

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“EFEITO DA INSERÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ –
OPM SOBRE AS PROPRIEDADES DO PET RECICLADO”**

Patrícia Francatto*

Tese apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do título de DOUTORA EM CIÊNCIAS,
área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Emerson Rodrigues de Camargo
Co- Orientadora: Sandra Andrea Cruz**

*** bolsista CAPES**

**São Carlos-SP
2021**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Patricia Francatto, realizada em 26/04/2021.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo (UFSCar)

Prof. Dr. Alexandre Henrique Pinto (MC)

Prof. Dr. André Esteves Nogueira(UFOP)

Profa. Dra. Tatiane Moraes Arantes (UFG-Jataí)

Profa. Dra. Tatiana Martelli Mazzo (UNIFESP)

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil(CAPES) - Código de Financiamento 001.

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

*“Você não pode esperar construir um mundo melhor sem melhorar as pessoas.
Cada um de nós deve trabalhar para o nosso próprio aprimoramento.”*

Marie Curie

DEDICATÓRIA

Em primeiro lugar à Deus por tudo que tem feito em minha vida.

Aos meus pais, Eleni e Marcos, pois sem eles e seus esforços não teria chegado aqui. Foi graças a eles que pude fazer tudo.

A toda minha família, principalmente ao meu tio Ocimar que me incentivou e me ajudou em meus estudos. À minha avó Zulmira, já falecida, que sei que sempre esteve presente.

A todos os meus amigos, de Araras e de São Carlos, que têm estado comigo em todos os momentos e me apoiado mesmo à distância.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo, pela orientação, ensinamentos, por sua compreensão, paciência e por sempre estar ao meu lado. Principalmente pela amizade de todos esses anos.

Agradeço à Profa. Sandra Andrea Cruz pela co-orientação, pela amizade, por sua disponibilidade em todos os momentos, por todos seus ensinamentos e por todas as motivações.

Quero agradecer a todos meus amigos de grupo de pesquisa: Andressa, Fiama, Francisco (Chico), Igor, Luiz, Lucas, Renata, Sara e Tássia. Também agradeço à Lilian, que me ajudou muito durante minha iniciação científica.

Agradeço ao Luiz Fernando Gorup e ao Francisco Nunes de Souza Neto que me ajudaram muito na realização deste trabalho.

Agradeço a todos do LIEC, onde fiz muitas amizades durante esses anos. Também agradeço ao Prof. Elson Longo e ao Prof. Edson Roberto Leite por disponibilizarem o LIEC para realização deste trabalho.

Agradeço aos técnicos do LIEC: Sandra e Rorivaldo pela realização das medidas de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço a todos os amigos que fiz durante a graduação e pós-graduação.

Agradeço a CAPES pela bolsa concedida. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Agradeço também ao CNPq, FAPESP e ao CEPID/CDMF.

Agradeço ao Departamento de Química da UFSCar, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ).

E agradeço a todos que sempre torceram por mim e que de maneira direta ou indireta fizeram parte deste projeto.

Muito obrigada por tudo!

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Valores do expoente de Avrami.....	25
TABELA 4.1 - Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.	43
TABELA 4.2 - Marca e modelo dos equipamentos utilizados.....	44
TABELA 4.3 - Porcentagem mássica de nanopartículas inseridas na matriz polimérica de cada amostra de PET reciclado.	49
TABELA 4.4 - Nomes dados as diferentes composições dos nanocompósitos. Sendo OPM – TiO ₂ -OPM e COM – TiO ₂ comercial.....	49
TABELA 5.1- Frequências (cm ⁻¹) das bandas do espectro Raman do TiO ₂ e seus modos de vibração. ¹⁶	61
TABELA 5.2 - Concentração mínima inibitória (MIC 50%) (mg/mL) do óxido de titânio comercial e óxido de titânio reativo. O titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL.	70
TABELA 5.3 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO ₂ -OPM no primeiro e segundo aquecimentos.....	75
TABELA 5.4 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO ₂ comercial no primeiro e segundo aquecimentos.....	75
TABELA 5.5 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,60 OPM.	78
TABELA 5.6 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,60 COM.	79
TABELA 5.7 - Resultados referentes a viscosidade intrínseca, apresentando valores médios e desvio-padrão das amostras.....	81

TABELA 5. 8 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO ₂ -OPM no primeiro e segundo aquecimentos.	89
TABELA 5.9 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO ₂ comercial no primeiro e segundo aquecimentos.	89
TABELA 5.10 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,80 OPM.	91
TABELA 5. 11 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,80 COM.	92
TABELA 5.12 - Resultados referentes a viscosidade intrínseca, apresentando valores médios e desvio-padrão das amostras.	93

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Estruturas cristalinas do TiO ₂ . A - anatase; B - rutilo e C - bruquita.....	6
FIGURA 2.2 - Esquema Dióxido de Titânio: A – TiO ₂ comercial com coloração branca e B - Grupo peroxo formado na superfície das nanopartículas ²² com coloração amarela.....	7
FIGURA 2.3 - Estrutura do PET: A – Ácido tereftálico (segmento rígido); B – Etileno glicol (segmento flexível) e C – Unidade repetitiva do PET.	10
FIGURA 2.4 Reação de transesterificação do DMT com o EG.....	14
FIGURA 2.5 - Reação de esterificação direta do TPA com o EG.....	15
FIGURA 2. 6 - Policondensação do BHET para obtenção do PET.	16
FIGURA 2.7 – A: Mecanismo de progressão esferulito. ⁴⁶ B: Estrutura esferulítica semicristalina do PET. ⁴⁷	19
FIGURA 2.8 – Curva de DSC que mostra o pico de cristalização a frio do PET. Imagem editada. ⁵²	21
FIGURA 2.9 – Curva típica de Avrami para a cristalização a frio do PET.	24
FIGURA 2.10 – Curva típica de Ozawa para a cristalização não isotérmica do PET.....	28
FIGURA 2.11– Gráfico referentes ao censo realizado pela ABIPET em 2013.	31
FIGURA 2.12 - Gráfico referente ao censo mais recente realizado pela ABIPET em 2016.....	32
FIGURA 2.13 - Degradação termomecânica do PET. ⁷³	39

FIGURA 4. 1- Ilustração do processo de síntese do <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM.	46
FIGURA 4.2 - Ilustração do processo de síntese do <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM sem amônia.	47
FIGURA 4.3 – Esquema da dupla rosca (cedido pelo DEMA) utilizada na preparação dos nanocompósitos de PET reciclado.	50
FIGURA 4.4 – Esquema modificado ⁷⁴ para extrusora dupla rosca.	50
FIGURA 5.1- DSC dos pós precursores de <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM e <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM(sem amônia).....	56
FIGURA 5.2 - Análise termogravimétrica e derivada TGA do <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM e <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM sem amônia realizada em atmosfera de ar sintético.	58
FIGURA 5.3 - Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais <i>iso</i> - TiO ₂ -OPM e <i>iso</i> - TiO ₂ – OPM sem amônia.....	59
FIGURA 5.4 - Espectros Raman dos materiais <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM e <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM sem amônia. A: Anatase, B: Bruquita e R- Rutilo.	60
FIGURA 5.5 - Imagem de TEM do material <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM	62
FIGURA 5.6 - Imagem de TEM do material <i>iso</i> -TiO ₂ –OPM sem amônia.	62
FIGURA 5.7 - DSC do TiO ₂ comercial e dos pós precursores de <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM e <i>iso</i> -TiO ₂ -OPM(sem amônia).....	63
FIGURA 5.8 - Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais TiO ₂ -OPM e TiO ₂ comercial.	64
FIGURA 5.9 - Espectros Raman dos materiais TiO ₂ -comercial e TiO ₂ -OPM.	66
FIGURA 5.10 - Esquema da estrutura de bandas nos três diferentes tipos: condutor, semicondutor e isolante. ¹⁶	67

FIGURA 5.11 - Espectros de UV-Vis e <i>band gap</i> dos materiais TiO ₂ -OPM e comercial. Espectros UV-Vis dos três materiais (a), <i>band gap</i> do <i>com</i> -TiO ₂ (b), <i>band gap</i> do TiO ₂ -OPM (c).....	69
FIGURA 5.12 - Termogramas referentes ao 1º aquecimento.....	74
FIGURA 5.13 - Análise termogravimétrica e derivada TGA dos nanocompósitos de PET 0,60 modificados com TiO ₂ -OPM eTiO ₂ comercial realizada em atmosfera de ar sintético.	78
FIGURA 5.14 - Equação de Billmeyer, onde na viscosidade relativa, t é o tempo de fluxo médio da solução polimérica e t ₀ é o tempo médio de fluxo do solvente, ambos medidos em segundos.....	80
FIGURA 5.15 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para as amostras estudadas.....	83
FIGURA 5.16 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,60 TiO ₂ -OPM e PET 0,60 TiO ₂ comercial.	84
FIGURA 5.17 - Módulo de perda (G'') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,60 TiO ₂ -OPM e PET 0,60 TiO ₂ comercial.	85
FIGURA 5.18 – Imagens de MEV: PET 0,60; PET 0,60 OPM 0,5%; PET 0,60 OPM 1% e PET 0,60 OPM 3%.....	86
FIGURA 5.19 – Imagens de MEV: PET 0,60; PET 0,60 COM 0,5%; PET 0,60 COM 1% e PET 0,60 COM 3%.....	87
FIGURA 5.20 – Termogramas referentes ao 1º aquecimento.	88
FIGURA 5.21 - Análise termogravimétrica e derivada TGA dos nanocompósitos de PET 0,60 modificados com TiO ₂ -OPM eTiO ₂ comercial realizada em atmosfera de ar sintético.	91

FIGURA 5.22 – Curvas de viscosidade complexa sob cisalhamento em função da frequência em regime oscilatório.	94
FIGURA 5.23 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,80 TiO ₂ -OPM e PET 0,80 TiO ₂ comercial.	95
FIGURA 5.24 - Módulo de perda (G'') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,80 TiO ₂ -OPM e PET 0,80 TiO ₂ comercial.	96
FIGURA 5.25 – Imagens de MEV: PET 0,80; PET 0,80 OPM 0,5%; PET 0,80 OPM 1% e PET 0,80 OPM 3%.....	97
FIGURA 5.26 - Imagens de MEV: PET 0,80; PET 0,80 COM 0,5%; PET 0,80 COM 1% e PET 0,80 COM 3%.....	97

RESUMO

EFEITO DA INSERÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO_2 -OPM SOBRE AS PROPRIEDADES DO PET RECICLADO. O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um dos polímeros mais consumidos atualmente, principalmente no mercado de bebidas de rápido descarte, suas excelentes propriedades associadas ao seu baixo custo de produção, o tornam um dos polímeros mais consumidos no mundo. Mas infelizmente esse elevado consumo fez com que houvesse um aumento na quantidade de resíduo gerado por seu descarte irregular, por isso sua reciclagem se torna cada vez mais importante. Entretanto, o processamento do PET durante a reciclagem pode diminuir sua massa molar, prejudicando suas propriedades mecânicas e térmicas. Deste modo, este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da inserção de nanopartículas de TiO_2 sintetizadas pela rota dos complexos oxidantes de peróxido, que apresentam a superfície modificada com o grupo peróxido (TiO_2 -OPM) aumentando assim a reatividade das nanopartículas, na matriz polimérica do PET reciclado. Os materiais obtidos foram caracterizados por técnicas análises térmicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e a análise térmica (TG) e estruturalmente por difratometria de Raios X (DRX) e espectroscopia de espalhamento Raman. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) também foram utilizadas para verificar as morfologias destes materiais. Também foram realizadas medidas reológicas e medidas de viscosidade intrínseca. Os nanocompósitos de PET reciclado com a inserção das nanopartículas foram obtidos com sucesso pelo processo de extrusão. Os resultados das análises das amostras destes materiais mostraram que houve interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica do PET reciclado, e também apresentou influência em suas propriedades.

ABSTRACT

EFFECT OF INSERTING NANOPARTICLES OF TiO₂-OPM ON THE PROPERTIES OF RECYCLED PET. Poly (ethylene terephthalate) (PET) is one of the most consumed polymers today, mainly in the fast-disposable beverage market, its excellent properties associated with its low production cost, make it one of the most consumed polymers in the world. However, unfortunately, this high consumption has led to an increase for waste generated by its irregular disposal, which is why recycling becomes more and more important. However, the processing of PET during recycling can decrease its molar mass, impairing its mechanical and thermal properties. Thus, this work aims to evaluate the effect of the insertion of TiO₂ nanoparticles synthesized by the route of peroxide oxidizing complexes, which present the surface modified with the peroxide group (TiO₂-OPM) thus increasing the reactivity of the nanoparticles in the polymer matrix of recycled PET. The materials obtained were characterized by thermal analysis techniques such as differential scanning calorimetry (DSC) and thermal analysis (TG) and structurally by X-ray diffractometry (XRD) and Raman scattering spectroscopy. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) were also used to verify the morphologies of these materials. Rheological measurements and intrinsic viscosity measurements were also performed. The extrusion process successfully obtained the nanocomposites of recycled PET with the insertion of the nanoparticles. The results of the analysis of the samples of these materials showed that there was an interaction between the nanoparticles and the polymeric matrix of recycled PET, and had an influence on their properties.

