

RECUPERAÇÃO DE PROPRIEDADES DE REJEITOS DE PET POR MEIO DE EXTRUSÃO REATIVA COM EXTENSORES DE CADEIA

Breno H. Bimestre, Clodoaldo Saron*

Departamento de Engenharia de Materiais–LOM, Escola de Engenharia de Lorena–EEL, Universidade de São Paulo–USP, Lorena, SP, Brasil. Correo electrónico: saron@usp.br

Recebido: Mayo 2014; Aceptado: Julio 2014

RESUMO

Uma das dificuldades na reciclagem mecânica do politereftalato de etileno (PET) é a drástica deterioração de propriedades verificada em decorrência da diminuição acentuada da massa molar do polímero a cada ciclo de reprocessamento do material. A redução da massa molar do polímero torna o polímero mais rígido, quebradiço, com baixas resistências do fundido e mecânica, o que torna muitas vezes inviável o reaproveitamento de rejeitos gerados durante a extrusão de PET reciclado em linhas de extrusão. Neste trabalho foi feito um estudo do desempenho dos compostos metil–difeníl–diisocianato polimérico (PMDI) e do difosfito de bis–(2,4–di–*t*–butilfenol) pentaeritritol (Irgafos® 126) como extensores de cadeia para rejeitos de PET com elevado grau de degradação, comparando–se com o desempenho do tradicional extensor de cadeia dianidrido pirometálico (PMDA). O PMDI mostrou uma ação efetiva no aumento da massa molar e na melhoria das propriedades mecânicas e reológicas do rejeito de PET (R–PET), enquanto o Irgafos 126 provocou depreciação de propriedades do R–PET após inicialmente aumentar a massa molar do polímero.

Palavras–chave: Reciclagem, PET, extensores de cadeia, extrusão reativa.

ABSTRACT

The severe deterioration of properties due to critical decrease of molecular weight during each reprocessing cycling is a difficult to mechanical recycling of the poly(ethylene terephthalate) (PET). Decreasing in molecular weight conduces to higher hardness and brittleness, as well as lower mechanical and melting strength, making, sometimes, the reuse of polymeric waste from recycling of PET by extrusion an unviable process. The aims of this work have been the study of the performance of polymeric methylene diphenyl diisocyanate (PMDI) and bis–(2,4–di–*t*–butylphenol) pentaerythritol diphosphite (Irgafos® 126) as chain extenders to PET waste with high level of degradation on comparison with the traditional chain extender pyromellitic dianhydride (PMDA). PMDI showed effective action on the increase in molecular weight and improvement of mechanical and rheological properties of PET waste, while Irgafos 126 caused depreciation of PET properties after initially to increase their molecular weight.

Keywords: Recycling, PET, chain extenders, reactive extrusion.

INTRODUÇÃO

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, reciclagem química, incineração para recuperação de energia e deposição em aterros sanitários [1]. 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 [1,2]. Portanto, o reprocessamento mecânico é uma alternativa interessante para a reciclagem de resíduos poliméricos [1–4]. Por outro lado, a reciclagem mecânica de polímeros também não pode ser considerada um processo trivial. A degradação do material causada por repetidos ciclos termomecânicos ou pela exposição a condições variadas de aplicação, bem como a incorporação de impurezas de origem e natureza variadas podem levar a um desempenho de propriedades do material muito baixo [3–8].

A reciclagem mecânica do politereftalato de etileno (PET) pós-consumo para a produção de carpetes, tapetes, cordas, cerdas de vassoura, escovas e tecidos não tecidos (TNT), por exemplo, tem sido uma importante prática industrial. Entretanto, o PET reciclado (R-PET) sofre progressiva degradação a cada reprocessamento, o que acarreta em depreciação considerável de propriedades mecânicas, térmicas e reológicas. A diminuição de massa molar devido à cisão de cadeias é a principal causa destes efeitos [9].

Alguns estudos têm sido realizados com o uso de extensores de cadeia para recuperar propriedades de R-PET durante a reciclagem [10–14]. Extensores de cadeia são compostos químicos que apresentam grupos reativos que se ligam em mais de uma cadeia polimérica, provocando um aumento da massa molar do polímero [11–14]. Neste trabalho foi avaliada a ação dos compostos metil-difenil-diisocianato polimérico (PMDI) e do difosfito de bis-(2,4-di-*t*-butilfenol) pentaeritritol (Irgafos® 126) como extensores de cadeia para o PET, comparando o desempenho destes com o tradicional extensor de cadeia dianidrido pirometálico (PMDA).

