. 174-178, 1// 2013. ISSN 0968-4328. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0968432812001783> >.
- 4 RAFFA, P. et al. 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. ISSN 1381-5148.
- 5 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.
- 6 RUVOLO-FILHO, A.; DE FÁTIMA BARROS, A. Correlation between thermal properties and conformational changes in poly(ethylene terephthalate)/poly(ether imide) blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 3, p. 467-470, // 2001. ISSN 0141-3910. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391001001318> >.
- 7 KUCZENSKI, B.; GEYER, R. Material flow analysis of polyethylene terephthalate in the US, 1996–2007. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 54, n. 12, p. 1161-1169, 10// 2010. ISSN 0921-3449. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344910000881> >.
- 8 BADIA, J. D. et al. The role of crystalline, mobile amorphous and rigid amorphous fractions in the performance of recycled poly (ethylene terephthalate) (PET). **Polymer Degradation and Stability**, v. 97, n. 1, p. 98-107, 1// 2012. ISSN 0141-3910. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011003351> >.
- 9 TORRES, N.; ROBIN, J.; BOUTEVIN, B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after

injection molding. **European Polymer Journal**, v. 36, n. 10, p. 2075-2080, 2000. ISSN 0014-3057.

10 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

11 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. ISSN 0470090685.

12 DUARTE. **Uso de extensor de cadeia visando a modificação da estrutura molecular do PET**. 2013. (Mestrado). Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande.

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

14 BARBOSA, H. D. C. LIMPEZA QUÍMICA DO PET PÓS-CONSUMO VISANDO UMA RECICLAGEM DIFERENCIADA. 2008.

15 VILLALOBOS, M. et al. Oligomeric chain extenders for economic reprocessing and recycling of condensation plastics. **Energy**, v. 31, n. 15, p. 3227-3234, 2006. ISSN 0360-5442.

16 MANDELKERN, L. **Crystallization of polymers**. McGraw-Hill New York, 1964.

17 SCHULTZ, J. M. **Polymer crystallization: the development of crystalline order in thermoplastic polymers**. American Chemical Society Washington, DC, 2001. ISBN 0841236690.

## **INCREASE THE MOLAR MASS THE RECYCLED PET WITH USE THE CHAIN EXTENDER**

### **ABSTRACT**

Poly (ethylene terephthalate) recycled (PETR), in the form of flakes resulting colorless soda bottles from landfills in the State of Paraíba, was doped with a styrenic-acrylic-epoxy multifunctional oligomer (Joncryl POLYAD PR 002) marketed as extender chain for condensation polymers. To evaluate the effect of the same increase in the molar mass of the polymer, the PETR was processed in the absence and presence of chain extender (1%, 3% and 5% by mass) in internal mixer Haake Rheomix with roller type rotors. The molar masses were estimated from measurements of torque, and temperature. According to the results it was evident that the additive offset the loss of molecular weight during the processing of PETR and this effect was affected by the level of additive, which also changed the crystallization of the PETR as data from X-ray diffractometry (XRD) and differential scanning calorimetry (DSC).

Key-words: PETR, molar mass, chain extender.