Sumário

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Dióxido de Titânio (TiO ₂)	5
2.2 - Dióxido de Titânio Reativo (TiO ₂ -OPM).....	7
2.3 - Método dos Complexos Oxidantes De Peróxido (OPM).....	8
2.4 - Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)	10
2.5 - Síntese do PET.....	13
2.6 - Cristalização do PET	17
2.6.1 - Taxa de Crescimento Esferulitos	19
2.6.2 - Cristalização a Frio do Pet	20
2.6.3 - Cristalização Isotérmica – Teoria de Avrami	22
2.6.4 - Cristalização não Isotérmica – Teoria de Ozawa.....	27
2.7 - Processos de Reciclagem.....	29
2.7.1 - Reciclagem Química	30
2.7.2 - Reciclagem Mecânica	30
2.8 - Degradação do PET	36
2.8.1 - Hidrólise	37
2.8.2 - Degradação Térmica	37
2.8.3 - Degradação Termo – Oxidativa	38
2.8.4 - Degradação Termomecânica.....	38

2.9 - Inserção de Nanopartículas Inorgânicas à Matriz Polimérica do PET Reciclado.....	40
CAPÍTULO 3 - MOTIVAÇÃO DE PESQUISA.....	42
3.1 - Hipótese	42
3.2 - Objetivos.....	42
CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	43
4.1 - Reagentes E Equipamentos	43
4.2 - Síntese do TiO ₂ -OPM.....	44
4.2.1 - Síntese do TiO ₂ -OPM a Partir do Isopropóxido de Titânio (<i>ISO-TiO₂-OPM</i>).....	45
4.2.2 - Síntese do TiO ₂ -OPM a Partir do Isopropóxido De Titânio (<i>ISO-TiO₂-OPM Sem Amônia</i>)	46
4.3 - Obtenção dos Nanocompósitos de PET Reciclado por Meio de Extrusão.....	48
4.4 - Caracterizações dos Materiais	51
4.4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura.....	51
4.4.2 - Análise Termogravimétrica.....	51
4.4.3 - Difração de Raios X.....	51
4.4.4 - Espectroscopia de Espalhamento Raman.....	52
4.4.5 - Espectroscopia de Absorção Na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)	52
4.4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
4.4.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	53
4.4.8 - Viscosidade Intrínseca.....	53

4.4.9 - Reometria em Regime Oscilatório	54
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1 - Síntese do Titânio Reativo usando como Precursor o Isopropóxido de Titânio (<i>ISO</i> - TiO ₂ -OPM) e com a Retirada da Amônia do Processo de Síntese (<i>ISO</i> - TiO ₂ -OPM Sem Amônia)	55
5.2 - Dióxido de Titânio Comercial (TiO ₂ - Comercial)	62
5.3 - Síntese dos Nanocompósitos de PET Reciclado	70
5.3.1 - Nanocompósitos do PET 0,60	71
5.3.2 - Nanocompósitos do PET 0,80	87
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	98
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Com o desenvolvimento da indústria durante a Revolução Industrial entre os séculos XVIII e XIX, que foi intensificado na segunda metade do século passado, e com a adição dos avanços tecnológicos nos últimos anos, os processos industriais tornaram-se essenciais para o bem-estar das populações na sociedade atual. Entretanto, muitos destes processos de produção e consumo são insustentáveis e têm acarretado graves danos ao meio ambiente, por isso a busca por soluções que reduzam o consumo de energia e minimizem a geração de resíduos está se tornando cada vez mais importante. Alguns métodos de obtenção e descarte de materiais empregados por anos estão sendo modificados a partir de novos padrões de sustentabilidade, resultando em novas rotas de síntese e novos processos de reciclagem de menor impacto ambiental.^{1,2}

O poli(tereftalato de etileno) (PET) se tornou um dos polímeros mais consumidos do mundo graças às suas propriedades, como leveza, resistência mecânica e moldabilidade a baixa temperatura, e ao seu relativo baixo custo de produção.^{3,4} Porém, com o aumento no consumo do PET, houve um aumento na quantidade de resíduo gerado nas cidades, agravando a situação dos aterros sanitários. A maioria dos países encontram grandes desafios para controlar e organizar a geração e disposição dos resíduos sólidos urbanos (RSUs). Toneladas destes resíduos são gerados por ano pelas indústrias e também pela população.^{5,6} Em razão disso, a reciclagem se torna cada vez mais importante nos dias atuais.

O Brasil, segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), consumiu em 2015 aproximadamente 537 mil toneladas de PET virgem, tendo reciclado apenas 274 mil toneladas. Segundo dados do 10º Censo da ABIPET de 2015, cerca de 26 % do total de PET reciclado no Brasil foi empregado na indústria têxtil para a fabricação de fibras.

Entretanto, o reprocessamento do PET durante a reciclagem pode diminuir sua massa molar, prejudicando diversas propriedades, com evidência para as mecânicas e térmicas, bem como suas características de fluxo

As propriedades do PET reciclado podem ser melhoradas pela adição de nanopartículas inorgânicas, como por exemplo o dióxido de titânio reativo (TiO₂-OPM). Este ganho está associado a diversos aspectos, com destaque para a morfologia, dispersão e distribuição das nanopartículas na matriz polimérica.^{7,8,9,10}

A rota mais apropriada para a obtenção dos nanocompósitos poliméricos em escala industrial é por extrusão, mas apenas se as nanopartículas e a matriz polimérica forem compatíveis. No caso do TiO₂-OPM, obtidas por uma nova rota de síntese em meio aquoso conhecida como "*The Oxidant Peroxo Method*" (OPM)¹¹, os grupos peróxos formados na superfície da nanopartícula de TiO₂ criam uma situação favorável para a sua dispersão no PET. Além de melhorar as propriedades mecânicas do PET reciclado e bloquear a passagem de radiação UV, as nanopartículas de TiO₂-OPM também podem apresentar ação bactericida.¹²

Neste estudo, a síntese das nanopartículas de dióxido de titânio pela rota OPM com a superfície modificada pelos grupos peróxos foi otimizada retirando a amônia do processo de síntese, reduzindo etapas e encurtando o tempo de processamento. Estas nanopartículas foram utilizados na fabricação dos nanocompósitos de PET e TiO₂-OPM. A inserção destas nanopartículas na matriz polimérica do PET reciclado aumentou a viscosidade intrínseca dos materiais. Houve uma alteração nas propriedades reológicas do nanocompósito em relação ao polímero puro, como em sua viscosidade complexa, módulo de armazenamento e de perda, além disso os nanocompósitos apresentaram maiores porcentagens de cristalização sugerindo que as nanopartículas agem como eficientes agentes nucleantes.

Isto mostra que a nanopartículas de TiO_2 -OPM tem grande influência na fabricação destes nanocompósitos.

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os materiais nanométricos são uma importante área de pesquisa e aplicação tecnológica. Entre os óxidos de metal de transição, as nanopartículas de TiO_2 são um dos materiais mais usados na ciência e tecnologia modernas, sendo amplamente utilizadas comercialmente em cosméticos, pigmentos, catalisadores, protetores solares, células solares, divisores de água, também em plásticos, tintas, vernizes, papéis, medicamentos, pasta de dente, produtos alimentícios e indústrias. As aplicações mais importantes incluem purificação, desinfecção de águas residuais, revestimentos autolimpantes para edifícios em áreas urbanas e a produção de hidrogênio a partir da água.¹³ Muitas das suas propriedades dependem do processo de síntese realizado para sua obtenção, sendo estas condições também importantes para os processos nanotecnológicos.¹³

O polietileno tereftalato (PET) é considerado um dos polímeros mais importantes e versáteis existentes no mundo, isso porque suas propriedades físicas e químicas conferem a ele uma variedade de aplicações como: garrafas, fibras, filamentos, filmes, chapas, além de ser um material reciclável. As vantagens da reciclagem são enormes, como por exemplo, a redução do volume de resíduo em aterros sanitários, economia de petróleo e energia, geração de renda e empregos, redução nos preços de produtos com base em matéria prima reciclada, entre várias outras melhorias.

As partículas em nanoescala desempenham papel fundamental nas propriedades do nanocompósito, pois aumentam consideravelmente os pontos de contatos e permitem uma distribuição mais homogênea em relação às micropartículas. O objetivo deste estudo foi desenvolver nanocompósitos com nanopartículas de dióxido de titânio em matriz de PET reciclado e estudar os parâmetros que influenciam na incorporação destas nanopartículas nesta matriz polimérica. Diversos estudos indicam que a

adição de óxidos em polímeros, principalmente em sua forma nanoestruturada, representam ganho em propriedades mecânicas, elétricas, de barreira, neste compósito.

2.1 - Dióxido de Titânio (TiO₂)

O TiO₂ é um material que, além de apresentar uma vasta gama de aplicações industriais e tecnológicas, é facilmente sintetizado a um custo relativamente baixo quando comparado a outros materiais. Estas nanopartículas têm sido empregadas como fotocatalisadores heterogêneos para o tratamento de efluentes industriais e para a fotodegradação de compostos orgânicos complexos, como protetor solar, agente antimicrobiano e como pigmento em tintas convencionais ou autolimpantes¹³.

O TiO₂ aparece na natureza com diferentes estruturas, sendo as mais comuns a *anatase*, o *rutilo* e a *bruquita*. Apesar destas três fases ocorrerem naturalmente, a síntese da bruquita em laboratório é a mais difícil, enquanto que as fases anatase e rutilo são obtidas com mais facilidade. As estruturas anatase e rutilo estão organizadas como cadeias de octaedros de TiO₆ (Fig. 2.1) e se diferenciam pelas distorções nos octaedros^{14,16} e pelas de ligações Ti-O mais curtas na fase anatase. Já a bruquita possui uma estrutura cristalina ortorrômbica, que é composta de octaedros com um átomo de titânio no seu centro e átomos oxigênio nas suas extremidades. Os octaedros são distorcidos e os átomos de oxigênio aparecem em posições diferentes. Os comprimentos de ligação entre os átomos de titânio e oxigênio são todos diferentes.^{15,16}

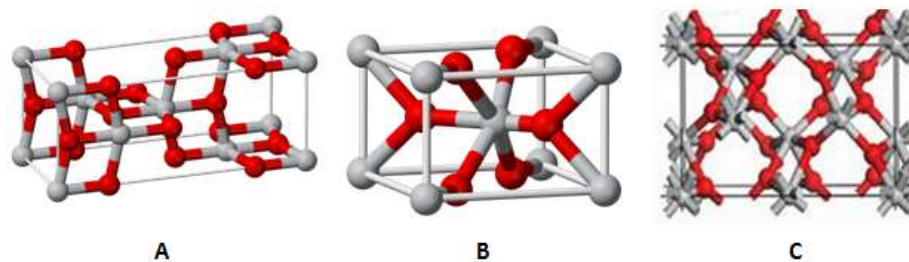


FIGURA 2.1 - Estruturas cristalinas do TiO₂. A - anatase; B - rutilo e C - bruquita.

As nanopartículas de TiO₂ podem ser sintetizadas por várias rotas de síntese. A escolha da melhor rota é determinante na definição das características morfológicas, estruturais e físico-químicas dos materiais nanométricos. Para a síntese do TiO₂ são empregados vários métodos. O método hidrotérmico consiste em reações em meio aquoso sob pressão em alta temperatura. Já o método solvotérmico é similar ao hidrotérmico, mas utiliza solventes orgânicos ao invés de água.¹⁷ Também, pode-se citar método sol-gel que consiste na formação de uma suspensão coloidal a partir de reações de hidrólise e condensação de alguns precursores.^{18,19} O método Pechini^{16,20} também pode ser utilizado para a síntese do dióxido de titânio e se baseia na formação de complexos de coordenação entre diversos cátions presentes em sais solúveis com um ácido carboxílico, como o ácido cítrico.^{16,21} Estes complexos de coordenação podem formar longas cadeias a partir de reação de poliesterificação com o etilenoglicol, resultando em uma resina transparente com viscosidade controlada. A idéia geral é a obtenção de uma distribuição aleatória de cátions ao longo da cadeia do poliéster, o qual é calcinado para a eliminação do material orgânico e formação da fase cristalina do óxido desejado.^{16,21}

2.2 - Dióxido de Titânio Reativo (TiO₂-OPM)

NOGUEIRA et al.²² desenvolveram um material baseado no dióxido de titânio, a partir da dissolução do titânio metálico em uma solução aquosa de peróxido de hidrogênio e amônia que, após formar um gel, resulta em um pó amarelo de nanopartículas de dióxido de titânio com a superfície modificada com grupos peróxido.¹⁶ Essas nanopartículas de TiO₂ foram chamadas de “titânio-reativo” (TiO₂-OPM) devido à presença de grupos peróxido em sua superfície, como pode ser visualizado na Fig. 2.2.

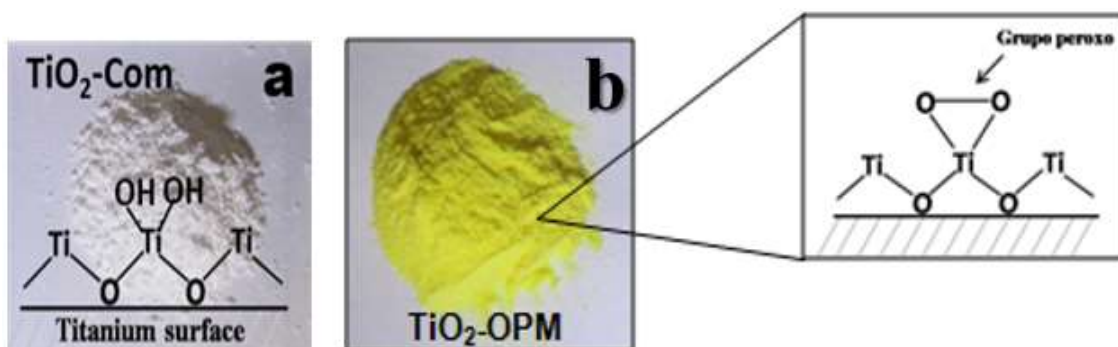


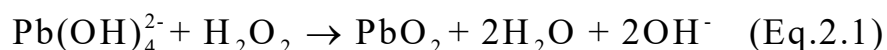
FIGURA 2.2 - Esquema Dióxido de Titânio: A – TiO₂ comercial com coloração branca e B - Grupo peróxido formado na superfície das nanopartículas²² com coloração amarela.

Estes grupos peróxido formados na superfície das nanopartículas de TiO₂-OPM conferem ao material uma elevada reatividade, permitindo o seu emprego como reagente precursor na síntese de diversos titanatos. Entretanto, um dos problemas encontrados durante o processo é o alto custo do titânio metálico como precursor e o tempo necessário para a sua dissolução. Desta forma, foi realizada a síntese do TiO₂-OPM a partir do isopropóxido de titânio, um reagente comercial mais barato que o titânio metálico e disponível comercialmente, o que também diminuiu o tempo do processo e produção.¹⁶ Neste estudo, também foi realizada outra modificação

nessa rota de síntese que foi a retirada da amônia do processo, já que a sua principal função era a dissolução do titânio metálico.

2.3 - Método dos Complexos Oxidantes De Peróxido (OPM)

O método dos complexos oxidantes de peróxido (OPM) foi desenvolvido originalmente para sintetizar compostos que contenham chumbo ou bismuto em sua composição.²³ Este método é um processo *botton up* por via úmida. Estudos recentes mostram que esta síntese resulta em pós altamente reativos, alto grau de pureza e controle estequiométrico. Esta rota é baseada na formação de PbO_2 a partir da reação de oxidação do Pb^{2+} em meio básico (Eq. 2.1) na presença de peróxido de hidrogênio.