EXPERIMENTAL

Materiais. O rejeito de PET utilizado no trabalho foi gerado durante a reciclagem de PET proveniente de garrafas de bebidas em um processo de extrusão para a produção de tecido não tecido, sendo fornecido pela empresa *Fiberweb Bidim Ltda.* Os compostos bis-(2,4-di-*t*-butilfenol) pentaeritritol (Irgafos® 126) e metil-difenil-diisocianato polimérico (PMDI) foram doados pelas empresas *Ciba Specialty Chemicals* e *Dow Chemical*, respectivamente. Enquanto o extensor de cadeia anidrido 1,2,3,5-benzenetetracarboxílico (dianidrido pirometálico – PMDA) foi adquirido da *Acros Organics BVBA*.

Preparação das amostras. O R-PET na forma de placas com tamanhos variados foi inicialmente moído em moinho de facas para obter partículas com tamanho menor que 1 mm. Após, o polímero foi seco à 120°C por 4 horas em uma estufa com circulação forçada de ar. Na sequência, foi feita uma pré-mistura dos aditivos por meio de tamboreamento e a mistura por extrusão reativa em uma extrusora monorosca da marca Imacon com rosca de 25 mm de diâmetro, sob 40 rpm de

rotação em um perfil de temperatura de 200, 290, 310 e 260°C da zona de alimentação para a matriz. Para a preparação de corpos de prova de tração, porções dos materiais foram novamente secas à 90° C durante 13 horas e moldadas por injeção em um equipamento *Battenfeld HM60/350*, empregando um perfil de temperatura de 220, 255, 255 e 270°C no conjunto de injeção, 70°C no molde e uma pressão de injeção de 650 bar. Corpos de prova foram preparados com dimensões sugeridas pela norma técnica ASTM D-638. A identificação das amostras foi feita de acordo com a concentração e tipo de extensor de cadeia, conforme apresentado na Tabela 1:

Tabela 1. Identificação das amostras.

<i>Identificação</i>	<i>Aditivo</i>	<i>Concentração</i>
R-PET	—	—
PMDA05	PMDA	0,05
PMDA15	PMDA	0,15
PMDA30	PMDA	0,30
PMDI05	PMDI	0,05
PMDI15	PMDI	0,15
PMDI30	PMDI	0,30
IRG05	Irgafos 126®	0,05
IRG15	Irgafos 126®	0,15
IRG30	Irgafos 126®	0,30

Differential Exploratory Calorimetry (DSC). Análises de DSC foram realizadas em um equipamento TA Instruments, modelo Q10, em atmosfera de nitrogênio, usando 10 mg de amostra. Duas corridas de aquecimento da temperatura ambiente (25°C) a 350°C à taxa de 10°C/min foram feitas, sendo a segunda utilizada para a determinação da entalpia de fusão e cálculo do grau de cristalinidade pela equação 1 [15–17]

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100 \quad (1)$$

sendo, ΔH_m = entalpia de fusão do PET determinada e ΔH_m^0 = entalpia de fusão teórica para o PET 100% cristalino [15,16].

Viscosimetria em solução. Ensaios de viscosimetria em solução foram realizados para determinar a viscosidade intrínseca $[\eta]$ dos materiais [18,19]. Para as medidas iniciais de

viscosidade relativa (η_r), 0,1 g do polímero foram dissolvidos em 20 mL de uma mistura de fenol/1,1,2,2-tetracloroetano na razão de 60/40 em massa a 110 °C durante 5 horas. Após a completa dissolução, a solução foi filtrada e analisada em um viscosímetro *Ubbelohde*-1B em um banho de água termostaticado à 30 °C [18]. A partir dos valores de $[\eta]$ a massa molar viscosimétrica (M_v) foi calculada, usando a seguinte equação [19]:

$$[\eta] = K M_v^a \quad (2)$$

sendo, K e a = constantes com valores de $2,37 \cdot 10^{-4}$ e 0,73, respectivamente [19].