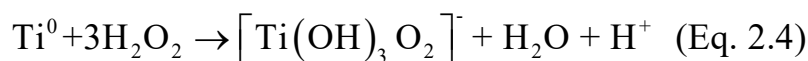
O método propõe substituir o H_2O_2 por um peroxo-hidróxido complexo ou um peroxo complexo com cátion M, como pode ser visto na (Eq. 2.2). Na reação, pode-se notar que o chumbo é oxidado para PbO_2 e o grupo peróxido ligado ao cátion M é reduzido, levando à formação de um precipitado amorfo com estequiometria controlada e livre de qualquer contaminação por carbono ou haletos.



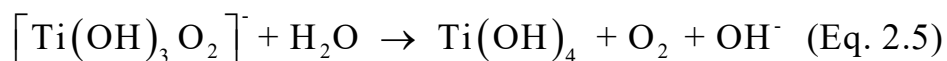
Para cristalizar o material é necessário a realização de um tratamento térmico (Eq. 2.3) que reduz o chumbo por meio da liberação de gás oxigênio.¹⁶



Porém, como em outros métodos por via úmida, a etapa crítica deste método é a obtenção do precursor amorfo, o qual após um tratamento térmico conveniente resulta nos pós cristalinos desejados. A rota OPM tem resultado em materiais com desempenho superiores aos obtidos por meio de métodos tradicionais de síntese. Quando o titânio é utilizado, pode-se obter os peroxo-complexos por meio da reação direta entre o titânio metálico e o peróxido de hidrogênio Eq. 2.4.²⁴



Porém, o peroxo-complexo de titânio formado é instável em temperatura ambiente^{25,26}, ocasionado a formação de um precipitado branco que corresponde ao hidróxido de titânio.



Para que não ocorra esta reação de hidrólise, é necessário utilizar algum excesso de peróxido de hidrogênio e manter o sistema em baixa temperatura. A rota OPM apresenta como principal vantagem a obtenção de pós cerâmicos nanométricos com partículas de elevada reatividade e com morfologia controlada, livres de qualquer tipo de contaminação. A ausência de qualquer subproduto tóxico, o uso exclusivo de água como solvente e as baixas temperaturas de calcinação para a cristalização dos materiais, tornam esta rota vantajosa para a síntese de pós cerâmicos com propriedades superiores comparadas as dos materiais obtidos por meio de outras rotas de sínteses tradicionalmente usadas.

2.4 - Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)

As primeiras amostras de PET obtidas em laboratório datam de 1941, quando uma pequena empresa de origem inglesa desenvolveu a produção de fibras. Após a Segunda Guerra Mundial, iniciaram-se na Europa e nos EUA os estudos sobre a resina poliéster. Nos anos 50, as pesquisas foram baseadas apenas no aspecto têxtil. Apenas no final da década de 60, e início dos anos 70, foram desenvolvidas aplicações de PET especificamente para embalagens na forma de filmes, chapas e garrafas.²⁷

O PET é um termoplástico pertencente à família dos poliésteres, obtido pela reação de policondensação no estado fundido em duas etapas a partir do ácido tereftálico e do etileno glicol, que apresenta uma unidade repetitiva composta de grupos aromáticos que formam o segmento rígido e grupos alifáticos que apresentam uma estrutura flexível, como pode ser visualizado na Fig. 2.3.

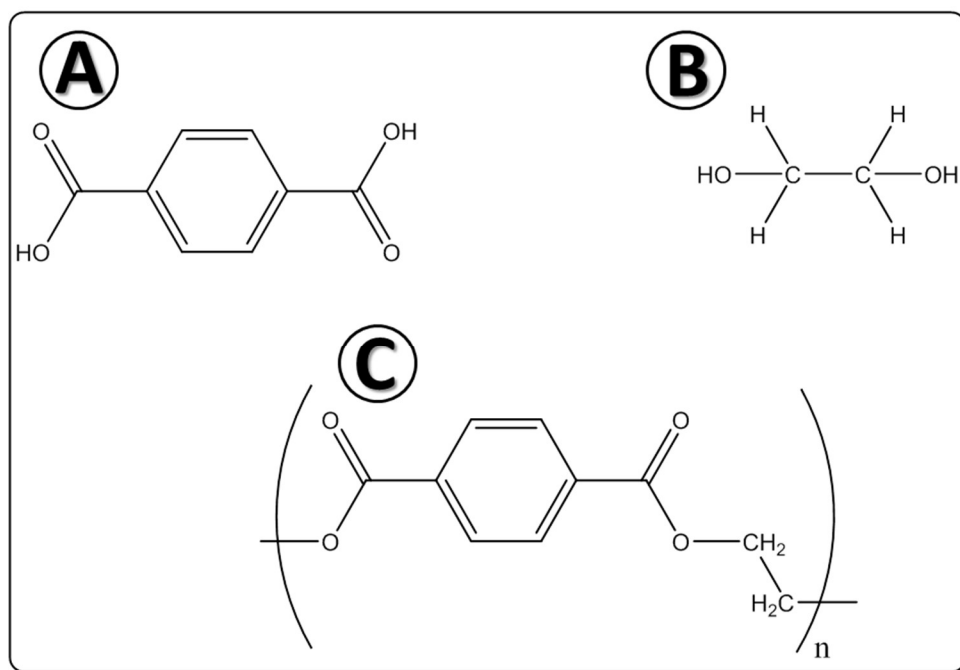


FIGURA 2.3 - Estrutura do PET: A – Ácido tereftálico (segmento rígido); B – Etileno glicol (segmento flexível) e C – Unidade repetitiva do PET.

Ainda que a polaridade e a regularidade presente na molécula do PET favoreçam a sua estrutura cristalina, os grupos aromáticos presentes são volumosos e possuem baixa mobilidade, tornando lento o processo de cristalização. Em outras palavras, apesar do PET ser um polímero inerentemente cristalizável, ele possui baixa velocidade de cristalização. Assim, podem ser obtidos produtos amorfos ou semicristalinos durante o processamento de acordo com as condições de resfriamento a partir do estado fundido. Os produtos amorfos são obtidos quando o PET é resfriado rapidamente. Isto é comum em processos industriais, como na fabricação de formas injetadas utilizadas na confecção de produto soprados, em chapas ou filmes extrudados. Nos casos de injeção-sopro e em termoformagem, o produto amorfo obtido é submetido a um processo de aquecimento para adquirir maleabilidade, permitindo a conformação do produto final. Esse fenômeno ocorre a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea (T_g) quando as moléculas do polímero atingem mobilidade o suficiente para se rearranjarem em uma estrutura cristalina.²⁸

O PET é um poliéster termoplástico que tem como características leveza, boa resistência térmica e química, bom desempenho mecânico, propriedades de barreira e transparência, aliados a um custo relativamente baixo de produção. Desta forma, apresenta as características ideais para a fabricação de embalagens em diversos setores como refrigerantes, águas, sucos, óleos comestíveis, medicamentos, produtos de higiene e limpeza, entre outros. Também pode ser utilizado na forma de fibras para tecidos.²⁹

Por ser um polímero termoplástico, o PET pode passar por vários processos de produção podendo ser reprocessado passando por vários ciclos de transformação. Todas essas características o tornam um dos polímeros mais consumidos no mundo. Em razão, disso há um aumento na

geração de resíduo devido à grande quantidade gerada e ao seu descarte irregular.

Deste modo, a reciclagem do PET se torna cada vez mais necessária, entretanto durante o processo de reciclagem sua massa molar pode diminuir prejudicando suas propriedades mecânicas e térmicas. Por exemplo, as resinas do PET usadas na fabricação de garrafas para refrigerantes apresentam viscosidade intrínseca entre 0,78 e 0,84 dL/g. O processo de reciclagem do PET diminui esta viscosidade para valores próximos à 0,60 ou 0,65 dL/g devido à quebra das cadeias. Esta baixa viscosidade é adequada para a confecção de fibras, o que explica o elevado consumo de PET reciclado pelo mercado têxtil.

Em razão disto, e ao problema de acúmulo de produtos descartados no ambiente, existe uma busca constante de melhorias tecnológicas com a finalidade de aumentar a sua aplicabilidade do PET reciclado. Muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas considerando aspectos do PET, por exemplo, a cinética de cristalização do PET comercial, processos de degradação, influência do tratamento térmico na morfologia, propriedades de transporte, propriedades mecânicas e propriedades de barreira.²⁹⁻³⁴

Neste estudo foi avaliada a adição de nanopartículas inorgânicas de TiO₂ comercial e de TiO₂-OPM à matriz polimérica do PET reciclado.³⁵⁻
³⁷ Devido às pressões econômicas e à necessidade de avanços tecnológicos, atualmente muita atenção tem sido dada ao desenvolvimento do PET reciclado com propriedades inovadoras e melhoradas. Esse processo é bastante atrativo pela possibilidade de obter materiais de alto desempenho por meios economicamente viáveis.

2.5 - Síntese do PET

Os processos utilizados para a síntese do PET são normalmente divididos em pré-polimerização, policondensação e polimerização no estado sólido. O importante nestas etapas é controlar de forma adequada as principais variáveis durante o processo de produção do PET, como o perfil dinâmico de temperaturas e o tipo e concentração do catalisador utilizado. O controle adequado é de extrema importância para determinar a estrutura do polímero e, por consequência, suas propriedades e aplicações finais. Um dos pontos mais importante é a minimização da ocorrência de reações laterais, que podem comprometer a estrutura molecular e suas propriedades finais.³⁸

A etapa de pré-polimerização consiste na produção do bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET), que é o monômero precursor do PET. Normalmente são duas rotas principais nesta etapa: a esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG) e a transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG).

A transesterificação foi por muito tempo a principal rota para se obter o BHET, devido à maior facilidade de obtenção do DMT no grau de pureza adequado. Nesta etapa as reações são realizadas na presença de um catalisador em uma faixa de temperatura crescente que varia de 170 a 210 °C, com o metanol sendo removido continuamente. Ao final da reação obtém-se oligômeros com grau de polimerização, que é o número de unidades estruturais repetidas, ou seja, o número de mers que podem se verificar na estrutura de uma macromolécula, entre 25 e 30.³⁹ Os catalisadores mais comumente utilizados são os acetatos de manganês ou de zinco.⁴⁰ O mecanismo de reação pode ser observado a seguir na Fig. 2.4.

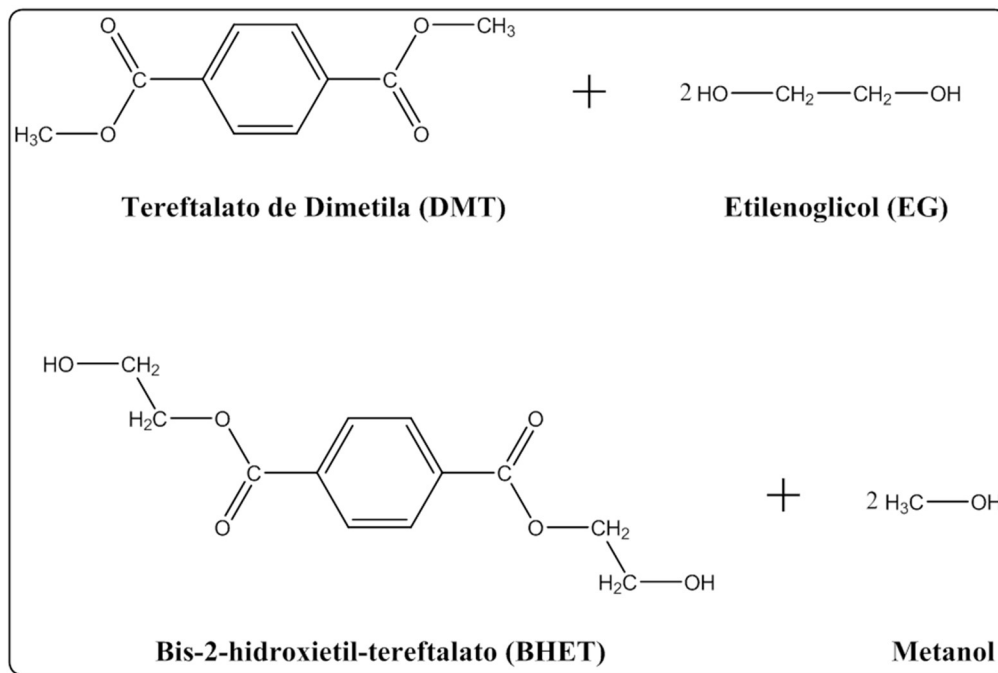


FIGURA 2.4 Reação de transesterificação do DMT com o EG.

Atualmente, a rota de esterificação direta vem se tornando mais atrativa, em função dos processos mais adequados de purificação do monômero TPA, tornando o processo com o DMT ultrapassado.⁴¹ Na esterificação direta, ocorre a reação entre o ácido tereftálico e o etileno glicol (Fig. 2.5) sem a necessidade de catalisadores, com uma faixa de temperatura em torno de 240 a 260°C. Devido à dificuldade na solubilização do TPA em EG, é preciso trabalhar com excesso de EG e em temperaturas mais elevadas do que as aplicadas na rota de transesterificação.^{39,41}

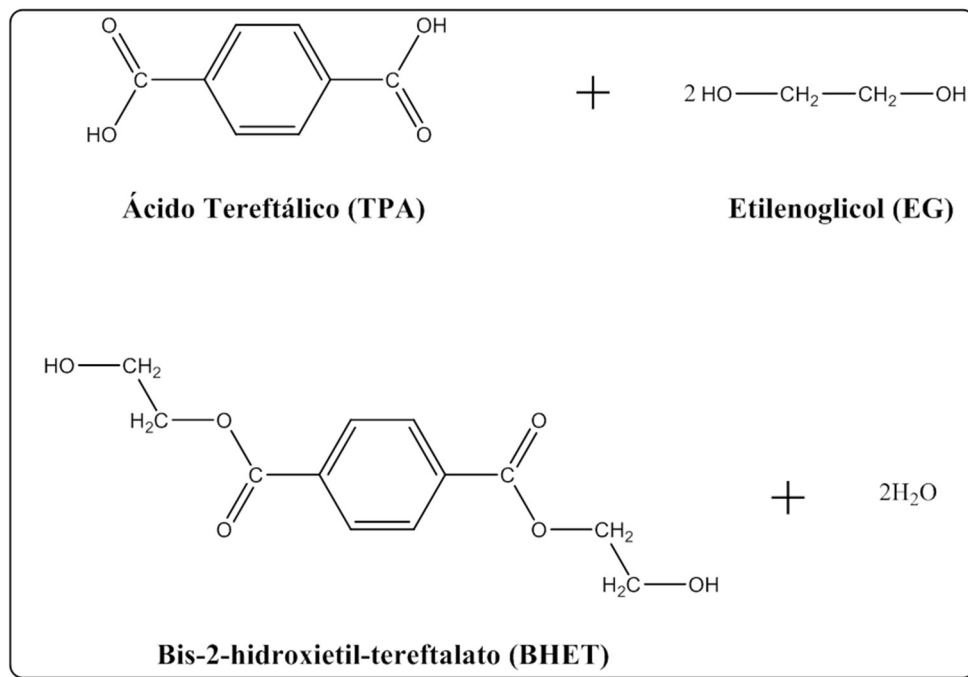


FIGURA 2.5 - Reação de esterificação direta do TPA com o EG.

A policondensação (Fig. 2.6) é onde realmente o PET é produzido. Esta etapa acontece a partir dos oligômeros obtidos anteriormente. A reação progride em temperaturas que chegam à 280°C. O EG é removido continuamente sob vácuo, que varia de 66 a 133 Pa de acordo com o andamento da reação. Dessa maneira, fica mais fácil a remoção do EG, ao mesmo tempo em que se evita a remoção de oligômeros de menor massa molar.^{39,41,42} Geralmente, o catalisador utilizado neste estágio é um composto à base de óxido de antimônio, que apresenta maior estabilidade química na presença de estabilizantes à base de fósforo e evitam o aparecimento de cor no produto final.⁴¹

O catalisador utilizado no processo pode provocar reações de degradação que modificam a cor da resina na segunda etapa do processo e durante o processamento. Portanto, antes de iniciar a segunda etapa, é comum adicionar estabilizadores à base de fósforo para complexar e inativar

o catalisador usado na primeira etapa, minimizando dessa forma esses problemas.^{38,40}

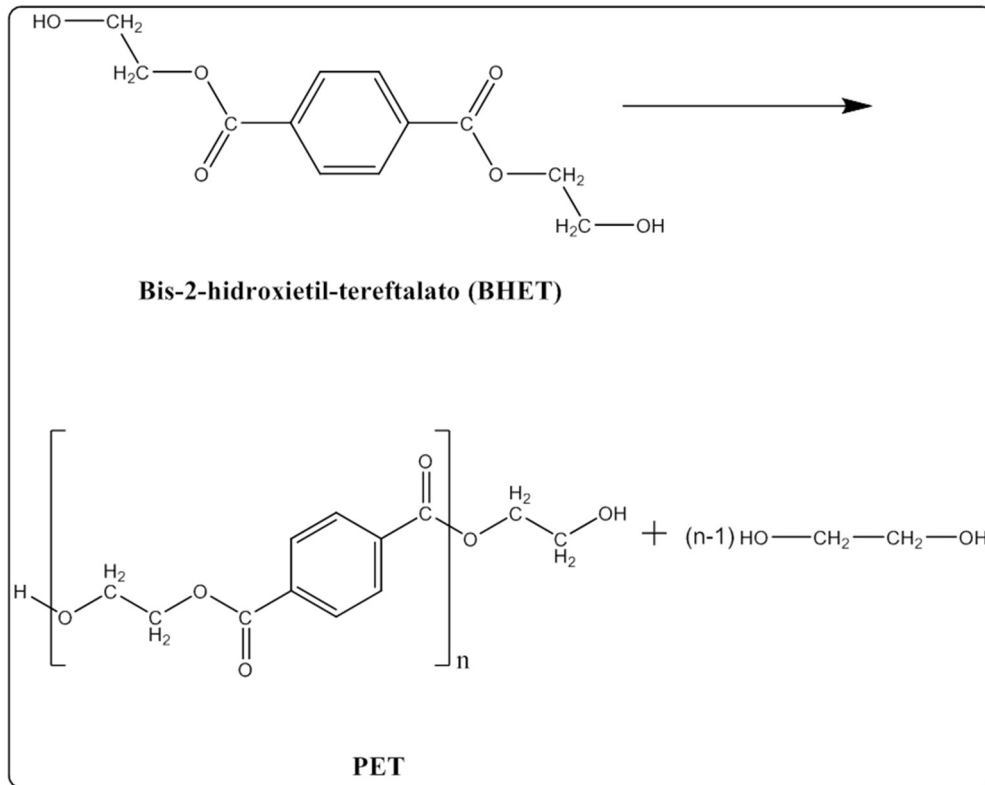


FIGURA 2. 6 - Policondensação do BHET para obtenção do PET.

O aumento da massa molar do PET pode ser conseguido pela etapa denominada de polimerização no estado sólido (SSP). Em função disso, o polímero obtido na etapa de policondensação é submetido a um processo adicional de policondensação no estado sólido. Esta reação ocorre a uma temperatura superior à temperatura de transição vítrea e menor que a temperatura de fusão entre 10 e 30 h. Desta forma, as partículas mantêm a individualidade no estado sólido. A reação é realizada sob vácuo ou com uma atmosfera inerte, para remover os voláteis resultantes da polimerização e deslocar o equilíbrio da reação para a formação de produtos. O material é mantido sob constante agitação.^{39,41}

2.6 - Cristalização do PET

O PET é um polímero semicristalino formado por regiões cristalinas e amorfas (Fig 2.7). As características dos seus cristalitos, como a sua forma, tamanho, orientação e fração volumétrica variam durante o processamento.

A formação dos cristais no PET ocorre quando o polímero, no estado amorfo, é aquecido a uma temperatura superior à sua temperatura de transição vítrea (T_g) e quando estando em seu estado fundido, é lentamente resfriado abaixo de seu ponto de fusão (T_m). Enquanto progride a cristalização, cristais fibrilares ou lamelares são formados com tamanhos e arranjos que dependem das condições da cristalização.⁴³ Estruturas do tipo feixe originais podem se transformar em esferulitos.

Esferulitos são estruturas cristalinas que apresentam forma esferoidal. Na verdade, eles são esféricos somente no início do processo de cristalização, pois durante a cristalização, eles encontram-se uns com os outros assumindo diferentes formas nas interfaces.⁴³ Os esferulitos são obtidos sob condições de processamento em praticamente todas as classes de polímeros cristalizáveis. As suas características, como textura e tamanho, afetam significativamente as propriedades mecânicas dos polímeros.

Os esferulitos são formados por lamelas cristalinas que crescem radialmente de um núcleo comum em três dimensões e são conectadas entre si através de segmentos moleculares amorfos. Ele é composto de camadas sobrepostas destas lamelas em planos paralelos a direção radial (Fig. 2.7). O esferulito começa a se formar como uma fibra, que cresce formando um embrião na forma de feixe. Em seguida, evolui para a forma de uma esfera. Onde há colisão entre diferentes esferulitos, eles se tornam um poliedro.

Uma progressão típica do desenvolvimento de um esferulito pode ser visto na Fig. 2.7

Para que ocorra a formação dos esferulitos no PET, vai depender em primeiro lugar do modo que ocorreu a sua nucleação. Portanto, a formação da estrutura esferulítica vai ocorrer em três estágios: a nucleação, o crescimento ou cristalização primária e, por fim, a cristalização secundária.

O estágio de nucleação designa um processo pelo qual uma nova fase se inicia dentro de uma outra já existente. Os núcleos, como unidades estruturais da nova fase, já podem estar presentes no início da transformação, atuando como centro de crescimento. Este processo é chamado de nucleação heterogênea, que nada mais é do que a transformação que ocorre sobre sítios favoráveis. Partículas sólidas, impurezas, iniciadores ou agentes nucleantes, ou até mesmo regiões altamente ordenadas das cadeias poliméricas, podem servir como núcleos para o crescimento de um esferulito.⁴⁴ Uma outra forma a é a nucleação homogênea que ocorre quando os núcleos cristalinos se formam por agregação espontânea de cadeias do polímero.⁴⁵

O crescimento ou cristalização primária ocorre quando há o crescimento do núcleo em todas as direções. O crescimento segue a uma taxa acelerada até atingir um equilíbrio no qual o crescimento é retardado quando os núcleos encontram regiões já cristalizadas.

No caso da cristalização secundária, ela ocorre a taxas mais lentas e por um período finito de tempo. Este comportamento é devido à interferência entre os cristais, para posteriormente ocorrer a reorganização de macromoléculas nas regiões intra ou inter-esferulíticas.

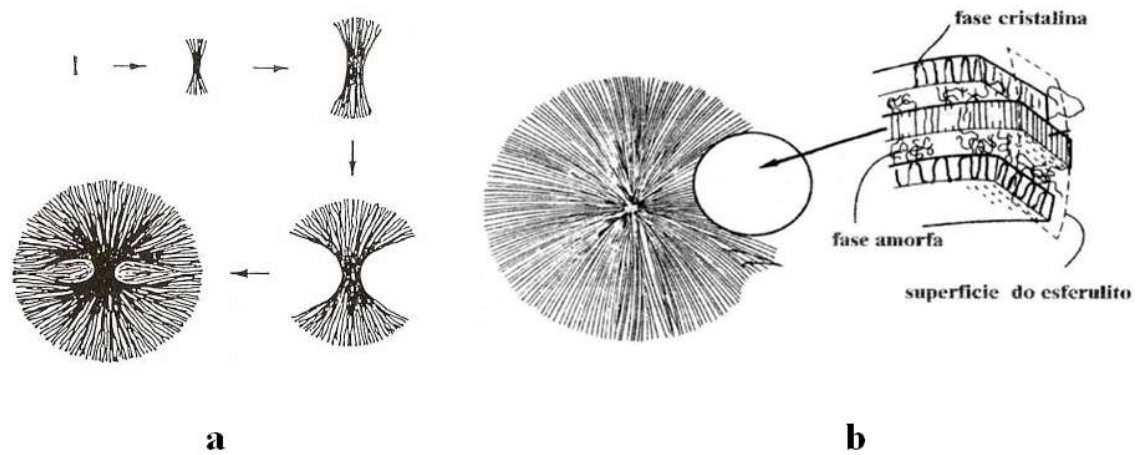


FIGURA 2.7 – A: Mecanismo de progressão esferulito.⁴⁶ B: Estrutura esferulítica semicristalina do PET.⁴⁷

2.6.1 -Taxa de Crescimento Esferulitos

A taxa de crescimento linear (G) de um cristal é a taxa de avanço macroscópico da frente do cristal em uma direção. No geral, as taxas de crescimento linear dos esferulitos são calculadas em condições isotérmicas e dependem do monitoramento do crescimento dos raios dos esferulitos (r) como uma função do tempo (t). Essa relação pode ser determinada, porque a uma temperatura fixa, a curva que caracteriza (r) em função do tempo (t) é linear e sua inclinação dá o valor de (G) como pode ser visto na Eq. 2.6.

$$G = \frac{dr}{dt} \quad (\text{Eq. 2.6})$$

O controle do tamanho dos esferulitos está relacionado ao controle da taxa de nucleação. Quando a taxa de crescimento dos esferulitos ocorre de maneira rápida e a nucleação de maneira lenta, são formados poucos esferulitos com tamanhos grandes. Por outro lado, quando a nucleação é rápida, os esferulitos serão menores.

Os domínios esferulíticos estão na faixa de 5-100 μm , dependendo da competição entre as taxas de nucleação primária e o

crescimento radial, tornando-se menores em baixas temperaturas de cristalização.⁴⁸

Todos os polímeros podem ser submetidos a diferentes cinéticas de cristalização, gerando diferentes propriedades mecânicas. A história de processamento do polímero também é de extrema importância, ou seja, quantas vezes ele foi reprocessado, quais foram as condições de processamento, quais temperaturas foram utilizadas durante o processo, etc.

2.6.2 -Cristalização a Frio do Pet

O cristalito começa a crescer quando as cadeias da fase amorfa do PET tiverem mobilidade suficiente para se organizarem, o que ocorre em temperaturas acima da de transição vítrea (T_g). Esta temperatura de crescimento dos cristalitos é encontrada abaixo da temperatura de fusão (T_m) e acima da T_g . Este processo ocorre mais facilmente quanto menor for o tamanho da cadeia polimérica. Este fenômeno é chamado de cristalização à frio. Ele resulta em estruturas esferulíticas normais e é típico em polímeros como PET, PEN, PPS.^{49,50,51}

A cristalização a frio surge da fraca mobilidade de núcleos benzênicos com carbonos sp^2 . O pico de cristalização exotérmico, entre a T_g e a T_m do polímero que é observado durante o aquecimento do PET no calorímetro exploratório diferencial (DSC) é atribuído ao ordenamento parcial das regiões amorfas e é denominado pico de cristalização a frio (Fig. 2.8).