Ensaio de tração. Os corpos de prova produzidos por moldagem por injeção foram ensaiados em uma máquina universal de análises da marca EMIC DL 3000 com célula de carga de 20 kN, de acordo com a norma técnica ASTM D-638. Os corpos de prova foram condicionados a 23°C e com 50% de umidade por 40 horas antes do ensaio. Um mínimo de 10 corpos foram testados para cada amostra.

Reometria dinâmica. Medidas de reológicas foram realizadas usando um equipamento da marca *Anton Paar Physica MCR301* de pratos paralelos, sob uma temperatura da câmara de 285°C, frequência de 1 rad/s e tensão de 200 Pa. O controle de temperatura, pressão e atmosfera foi feita com nitrogênio gasoso previamente aquecido e inserido no sistema. Antes do teste, as amostra na forma de grânulos foram secas em uma estufa à vácuo a 120°C por 8 horas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A ação do PMDI e *Irgafos* se tornou evidente logo na etapa de processamento termomecânico por extrusão reativa dos materiais, quando ajustes no perfil de temperatura da extrusão para valores mais altos precisaram ser feitos para compensar o aumento de viscosidade do material e permitir o seu processamento. O aumento da viscosidade e resistência do fundido é uma característica importante para o processamento do material, pois o PET em estágios mais elevados de degradação e com baixa resistência do fundido é difícil de ser extrudado.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados de caracterização de propriedades térmicas, mecânicas e reológicas dos materiais.

Nota-se na Tabela 2 que as propriedades sofrem variação em função do tipo e da concentração dos extensores de cadeia empregados. O efeito mais pronunciado é verificado para o R-PET contendo o extensor PMDI a 0,30% m/m (PMDI30), em que verifica-se aumento nas propriedades de massa molar, resistência à tração, viscosidade aparente e diminuição de cristalinidade e de módulo de *Young*. Para facilitar a visualização dos efeitos dos extensores de

cadeia no R-PET, nas Figuras 1 a 4 são feitas comparações do comportamento das propriedades dos diferentes materiais. Na Figura 1 estão ilustrados os resultados de massa molar e cristalinidade.

Tabela 2. Resultados de caracterização dos materiais.

Aditivo	Massa molar $g \cdot mol^{-1}$	Cristalinidade %	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Young MPa	Viscosidade aparente Pa.s
R-PET	35.423	36,02	20 ± 3	2.108 ± 233	52,60
PMDA05	35.324	40,92	14 ± 2	2.142 ± 83	38,10
PMDA15	37.419	35,56	22 ± 2	2.230 ± 183	54,40
PMDA30	38.427	36,62	20 ± 5	2.146 ± 100	70,40
PMDI05	38003	38,63	16 ± 1	2295 ± 83	33,70
PMDI15	43937	37,34	21 ± 3	2110 ± 183	58,10
PMDI30	46889	30,34	26 ± 5	1989 ± 133	88,70
IRG05	40466	39,10	15 ± 4	2390 ± 177	42,90
IRG15	42533	37,45	19 ± 2	2358 ± 100	33,00
IRG30	42741	34,36	17 ± 2	2292 ± 133	26,30

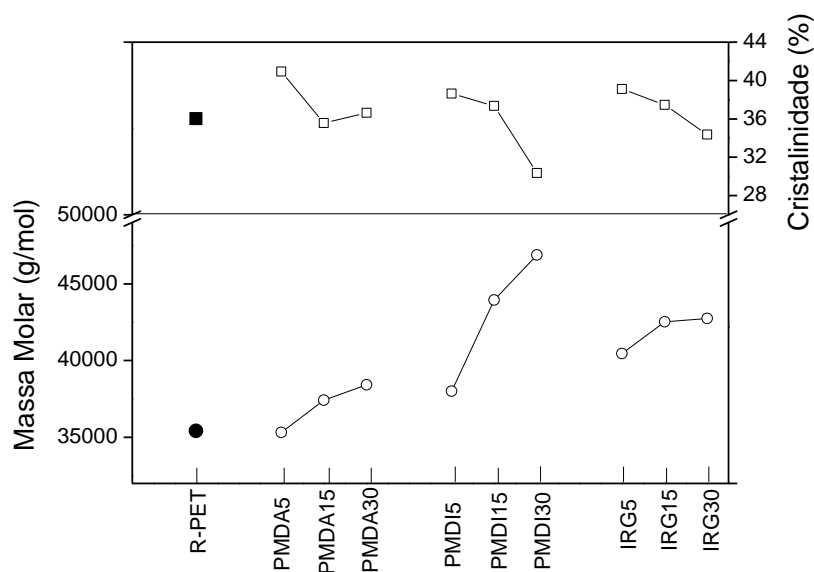


Figura 1. Comparação entre massa molar e cristalinidade dos materiais.