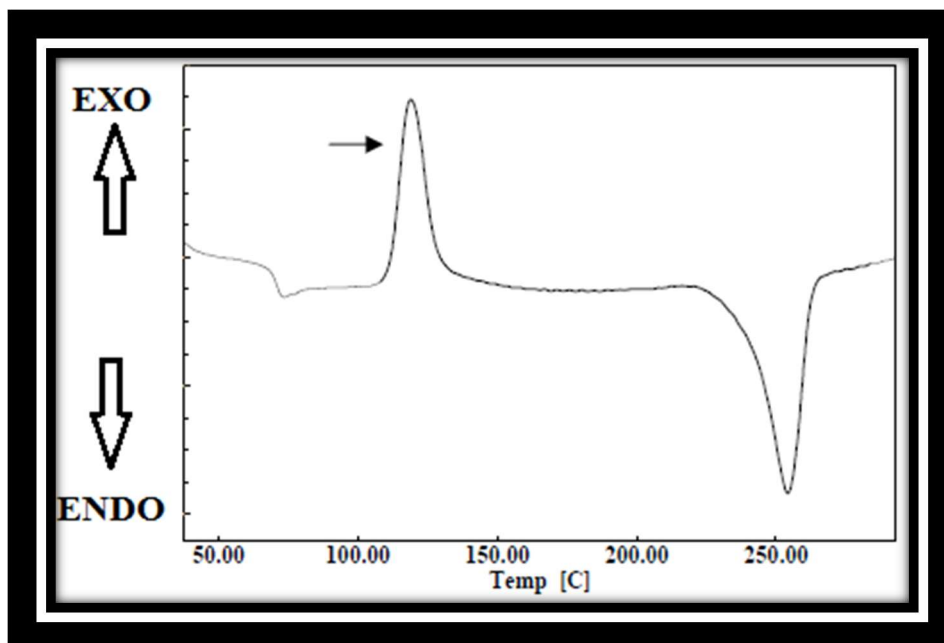


FIGURA 2.8 – Curva de DSC que mostra o pico de cristalização a frio do PET. Imagem editada.⁵²

Como a cristalização a frio ocorre em um estado de baixa mobilidade, isto resulta em uma estrutura imperfeita que pode ser modificada quando o polímero é submetido a uma temperatura que seja superior à sua T_g mas inferior à T_m . O polímero, quando é rapidamente resfriado e logo depois cristalizado a frio, tem seu grau de cristalinidade bastante elevado. Esta cristalização é recomendada quando se almeja um material com alta resistência mecânica.⁵³

O PET forma estruturas morfológicas lamelares ramificadas que apresentaram pequenas dimensões laterais quando cristalizadas em temperaturas entre 100 e 150 °C.⁵⁴ Estas estruturas lamelares ramificadas também ocorrem quanto cristalizado em 200 °C, porém com o desenvolvimento de um feixe de lamelas com orientação radial. Já em temperaturas mais altas, entre 215 e 245 °C, ocorrem típicas estruturas lamelares.⁵⁴

Quando o PET passa por algum tratamento térmico, como no caso do recozimento que ocorre em temperaturas próximas a sua T_g antes do processo de cristalização não-isotérmico a frio, há uma diminuição na temperatura de cristalização (T_c), o que sugere que o tratamento térmico do polímero favorece a sua cristalização.³¹ A presença de cargas inorgânicas, normalmente promove tanto um deslocamento do pico de cristalização para temperaturas mais baixas quanto um aumento do seu grau de cristalinidade, devido a um aumento na taxa de nucleação do PET durante seu processo de cristalização.^{55,56,57}

2.6.3 - Cristalização Isotérmica – Teoria de Avrami

A cristalização isotérmica consiste no desenvolvimento de uma fase cristalina no interior do polímero vítreo/fundido em temperatura constante. A temperatura durante o processo de cristalização irá exercer grande influência na taxa de cristalização, como também nos parâmetros cinéticos e nas propriedades dos materiais poliméricos.^{50,58,59} O estudo da cinética de cristalização possui grande importância prática, isso porque as propriedades finais dos materiais poliméricos semicristalinos dependem do grau de cristalinidade e os tratamentos da cinética de cristalização são utilizados para explicar o mecanismo de nucleação e de crescimento dos cristais poliméricos.

A cinética de cristalização sob condições isotérmicas para materiais poliméricos pode ser analisada por meio da teoria de Avrami^{60,61,62}, que considera uma nucleação aleatória, taxa de crescimento constante e taxa de nucleação constante. Inicialmente, Avrami desenvolveu esta teoria para moléculas pequenas, porém, polímeros com alta massa molar se cristalizam

seguindo um mecanismo análogo, por meio da formação de núcleos cristalinos no interior da fase amorfa.

A formação do núcleo é descrito pela taxa de nucleação (N), que corresponde ao número de núcleos que são formados por unidade de tempo e de volume amorfo do material. Já o desenvolvimento do núcleo é descrito pela taxa de crescimento (G), que se refere ao acréscimo das dimensões do núcleo em cada direção por unidade de tempo.

No processo de cristalização, os núcleos podem surgir de maneira instantânea no início do processo e o seu número se manter constante, o que é chamada de nucleação instantânea. Contudo, também podem surgir de maneira progressiva durante o processo. Neste caso, o processo é chamado de nucleação esporádica.

Avrami desenvolveu sua teoria considerando uma taxa de nucleação constante durante todo o processo, entretanto, esta aproximação não corresponde à realidade à medida em que a transformação avança e que ocorre a interação entre os núcleos em crescimento. Ele também considerou, para a etapa de crescimento, que os núcleos podem se desenvolver em uma ou mais dimensões e que a taxa de crescimento é constante durante todo o processo. Porém, essa consideração presume que não há contato entre os núcleos em crescimento, quando na verdade o crescimento cristalino é retardado à medida que os núcleos se deparam com regiões já cristalizadas e chega ao fim quando toda a sua massa disponível se transformou⁶³.

A teoria de Avrami também considera que o local de formação dos núcleos é aleatório, a densidade da fase cristalina é a mesma para todas as estruturas em crescimento e que não irá ocorrer o rearranjo cristalino após a cristalização. A seguir é apresentada a equação de Avrami (Eq. 2.7),

$$(1-X_t) = \exp(-kt^n) \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Na Eq. 2.7 observa-se a variação da cristalinidade com o tempo, onde X_t é a fração de material cristalizado no tempo t ; k é a constante de velocidade em função das velocidades de nucleação e de crescimento cristalino e n é o expoente de Avrami, que descreve as informações qualitativas sobre a natureza dos processos de nucleação e crescimento cristalino. A equação de Avrami pode ser linearizada e reescrita como mostrado na equação abaixo (Eq. 2.8):

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log K + n \log t \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Os parâmetros de Avrami (n e k) podem ser obtidos por meio da inclinação da reta, a partir do gráfico de $\log[-\ln(1-X_t)]$ em função do $\log t$, onde o valor de n corresponde ao coeficiente angular da reta e k corresponde ao coeficiente linear. Como é mostrado em um gráfico típico na Figura 2.9.

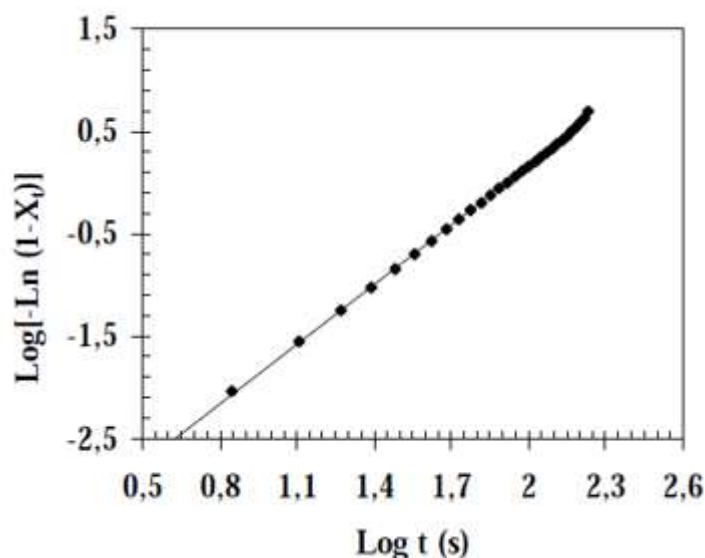


FIGURA 2.9 – Curva típica de Avrami para a cristalização a frio do PET.

A equação de Avrami foi desenvolvida para cristalinicos esféricos, em forma de disco e como bastão, representando crescimento tri, bi e unidimensional, respectivamente. Na Tabela 2.1 estão apresentados os valores de n associados às suas morfologias.

TABELA 2.1 - Valores do expoente de Avrami.

Geometria de Crescimento	Nucleação Instantânea	Nucleação Homogênea	Nucleação Heterogênea
Esferulito	3	4	4>n>3
Disco	2	3	3>n>2
Bastão	1	2	2>n>1

Apesar da teoria de Avrami ter limitações, já que as suas aproximações são raramente satisfeitas simultaneamente ou com o sistema apresentando um processo de cristalização secundário e modos de nucleações diferentes, ela ainda continua a oferecer informações muito úteis sobre a cinética de cristalização dos materiais poliméricos.⁶⁴

Assim, tem-se que a fração de massa cristalizada ou a cristalinidade relativa X_t num certo tempo t em relação à massa total cristalizada, pode ser obtida pela razão da integral das áreas parciais dos picos exotérmicos e da integral da sua área total. Onde a variação de entalpia (H) durante um determinado intervalo de tempo (t) em relação a variação total de entalpia representa a cristalinidade relativa do polímero, como pode ser observado na Eq. 2.9.

$$X_t = \frac{\int_0^t \frac{dH}{dt} dt}{\int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt} \quad (\text{Eq. 2.9})$$

Já a constante de velocidade k é sensível à temperatura de cristalização. Quanto menor a temperatura maior será a constante de velocidade durante o processo de cristalização. Pode-se obter uma relação entre k e n , como mostrado na Eq. 2.10 a seguir, onde $t_{0,5}$ corresponde ao tempo necessário para que metade do material seja cristalizado:

$$K = \frac{1}{t_{0,5}^n} \quad (\text{Eq. 2.10})$$

O tempo necessário para que aconteça toda a cristalização em determinadas temperaturas, ou seja, uma cristalização isotérmica, pode ser muito longo. Em razão disto, é comum definir uma taxa de cristalização a uma dada temperatura como o inverso do tempo necessário que se leva para atingir a metade da transformação do material em tempos longos. Então, tem-se que $t_{0,5}$ é determinado da seguinte maneira (Eq. 2.11):

$$t_{0,5} = \left(\frac{\ln 2}{K} \right)^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq. 2.11})$$

Deste modo é possível calcular a taxa de cristalização em $t_{0,5}$ (Eq. 2.12):

$$C_{0,5} = \left(t_{0,5} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. 2.12})$$

Para que se complete a metade do processo de cristalização o tempo (t_0) está em função de uma competição que ocorre entre o processo de nucleação e a mobilidade molecular. O primeiro é o processo dominante em temperaturas mais altas e o segundo em temperaturas mais baixas.⁶⁵

2.6.4 -Cristalização não Isotérmica – Teoria de Ozawa

A taxa de cristalização não isotérmica varia com a temperatura, e a forma característica da curva é consequência do crescimento que diminui aumentando-se a viscosidade em temperaturas próximas a T_g , e diminuindo as forças termodinâmicas quando chega perto da T_m .⁶⁶ A taxa de aquecimento/resfriamento apresenta uma grande influência na taxa de cristalização. O estudo da cristalização não isotérmica em um ambiente em contínua mudança da temperatura com o tempo é de grande importância, isso porque os processos industriais geralmente ocorrem sob condições não isotérmicas.

A teoria de Ozawa, que foi desenvolvida em 1971, é uma das mais utilizadas para o estudo da cristalização não isotérmica. Esta teoria é uma extensão da teoria de Avrami aplicada em condições não isotérmicas, considerando o efeito da taxa de resfriamento na cristalização. O recurso mais interessante deste método é a possibilidade de comparação dos resultados de cristalização durante o resfriamento com os resultados obtidos da equação de Avrami sob condições isotérmicas.

O modelo de Ozawa requer que a cristalização ocorra a uma taxa constante de variação de temperatura com o tempo, ou seja $(dT/dt) = \text{constante}$, e que os núcleos tenham crescimento como esferulitos.⁶⁷ Ozawa assume que a cristalização sob condições não isotérmicas é regida pelos mesmos mecanismos considerados por Avrami. A equação de Ozawa pode ser observada (Eq. 2.13) a seguir:

$$1-X_t = \exp \left(\frac{-k(T)}{\phi^m} \right) \quad (\text{Eq. 2.13})$$

Onde a fração cristalina X_t é descrita como uma função da taxa de resfriamento, ϕ . $K(T)$ é um parâmetro que é função da velocidade de cristalização no resfriamento a uma dada temperatura T e m é o expoente de Ozawa (que é similar ao expoente de Avrami).

Da mesma forma da equação de Avrami, quando aplicado um duplo logaritmo na equação de Ozawa passa a ser observada de acordo com a (Eq. 2.14):

$$\ln[-\ln(1-X(t))] = \ln K(T) + m \ln \frac{1}{\phi} \quad (\text{Eq. 2.14})$$

Quando é traçado um gráfico, de $\ln[-\ln(1-X_t)]$ versus $\ln 1/\phi$ (Fig. 2.10), em temperaturas constantes e for traçada uma reta, tem-se que m corresponde ao seu coeficiente angular e K ao coeficiente linear.

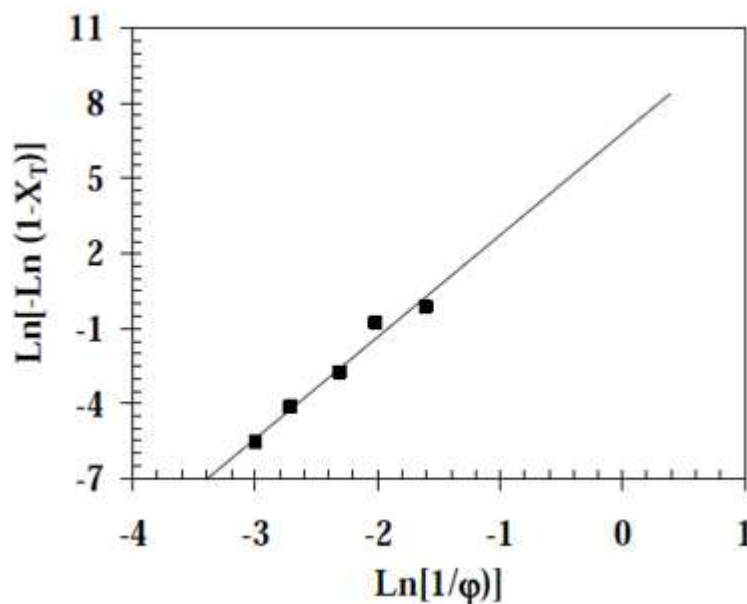


FIGURA 2.10 – Curva típica de Ozawa para a cristalização não isotérmica do PET.

A taxa de cristalização não isotérmica depende da taxa de aquecimento/resfriamento. Assumindo que esta taxa constante é possível obter a constante de velocidade cristalização final⁵⁰, observada na Eq. 2.15:

$$\log K' = \frac{\log K}{\varphi} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Como a teoria de Avrami, o modelo de Ozawa também apresenta limitações. Neste caso, as limitações estão relacionadas com a determinação da morfologia. Como esta teoria se baseia em medidas realizadas em diferentes taxas de aquecimento/resfriamento é difícil determinar a morfologia, em razão desta variar em função deste parâmetro.

2.7 - Processos de Reciclagem

O PET é um polímero semicristalino que apresenta excelentes propriedades que associados ao seu baixo custo de produção o tornou um dos polímeros mais consumidos no mundo. Mas infelizmente, o elevado consumo de PET fez com que houvesse também um aumento na produção de resíduo proveniente, principalmente, do descarte de garrafas. Além do descarte irregular, o aumento no resíduo sólido urbano, fez com que houvesse a necessidade de reduzir os espaços ocupados nos aterros sanitários. Em razão disso, a reciclagem do PET se torna cada vez mais importante, não só para redução do impacto ambiental mas também porque o PET pode ser utilizado com matéria-prima em diversos setores.

Por ser um polímero termoplástico, o PET pode passar várias vezes por processos de reciclagem, porém ele pode sofrer degradação resultando, normalmente na cisão das cadeias do polímero. Isto faz com que aconteça uma modificação em suas propriedades originais. Mesmo assim e graças a todas as suas características o PET ocupa uma posição de destaque

no mercado de resinas recicladas, gerando uma economia de petróleo, empregos e a viabilização de pequenas empresas de reciclagem. Os processos de reciclagem do PET pós-consumo são divididos em dois grandes grupos, que são: a reciclagem química e a reciclagem mecânica.⁶⁸

2.7.1 -Reciclagem Química

A decomposição química está sendo cada vez mais utilizada como processo de reciclagem. Ela produz várias espécies monoméricas e polióis. Os produtos obtidos desta decomposição podem ser reutilizados na polimerização do próprio PET. Os catalizadores usados para reações de hidrólise podem ser ácidos ou bases. No caso de um catalisador ácido, ele promove uma reação de hidrólise entre 60 e 100 °C em um intervalo de 10 a 30 minutos.⁶⁹

Um dos processos mais comuns utilizados para a reciclagem dos resíduos industriais de PET utiliza o hidróxido de sódio como catalisador em solução aquosa, e etileno glicol, a uma temperatura na faixa de 90 a 150°C, em pressão atmosférica, desta maneira decompõe o polímero em um sal dissódico que é transformado posteriormente em ácido tereftálico.

2.7.2 -Reciclagem Mecânica

A reciclagem mecânica é a mais utilizada para a reciclagem do PET. Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o Brasil tem a sua reciclagem quase que realizada em totalidade de forma mecânica. O PET é o segundo material mais reciclado no país, só perde para o alumínio. O PET chegou no Brasil em 1988 para ser utilizado na fabricação de embalagens para garrafas. O país é considerado o terceiro maior consumidor neste segmento.

Um censo realizado pela ABIPET em 2013 mostra a evolução da reciclagem do PET no Brasil, como mostrado na Fig. 2.11. Percebe-se que a reciclagem deu salto muito grande desde de 1994 até 2012 superando números de países como os Estados Unidos e também a média da Europa. O que demonstra que existe uma demanda muito forte pelo PET reciclado.

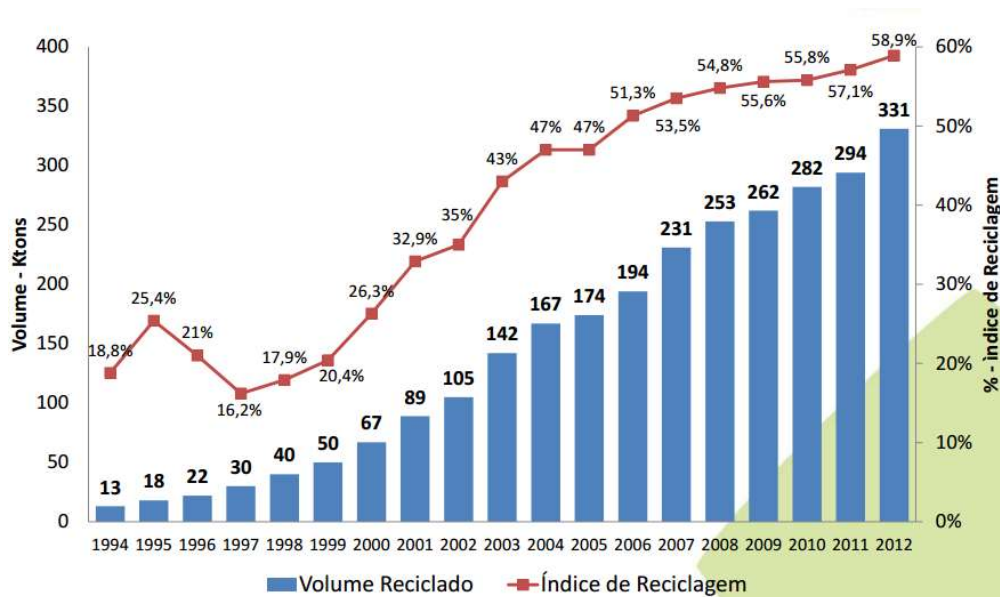


FIGURA 2.11– Gráfico referentes ao censo realizado pela ABIPET em 2013.

No Brasil, o PET reciclado tem a maior variedade de aplicações do mundo sendo utilizado como matéria-prima em diversos setores como: o setor têxtil que é o principal consumidor deste produto reciclado, o setor químico, automobilístico, de transporte, entre outros. Porém, analisando o censo mais recente realizado pela ABIPET em 2016 mostrado na Fig. 2.12, nota-se uma queda nos números de reciclagem em 2014 e 2015. Segundo a própria ABIPET, isso se deve a baixa atividade econômica neste período ocasionando em uma queda na demanda. Já que setores importantes que utilizam o PET reciclado como matéria-prima vem apresentando uma queda

em suas atividades. Mas, apesar disto, os números apresentados na reciclagem do PET continuam muito significativos.



FIGURA 2.12 - Gráfico referente ao censo mais recente realizado pela ABIPET em 2016.

A reciclagem do PET passa por três etapas básicas: recuperação que se inicia no momento do descarte e termina com a confecção do fardo; revalorização que tem início na compra do fardo e vai até o final da produção da matéria-prima; e a transformação, no final do processo completo de reciclagem.

2.7.2.1 - Etapa de Recuperação

Esta etapa, da reciclagem mecânica do PET pós-consumo, inicia-se no momento da coleta das garrafas descartadas pela sociedade. Aqui no Brasil, a grande maioria das embalagens de PET produzidas é efetivamente reciclada. Essa reciclagem acontece graças a sistemas de

coletas alternativas, realizadas por meio de empresas dedicadas a essa tarefa, como a realizada por catadores e suas cooperativas. Mesmo assim, parte dessas embalagens ainda acaba sendo enviadas aos lixões, sistema mais comum no Brasil para disposição dos Resíduos Sólidos Urbanos.

Após o descarte desses resíduos, é realizada a coleta seletiva ou a coleta dirigida. Alguns municípios possuem sistemas de coleta seletiva para os resíduos sólidos urbanos. Isto significa que o cidadão deve ser orientado a separar seu lixo, acondicionando em recipientes diferentes – em dias diferentes também - o lixo orgânico dos recicláveis - o papel, o vidro, a lata, os plásticos e o PET. Esse material já separado pode então ser vendido, obtendo recursos que financiam todo o processo. A alternativa para a coleta em municípios que não disponham da Coleta Seletiva é a denominada Coleta Dirigida, que nada mais é do que a conscientização da população local para a separação de determinados materiais recicláveis, onde a própria população leva esses resíduos a pontos de coleta ou aguardando a data fixada para a coleta domiciliar.

Logo após o processo de coleta, esses resíduos passam por um processo de triagem. Primeiro todos os produtos que chegam aos pontos de coleta são separados por material, como por exemplo: metais, plásticos, vidros etc. Dentro desses grupos há nova separação entre as variedades de cada material. Entre os plásticos, são separados PET, polietileno, polipropileno e todos os outros. No caso do PET, as embalagens pós-consumo serão separadas entre si, sempre que possível e conforme os volumes coletados. As garrafas são separadas por cor; por conteúdo (refrigerante, óleo, água, entre outros, e por origem (coleta seletiva ou dirigida, lixões). Por fim, este material passa por um processo de prensagem, onde as embalagens selecionadas pós-consumo, deverão ser prensadas e amarradas, para diminuir seu volume e facilitar o transporte. Há muitos

modelos de prensa que podem ser utilizadas para a prensagem deste material. O seu porte e sistema de acionamento dependerão da quantidade, da intensidade do uso e dos recursos financeiros disponíveis. As embalagens prensadas são, então, amarradas com cintas de PET reciclado, cordas ou cordões. O fardo ideal tem que conter somente PET; as garrafas devem ser de uma única cor; as garrafas de óleo, maioneses e outros conteúdos oleosos estiverem separadas das demais; a embalagem deve vir da coleta seletiva; o fardo tiver a maior densidade possível (fardos densos contém uma maior quantidade de garrafas no mesmo espaço volumétrico); o fardo for fechado com ráfia e amarrado com fitas de arquear plásticas (o PET reciclado também é utilizado na produção deste tipo de produto).

2.7.2.2 - Etapa de Revalorização

Esta etapa começa quando os fardos de PET são comprados pelas empresas de reciclagem, onde passam por um processo de lavagem e moagem, produzindo a matéria-prima reciclada. Estes fardos entram na plataforma onde serão desfeitos. Após este procedimento as garrafas são colocadas na esteira de alimentação da peneira rotativa. Na peneira é feita a primeira etapa de lavagem das garrafas, onde são retirados os contaminantes maiores (pedras, tampas soltas) que podem estar aderidos às garrafas. Posteriormente, elas passam por uma esteira de seleção, onde é monitorada a presença de outros materiais como por exemplo o PP, PE, inclusive os metais que são detectados pelo detector adequado. Um tanque de decantação abastecido com água limpa recebe esse material, onde o PET mais denso desce para o fundo do tanque, separando o PE e PP que flutuam na superfície. Depois disto, as garrafas caem na esteira de alimentação do moinho. O material que foi moído é retirado e parte da água suja é separada do processo. O material moído irá passar pelos tanques de separação, onde é feita a

separação dos rótulos e tampas. Após os tanques, este material é introduzido em outro moinho até obter a granulometria adequada. Por fim, o material é transportado até o lavador, onde é feito o enxágue, saindo diretamente para o secador. O material seco é ensacado e está pronta a matéria-prima de PET reciclado.

2.7.2.3 - Etapa de Transformação

Conforme a aplicação, a transformação do PET reciclado pode acontecer de algumas maneiras diferentes. São inúmeros produtos que fazem parte do dia-a-dia. As diversas aplicações do PET passam pelo setor têxtil, onde a indústria têxtil é a maior usuária de PET reciclado. A partir de um processo de extrusão, fibras de poliéster são produzidas diretamente das garrafas recicladas. Estas fibras apresentam inúmeras aplicações, desde roupas até mantas geotêxteis, que ficam invisíveis sob o solo, mas que cumprem funções importantes. Um dos usos mais difundidos é o de revestimentos automotivos: 100% dos carros nacionais usam carpetes de PET reciclado.

Aplicações tradicionais, fazem parte do cotidiano de milhares de pessoas que usam esses produtos, que podem encontrados praticamente em qualquer lugar. Como por exemplo, na fabricação de cordas e vassouras, que também são produzidas por extrusão. O PET reciclado também pode ser utilizado na fabricação de chapas, que como exemplo desta aplicação tem-se o box de banheiro, cartões bancário, cartões de visita, entre outros impressos. Estas chapas também são obtidas por meio da extrusão.

Outras aplicações são a obtenção de filmes utilizados na fabricação de embalagens termoformadas que são utilizadas para diversos segmentos de mercado como, bandejas e blisteres para todo tipo de produto,

berço para embalagens de produtos eletrônicos, caixas de ovos, de sapatos, brinquedos, entre outros.

O PET reciclado também pode ser utilizado como matéria prima para fabricação de novas garrafas e frascos, é possível produzir embalagens para todo tipo de produto, inclusive alimentícios, desde que a produção do material siga as exigências da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA). As pré-formas são produzidas em injetoras tradicionais, as garrafas, em sopradoras.

Estas são apenas algumas aplicações para o PET reciclado. Vários setores da economia utilizam produtos que são derivados da matéria-prima do PET reciclado. Por isso, a reciclagem se torna cada vez mais importante e necessária. Porém, quando o PET passa pelo processo de reciclagem ele sofre degradação.

2.8 - Degradação do PET

A degradação se define como o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, e a formação de outras, isto acarreta em uma mudança da estrutura química do polímero e a redução da sua massa molar.⁷⁰ Os mecanismos e a cinética de degradação do PET são fortemente afetados pela presença e pelo tipo de comonomero. 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, ou ainda a uma combinação destas.⁷¹ A interação do polímero com esses componentes gera mecanismos

diferentes de degradação, que implicam em mudanças das propriedades físico-químicas deste.

2.8.1 -Hidrólise

O PET é um polímero linear e higroscópico que exige uma secagem rigorosa. A polimerização se desenvolve por esterificação e a depolimerização ocorre por hidrólise. A presença de água em temperaturas menores à 180 °C é bem tolerada pela resina do PET, entretanto, acima desta temperatura ou em seu estado fundido, que ocorre entre 250 – 280 °C, as moléculas de água promovem intenso ataque às ligações de éster, formando moléculas de baixa massa molar, como o ácido carboxílico, e outros grupos funcionais. Esses ácidos posteriormente catalisam novas reações de hidrólise, tornando o processo de degradação autocatalizado.⁶⁹ O recomendado é que a umidade presente na amostra não seja superior a 0,005%, para que a reação de hidrólise não promova reduções elevadas na massa molar do polímero.

Os catalisadores da hidrólise podem ser básicos ou ácidos. Produtos químicos como ácidos fortes, soda cáustica e detergentes são os principais agentes que promovem esta indesejável reação, e não devem estar presentes no polímero nas temperaturas de extrusão. Adesivos sintéticos que possuem radical vinil ou aldeído e o PVC também devem ser removidos, para se evitar a hidrólise.

2.8.2 -Degradação Térmica

No caso da degradação térmica do PET, se a sua cadeia principal tiver alguma ligação química, que apresenta energia de ligação mais baixa que a da ligação simples C-C, que tem valor de 83 kcal/mol, esta pode ser

desestabilizada termicamente e ser atacada por uma molécula de baixa massa molar. Este ataque geralmente gera a cisão da cadeia principal neste ponto. A cadeia polimérica como um todo, pode ter esses ataques distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória.⁷⁰ O simples aquecimento do PET, na ausência de umidade, pode ter como consequência a formação de ácido carboxílico e etanol.

Outro subproduto da degradação do PET é o acetaldeído, que é formado quando a resina é submetida a altas temperaturas, utilizadas na extrusão, durante a reciclagem e transformação do polímero.⁶⁹

2.8.3 - Degradação Termo – Oxidativa

Este tipo de degradação ocorre na presença de calor e oxigênio, onde há a formação de grupos cromóforos que são responsáveis por mudanças de cor do polímero. Quando o PET é reprocessado ocorre uma mudança na sua coloração tornando-o amarelo intenso e marrom, conforme o tempo que ele foi aquecido. A degradação termo-oxidativa é um fenômeno indesejável e deve ser evitada principalmente, quando boas propriedades ópticas são necessárias, como é o caso de embalagens transparentes.