O R-PET sem aditivos apresentou uma massa molar de 35.423 g/mol e com a incorporação dos extensores de cadeia verifica-se aumento nos valores em função da concentração dos extensores de cadeia. O aumento mais significativo ocorreu para o R-PET contendo o PMDI, atingindo 46.889 g/mol na concentração de 0,30% do aditivo. Para o Irgafos 126, a concentração de 0,05% causa significativo aumento de massa molar. Entretanto, em concentrações mais elevadas

deste extensor de cadeia, as variações de propriedade são menos significativas. Para o PDMA, a concentração de 0,05% é insuficiente para produzir mudanças significativas nos valores de massa molar, enquanto em concentração mais altas, o aumento nos valores de massa molar é progressivo em função da concentração do aditivo.

Em se tratando da cristalinidade, verifica-se que após um aumento inicial de cristalinidade quando são empregados os aditivos na concentração de 0,05%, os valores de cristalinidade assumem um comportamento decrescente em função do aumento da concentração dos aditivos, em uma resposta praticamente oposta à tendência verificada para massa molar. O aumento de cristalinidade em baixas concentrações dos extensores de cadeia deve ser devido à formação de regiões heterogêneas no material em função da reação química dos extensores de cadeia com cadeias poliméricas do R-PET que servem como núcleos para formação de cristais. Com o aumento da concentração dos extensores e conseqüente aumento da massa molar, o empacotamento das cadeias é prejudicado, reduzindo a capacidade de cristalização do material.

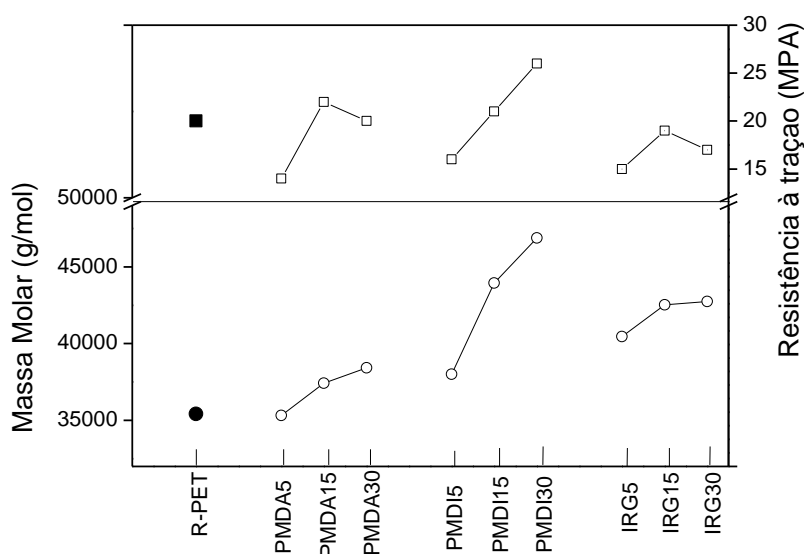


Figura 2. Comparação entre massa molar e resistência à tração dos materiais

Na comparação do comportamento dos valores de massa molar com resistência à tração (Figura 2), verifica-se uma proporcionalidade nas propriedades, de forma que à medida que aumente-se a massa molar, os valores de resistência à tração também aumentam. A melhor resposta de resistência à tração novamente é verificada para o R-PET contendo PMDI, o qual mostra uma reposta de resistência à tração praticamente linear em relação ao aumento da concentração do extensor de cadeia. Nas concentrações de 0,05% dos extensores de cadeia, notam-se valores de resistência à tração inferiores ao do R-PET sem aditivos. Esta deve ser uma resposta do aumento de

cristalinidade dos materiais discutida anteriormente. Para o R-PET contendo o extensor de cadeia *Irgafos* 126, a resposta de resistência à tração não correspondeu ao aumento de massa molar e os valores desta propriedade permaneceram abaixo do valor correspondente ao R-PET sem aditivos. Reações secundárias de degradação do PET mediadas pelo *Irgafos* 126 podem ser as responsáveis por esta resposta negativa na resistência à tração do material.