2.8.4 - Degradação Termomecânica

A degradação termomecânica ocorre durante o processamento do PET, quando o polímero sob aquecimento é submetido ao cisalhamento. Neste tipo de reação de degradação do PET, as reações de cisão β ocasionam a formação de grupos terminais vinílicos e carboxílicos (Fig. 2.13). Como a temperatura utilizada no processamento geralmente é superior à temperatura

de fusão do PET ($\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$), as degradações térmicas podem ocorrer pela eliminação dos grupos terminais hidroxílicos e vinílicos.

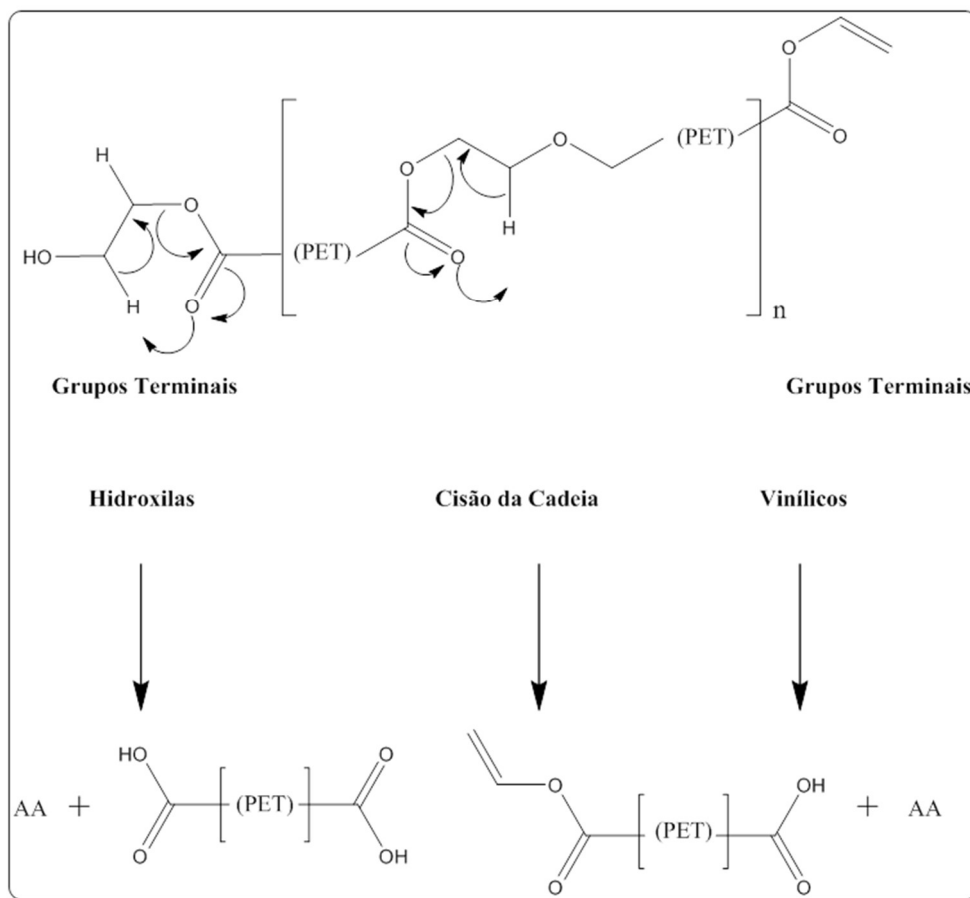


FIGURA 2.13 - Degradação termomecânica do PET.⁷³

A degradação do PET sob atmosfera inerte e sob altas temperaturas entre $270 - 370\text{ }^{\circ}\text{C}$ mostra que a perda dos grupos finais hidroxílicos e vinílicos é atribuído à formação de compostos de baixa massa molar, como o acetaldeído.^{72,73} São três rotas distintas conhecidas para a formação do acetaldeído que são, a partir de grupos hidroxila terminais, de grupos vinílicos terminais e de reações de quebra da cadeia principal, gerando acetaldeído *via* formação de novos grupos vinílicos terminais.⁷² A quantidade de acetaldeído gerado a uma temperatura de $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ diminui em função do tempo. Isto acontece devido ao fato das duas fontes que geram o acetaldeído diminuírem com o tempo, levando à cisão da cadeia principal e

não gerando diretamente acetaldeído. Em seguida, tem-se a formação dos monômeros e oligômeros como produtos de degradação não-voláteis, aumentando assim a concentração de grupos terminais ácidos, que podem catalisar o processo de degradação química.

A medida de viscosidade intrínseca é a mais utilizada para estudar o comportamento da massa molar do PET quando ele passa por estes processos de degradação.⁷² Alguns estudos realizados sobre a reciclagem mecânica por meio de extrusão mostraram que há um limite no número de ciclos de reprocessamento nos quais as propriedades do PET são mantidas.^{72,74} Estes estudos mostraram que após três ciclos de processamento ocorrerá uma grande variação em suas propriedades mecânicas tornando o material duro porém, quebradiço. Isto faz com que haja a impossibilidade da sua utilização para as mesmas aplicações da resina de PET virgem, onde a viscosidade intrínseca sofre uma redução de 23%, variando de 0,80 a 0,60 dL/g.⁷²

2.9 - Inserção de Nanopartículas Inorgânicas à Matriz Polimérica do PET Reciclado

Quando o PET passa pelo processo de reciclagem, ele é degradado por meio da quebra nas cadeias do polímero. Isto faz com que suas propriedades físico-químicas sejam modificadas. Porém a reciclagem é muito necessária para reduzir a quantidade de resíduos plásticos descartados no meio ambiente, tendo como necessidade encontrar alternativas a reciclagem do PET pós-consumo à fim de reduzir estas modificações em suas propriedades ou até mesmo melhorá-las.

Em razão disto, vários estudos estão sendo realizados sobre a inserção de nanopartículas inorgânicas à matriz polimérica do PET e do PET

reciclado, ^{75,76,77} como por exemplo as nanopartículas de dióxido de titânio (TiO_2).^{78,79,80,81,82,83} A adição dessa nanopartículas na matriz polimérica do PET reciclado pode exercer influência sobre a sua cinética de cristalização. Elas agem como eficientes agentes nucleantes facilitando o seu processo de cristalização, gerando maiores velocidades de nucleação. O que torna a reciclagem do PET ainda mais interessante.

CAPÍTULO 3 - MOTIVAÇÃO DE PESQUISA

Como foi observado nos estudos citados, sobre a inserção de nanopartículas inorgânicas ao PET reciclado para melhorar suas propriedades, incluindo o TiO_2 comercial. E como as nanopartículas do TiO_2 -OPM, que apresentam alta reatividade¹⁶ em relação ao comercial, quando inseridas à matriz polimérica do PET reciclado podem ainda ser mais eficientes.

3.1 - Hipótese

A hipótese deste trabalho é que, a inserção das nanopartículas de TiO_2 -OPM à matriz polimérica do PET reciclado pode aperfeiçoar mais suas propriedades, como as mecânicas, químicas e térmicas de trabalho, em relação à inserção das nanopartículas de TiO_2 comercial. Espera-se que a modificação com OPM contribua para uma melhor dispersão e compatibilidade entre os componentes, reduzindo a lixiviação, além de propiciar um incremento na ação fotoprotetora e em uma possível atividade bactericida, além de conferir uma maior interação entre as nanopartículas e a cadeia polimérica do polímero.

3.2 - Objetivos

O objetivo deste estudo foi avaliar a síntese de nanopartículas TiO_2 pela rota OPM a partir do isopropóxido de titânio, avaliar as suas propriedades físico-químicas, e empregá-las na obtenção de nanocompósitos de PET reciclado e compreender o efeito desta inserção nas propriedades destes. A fim de desenvolver um novo material funcional.

CAPÍTULO 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras de dióxido de titânio com a superfície modificada com grupos peroxo, sintetizadas pela rota OPM, o TiO₂ comercial e os nanocompósitos foram caracterizados por diversas técnicas, como análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, difração de raios X, FT-Raman, microscópica eletrônica de varredura e transmissão, viscosidade intrínseca e análises reológicas, e posteriormente empregadas para a obtenção de sete composições de nanocompósito de PET reciclado. E outras sete composições foram obtidas pela inserção do TiO₂ comercial a fim de comparar o efeito sob as propriedades do PET reciclado de ambas as nanopartículas.

4.1 - Reagentes E Equipamentos

Os reagentes utilizados estão listados na Tabela 4.1 e os equipamentos utilizados para as caracterizações estão na Tabela 4.2.

TABELA 4.1 - Fórmula química, fabricante e grau de pureza dos reagentes utilizados.

Reagente	Fórmula Química	Fabricante e Grau de Pureza
Dióxido de titânio comercial	TiO ₂	Sigma-Aldrich 97%
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	Synth 29%, P.A
Peróxido de hidrogênio	H ₂ O ₂	Synth 35%, P.A
Isopropóxido de titânio	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Sigma-Aldrich 97%
PET reciclado com viscosidade intrínseca de 0,60	PET 0,60	Cedido pela Global PET São Carlos
PET reciclado com viscosidade intrínseca de 0,80	PET 0,80	Cedido pela Global PET São Carlos

TABELA 4.2 - Marca e modelo dos equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Analisador Termogravimétrico	NETSCH	TG 209 F1
Calorímetro Diferencial de Varredura	NETSCH	DSC 204
Controlador de Temperatura	IKA	ETS-D5
Difratômetro de Raios-x	Shimadzu	XRD 6000
Espectrômetro de FT-Raman	Bruker	RFS100/S
Microscópio Eletrônico de Transmissão em Alta Resolução	FEI TECNAI	F20
Microscópio Eletrônico de Varredura	Philips	XL30 Series
Placa com Controle de Temperatura	IKA	C-MAG HS7
Reômetro de Placas Paralelas	Anton Paar	AR-G2, TA Instruments®
Viscosímetro de rolamento de esfera	Anton Paar	O Lovis 2000 M/ME
Extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante	B&P Process and System	M19

4.2 - Síntese do TiO₂-OPM

A síntese do dióxido de titânio reativo (TiO₂-OPM) foi realizada utilizando a rota OPM, no caso empregando o mesmo princípio da hidrólise do peroxo-complexo por meio da formação de água pela oxidação do peróxido de hidrogênio. Porém, ao invés de ocorrer uma reação de oxirredução com a oxidação do H₂O₂, esta oxidação se deu pelo aquecimento da solução de peroxo-complexo de titânio que levou à decomposição do excesso

de peróxido de hidrogênio, conseqüentemente formando oxigênio e água. Isto provocou a hidrólise do peroxo-complexo e a posterior formação do precipitado.

4.2.1 - Síntese do TiO₂-OPM a Partir do Isopropóxido de Titânio (*ISO*-TiO₂-OPM)

O TiO₂-OPM foi sintetizado a partir do peroxo-complexo de titânio utilizando o isopropóxido de titânio como precursor. Foram utilizados 5 mL de isopropóxido de titânio em um béquer com capacidade de 3 L e, em seguida, adicionados 80 mL de H₂O₂ e 20 mL de NH₄OH, seguindo a proporção de 3:2 H₂O₂/NH₃.^{16,84} Foi utilizado excesso de peróxido de hidrogênio para evitar a formação do hidróxido de titânio. Houve a formação imediata do peroxo-complexo de titânio ([Ti(OH)₃O₂]⁻), que apresentou uma coloração amarela. Esta solução foi aquecida a 80 °C sob agitação constante até a formação de um gel de coloração amarela mais intensa. Este gel foi deixado em repouso por 24 h para decantação e posteriormente foi seco em estufa a 80 °C. Após a completa secagem, o pó obtido foi macerado em almofariz e pistilo de ágata e por fim peneirado em uma peneira de abertura de 160 mesh. O material obtido foi denominado de *iso*-TiO₂-OPM. A Fig.4.1 ilustra de o processo utilizado na preparação do titânio reativo (*iso*-TiO₂-OPM).

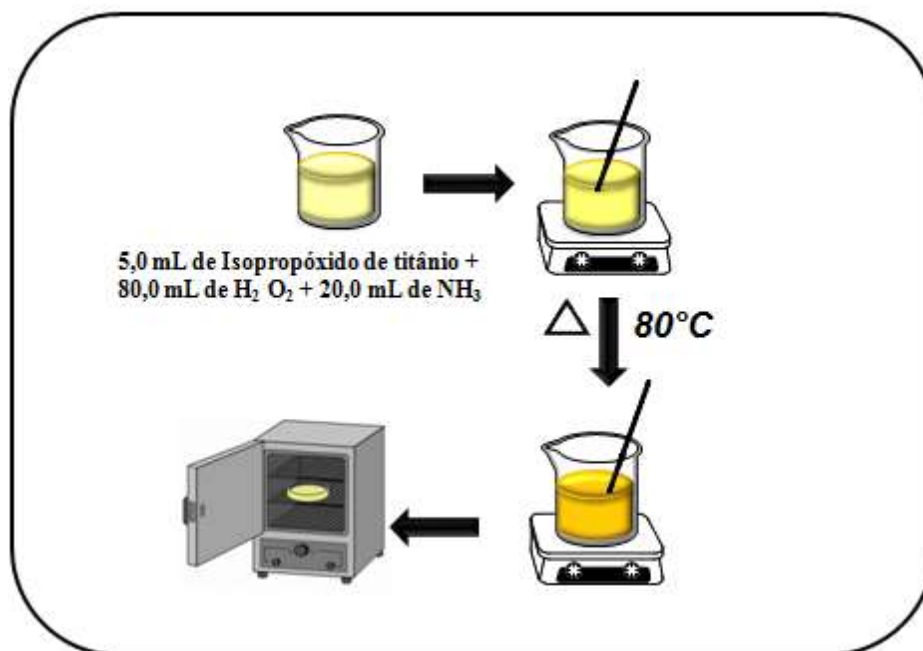


FIGURA 4. 1- Ilustração do processo de síntese do *iso*-TiO₂-OPM.