A comparação entre as propriedades mecânicas de módulo de Young e resistência à tração é feita na Figura 3.

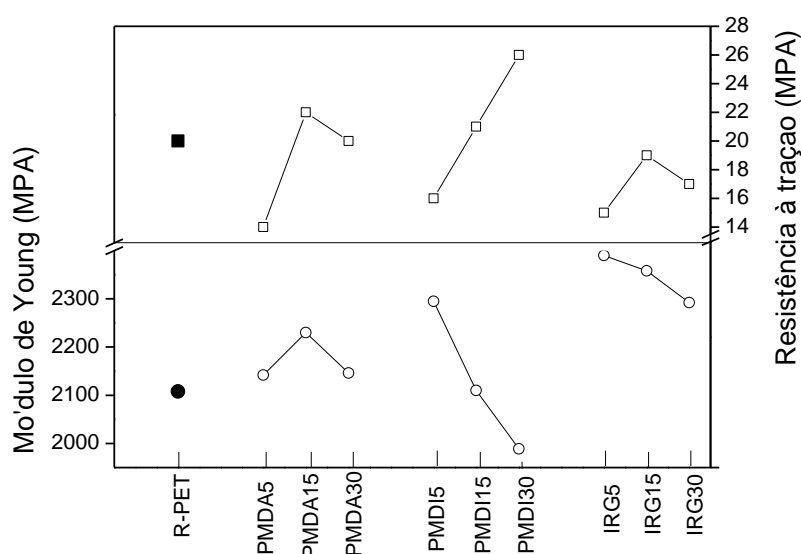


Figura 3. Comparação entre módulo de *Young* e resistência à tração dos materiais.

Nota-se que enquanto a resistência à tração dos materiais tende a aumentar em concentrações mais elevadas dos extensores de cadeia, o módulo de *Young* apresenta uma tendência inversa. Este comportamento é bastante evidente para o R-PET contendo o PMDI. O aumento de massa molar do polímero e redução de cristalinidade tornam o material mais elástico e menos rígido, reduzindo o módulo de *Young* do material. Percebe-se ainda que apenas no PMDI30 o módulo de *Young* apresenta valor significativamente abaixo do R-PET. O aumento de cristalinidade para amostras com baixas concentrações de extensores de cadeia pode explicar também o aumento no módulo de *Young* nestes casos. Embora o aumento da concentração de *Irgafos* 126 provoque redução no módulo de *Young*, os valores de módulo para este extensor de cadeia permanecem ainda acima do módulo do R-PET sem aditivos. Esta é mais uma constatação do efeito negativo do *Irgafos* 126 sobre as propriedades mecânicas do R-PET.

Na Figura 4 a comparação é feita entre valores de massa molar com a viscosidade aparente em baixas taxas de cisalhamento.

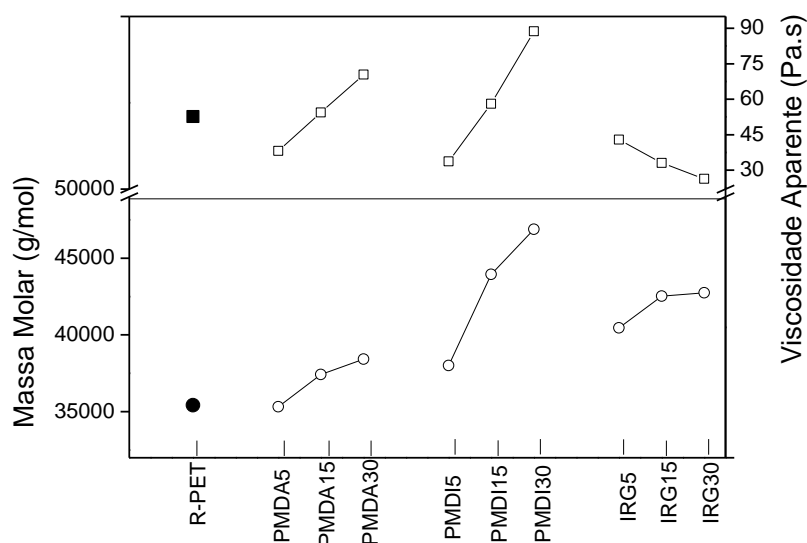


Figura 4. Comparação entre massa molar e viscosidade aparente dos materiais.

Para o R-PET contendo os extensores de cadeia PMDA e PMDI, o comportamento de aumento de massa molar em função da concentração dos aditivos também corresponde ao aumento de viscosidade aparente. Este é um resultado coerente, uma vez que estas duas propriedades estão diretamente relacionadas. Por outro lado, verifica-se uma redução progressiva de viscosidade aparente para valores mais altos do extensor *Irgafos* 126. Este resultado mostra que o *Irgafos* atua no aumento de massa molar do polímero. Porém, as estruturas formadas no polímero são instáveis e devem sofrer efeitos de degradação quando aquecidas e submetidas ao cisalhamento.

CONCLUSÕES

Os extensores de cadeia mostraram ação sobre as propriedades mecânicas, reológicas e de massa molar do rejeito de PET. O PMDI foi o mais efetivo no aumento de massa molar, resistência à tração e viscosidade aparente e redução de cristalinidade e módulo de elasticidade, apresentando desempenho superior ao tradicional extensor de cadeia PMDA, o que o torna um agente de grande potencial para recuperar propriedades de rejeitos de PET degradados em processos de reciclagem mecânica.

O *Irgafos* também se mostrou efetivo quanto ao aumento de massa molar do R-PET. Entretanto, importantes propriedades mecânicas e reológicas sofrem depreciação com o emprego deste aditivo, o que inviabiliza o seu uso como extensor de cadeia para fins de reciclagem mecânica de rejeitos de PET.

Agradecimentos. FAPESP Proc. 2007/07676-9, CNPq Proc. 471218/2007, FiberwebBidim Ltda.

REFERÊNCIAS

- [1] Buccella M, Dorigato A, Pasqualini E, Caldara M, Fambri L, *Polym. Eng. Sci.* **54**, 158 (2014)
- [2] Fukushima K, Lecuyer JM, Wei DS, Horn HW, Jones GO, Al-Megren HA, Alabdulrahman AM, Alsewailem FD, McNeil MA, Ricea J E, Hedrick JL, *Polym. Chem.* **4**, 1610 (2013)
- [3] Ferreira CT, Perez CAB, Hirayama D, Saron C, *J. Environ. Chem. Eng.*, **1**, 763 (2013)
- [4] Bimestre BH, Saron C, *Mater. Research.*, **15**, 467 (2012)
- [5] Capone C, Di Landro L, Inzoli F, Penco M, Sartore L, *Polym. Eng. Sci.*, **47**, 1813 (2007)
- [6] Lopez AG, Sancet I, Montañó P, González R, Tena MT, *J. Chromatography A.* **1175**, 154 (2007)
- [7] Dias ML, Nascimento CR, *J. Thermal Anal. Calorim.*, **69**, 551 (2002)
- [8] Awaja F, Daver F, Kosior E, *Polym. Eng. Sci.*, **44**, 1579 (2004)
- [9] Xiao L, Wang H, Qian Q, Jiang X, Liu X, Huang B, Chen Q, *Polym. Eng. Sci.*, **52**, 2127 (2012)
- [10] Awaja F, Pavel D, *Eur. Polym. J.* **41**, 2614 (2005)
- [11] Nascimento, CR, Azuma C, Bretãs R, Farah M, Dias ML, *J. Appl. Polym. Sci.* **115**, 3177 (2010)
- [12] Cavalcanti FN, Teófilo ET, Rabello MS, Silva SML, *Polym. Eng. Sci.* **47**, 2155 (2007)
- [13] Kiliaris P, Papaspyrides CD, Pfaendner R, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 1671 (2007)
- [14] Tang X, Guo W, Yin G, Li B, Wu C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 2602 (2007)
- [15] Kong Y, Hay JN, *Polymer*, **43**, 3873 (2002)
- [16] Norma ASTM STP 1402: *Materials Characterization by Dynamic and Modulated Thermal Analytical Techniques*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2001
- [17] Mancini SD, Matos IG, Almeida RF, *Polímeros*, **14**, 69 (2004)
- [18] Norma ASTM D 4603-03: *Standard test method for determining inherent viscosity of poly(ethylene terephthalate) (PET) by glass capillary viscometer*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, 2003
- [19] Santoro G, Gómez MA, Marco C, Ellis GA, *Macromol. Mater. Eng.* **295**, 652 (2010)