4.2.2 -Síntese do TiO₂-OPM a Partir do Isopropóxido De Titânio (*ISO*-TiO₂-OPM Sem Amônia)

Uma modificação na síntese do *iso*-TiO₂-OPM foi necessária em razão da amônia presente no processo de síntese degradar a amostra do PET reciclado. Isto foi observado pelo forte odor de amônia emanado e o material se mostrar quebradiço. Em função disto, houve a necessidade da retirada do hidróxido de amônio do processo de síntese do pó precursor. Já que este era utilizado para a dissolução do titânio metálico e como o Ti⁰ já não faz parte nesta síntese do TiO₂-OPM¹⁶, ele poderia ser retirado do processo sem maiores problemas. Portanto, nesta etapa o TiO₂-OPM também foi sintetizado a partir do peroxo-complexo de titânio utilizando o isopropóxido de titânio como precursor. Porém, no primeiro momento da síntese o hidróxido de amônio foi removido, sendo o processo realizado da seguinte maneira: foram adicionados 5 mL de isopropóxido de titânio em um béquer

com capacidade de 3 L e, em seguida, adicionados 80 mL de H_2O_2 . Aqui também foi utilizado excesso de peróxido de hidrogênio para evitar a formação do hidróxido de titânio. Houve a formação imediata do peroxo-complexo de titânio ($[\text{Ti}(\text{OH})_3\text{O}_2]^-$), que apresentou uma coloração amarela. Esta solução foi aquecida a $80\text{ }^\circ\text{C}$ sob agitação constante até a formação de um gel de coloração amarela mais intensa. Este gel foi deixado em repouso por 24 h para decantação e posteriormente foi seco em estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$. Após a completa secagem, o pó obtido foi macerado em almofariz e pistilo de ágata e por fim peneirado em uma peneira de abertura de 160 mesh. Posteriormente, foi realizada uma síntese da mesma maneira porém, reduzindo pela metade (80 mL para 40 mL) a quantidade de H_2O_2 utilizado no processo. O material obtido foi denominado de *iso*- TiO_2 -OPM sem amônia. A Fig.4.2 ilustra de maneira resumida deste processo.

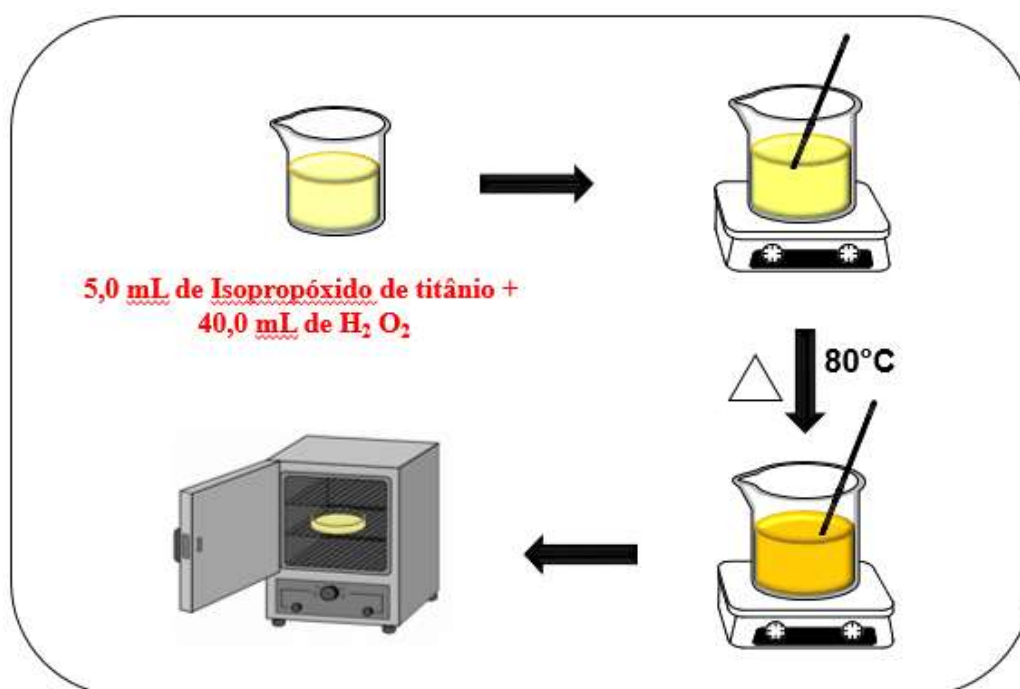


FIGURA 4.2 - Ilustração do processo de síntese do *iso*- TiO_2 -OPM sem amônia.

4.3 - Obtenção dos Nanocompósitos de PET Reciclado por Meio de Extrusão

As amostras de PET reciclado, apresentando viscosidade intrínseca de 0,60 dL/g e 0,80 dL/g sendo assim chamadas de PET 0,60 e PET 0,80 respectivamente, foram cedidas pela Global PET Reciclagem S.A. de São Carlos, em forma de *pellets*.

Os nanocompósitos foram obtidos por meio do processo de extrusão. Porém, por se tratar de um material higroscópico é recomendado que antes de qualquer processamento, seja efetuada a secagem do polímero. Tal procedimento evita reações de hidrólise. Desta forma, todas amostras foram submetidas à secagem em estufa à vácuo por 6 horas a 160 °C antes de serem processadas.

Foram processadas 14 composições diferentes de nanocompósitos, 7 para o PET 0,60 e 7 para o PET 0,80. Para cada amostra extrudada foram utilizadas diferentes porcentagens em peso das nanopartículas de TiO₂-OPM e TiO₂ comercial, como é mostrado na Tabela 4.3. Para facilitar a análise dos resultados obtidos as amostras dos nanocompósitos foram nomeadas de acordo com a porcentagem de nanopartículas inseridas no polímero, como é apresentado na Tabela 4.4.

TABELA 4.3 - Porcentagem mássica de nanopartículas inseridas na matriz polimérica de cada amostra de PET reciclado.

Amostra PET	TiO₂-OPM (%)	TiO₂-comercial (%)
PET 0,60	0,5; 1,0 e 3,0	0,5; 1,0 e 3,0
PET 0,80	0,5; 1,0 e 3,0	0,5; 1,0 e 3,0

TABELA 4.4 - Nomes dados as diferentes composições dos nanocompósitos. Sendo OPM – TiO₂-OPM e COM – TiO₂ comercial.

PET 0,60	PET 0,80
PET 0,60 puro	PET 0,80 puro
PET 0,60 0,5% OPM	PET 0,80 0,5% OPM
PET 0,60 1% OPM	PET 0,80 1% OPM
PET 0,60 3% OPM	PET 0,80 3% OPM
PET 0,60 0,5% COM	PET 0,80 0,5% COM
PET 0,60 1% COM	PET 0,80 1% COM
PET 0,60 3% COM	PET 0,80 3% COM

Para a obtenção destes nanocompósitos foi utilizada a extrusora dupla rosca co-rotacional interpenetrante, Modelo: M19 do DEMa da Universidade Federal de São Carlos. A dupla rosca utilizada (Fig. 4.3), possui como características: diâmetro de rosca de 19 mm, razão L/D (comprimento/diâmetro) correspondente a 25.

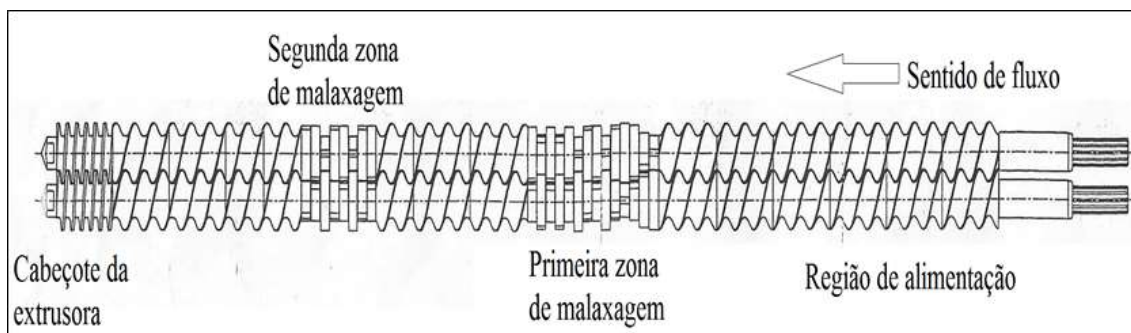


FIGURA 4.3 – Esquema da dupla rosca (cedido pelo DEMA) utilizada na preparação dos nanocompósitos de PET reciclado.

As extrusões de todas as amostras foram realizadas utilizando 5 zonas de aquecimento com os seguintes perfis de temperaturas: A – 230 °C; B – 240 °C; C – 240 °C; D – 240 °C e E – 240 °C, como esquematizado na Fig. 4.4, com a rotação da rosca de 50 rpm. Posteriormente, o espaguete do material obtido foi resfriado em banheira com água e cortado na forma de *pellets*.

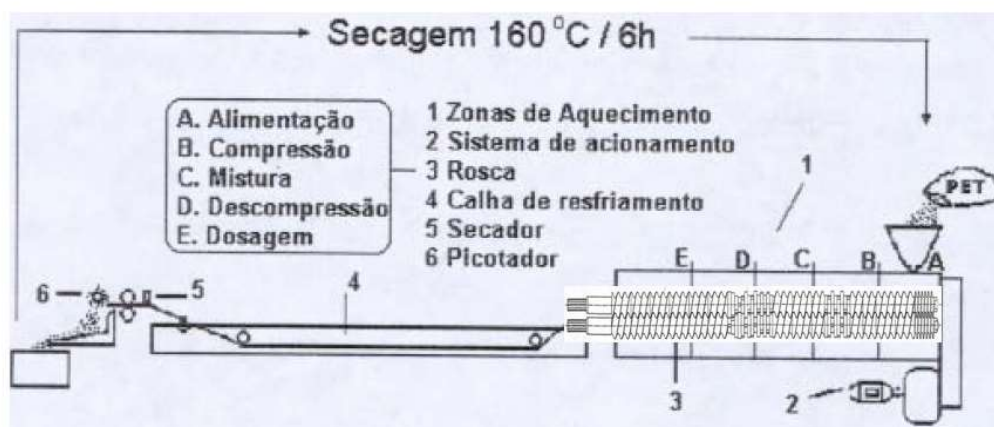


FIGURA 4.4 – Esquema modificado⁷⁴ para extrusora dupla rosca.

4.4 - Caracterizações dos Materiais

Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas, empregando análises térmicas, estruturais, microscopia eletrônica, medidas de viscosidade intrínseca e análises reológicas.

4.4.1 - Calorimetria Diferencial de Varredura

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos materiais foram realizadas em um calorímetro (DSC) NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até a temperatura de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob atmosfera de N_2 .

4.4.2 - Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram feitas para avaliar o comportamento térmico e a degradação dos materiais. Para isto foi utilizado um equipamento da marca NETZSCH modelo TG 209 F1 com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de O_2 com vazão de 20 mL min^{-1} . A temperatura variou de 25 até $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ em porta amostra de alumina usando cerca de 10 mg da amostra em cada análise.

4.4.3 - Difração de Raios X

A caracterização estrutural e a identificação das fases cristalinas dos materiais foram realizadas utilizando a difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos de amostras na forma de pó. Para isto foi utilizado um difratômetro modelo XRD 6000 (Shimadzu, Japão) com fonte

de radiação $\text{CuK}\alpha$, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. As medidas foram feitas em varredura contínua no intervalo de $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, a uma velocidade de varredura de $0,2^\circ \text{ min}^{-1}$. A identificação estrutural das amostras foi feita por meio da comparação dos difratogramas obtidos com os padrões em tabelas das quais estão disponíveis nos bancos de dados “*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File* (JCPDS - PDF).

4.4.4 - Espectroscopia de Espalhamento Raman

A espectroscopia Raman foi realizada para comprovar os dados obtidos pelo DRX. Os espectros de espalhamento Raman foram obtidos utilizando um espectrofotômetro FT-Raman da Bruker modelo RFS/100/S, usando um laser de Nd:YAG com potência de 60 mW e com comprimento de onda de 1064 nm, com precisão nas frequências dos modos em torno de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Também foi utilizado um espectrômetro Horiba-Jobin Yvon modelo HR550, com detector CCD resfriado por sistema Peltier. As amostras, em forma de pó foram colocadas em substratos de vidro e foram feitas as análises com radiação de comprimento de onda em 633 e 514 nm e com uma potência de 17 mW. Estes espectros foram obtidos em sequência à análise de silício monocristalino e deslocados em relação ao pico posicionado em número de onda em 520 cm^{-1} .

4.4.5 - Espectroscopia de Absorção Na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)

As análises de UV-Vis foram realizadas no espectrômetro Varian Cary modelo 5G, programado para o modo de reflectância difusa na

faixa de comprimento de onda de 200 a 800 nm, com velocidade de varredura de 600 nm/min. A calibração do equipamento foi realizada com óxido de magnésio.

4.4.6 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Foram realizados as análises morfológicas em um equipamento Zeiss modelo Supra 35 operando de 3 a 20 kV, com filamento de emissão por campo (FEG).

4.4.7 - Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As imagens da análise de TEM foram obtidas empregando um microscópio TECNAI F20 operando a 200 kV. As amostras foram depositadas sobre um filme ultrafino de carbono amorfo que estava sustentado em telas de cobre de 300 ou 400 mesh. As amostras foram previamente dispersas em acetona utilizando-se um ultra-som por 10 min, e posteriormente as amostras foram depositadas nas telas de cobre.

4.4.8 - Viscosidade Intrínseca

Inicialmente foi determinada a viscosidade relativa através do equipamento O Lovis 2000 M/ME, viscosímetro de rolamento de esfera da Anton Paar conforme ASTM D-4603. Como solvente utilizou-se o fenol/1,1,2,2-tetracloroetano na proporção 60:40 em massa. A temperatura utilizada foi de 30 °C. Após a determinação da viscosidade relativa foi utilizada a relação de Billmeyer para o cálculo da viscosidade intrínseca.

4.4.9 - Reometria em Regime Oscilatório

Foi utilizado um reômetro de placa paralela (AR-G2, TA Instruments®) para medir a viscosidade complexa (η^*), o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') em função da frequência (ω). Para os testes foram utilizadas Placas de 25 mm de diâmetro a uma temperatura de 270°C em modo de oscilação. Foi utilizado um intervalo de frequências de 0,1 até 500 rad /s a 1% de tensão, que provou estar na faixa viscoelástica linear de acordo com o teste prévio de varredura de amplitude.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados são apresentados discutindo primeiro as diferentes sínteses do *iso*-TiO₂-OPM e fazendo a comparação entre os materiais, também serão apresentadas as análises do TiO₂ comercial. Em seguida, são apresentados os dados sobre a síntese dos nanocompósitos do PET reciclado fazendo a comparação entre o TiO₂-OPM e o TiO₂ comercial.

5.1 - Síntese do Titânio Reativo usando como Precursor o Isopropóxido de Titânio (*ISO*-TiO₂-OPM) e com a Retirada da Amônia do Processo de Síntese (*ISO*-TiO₂-OPM Sem Amônia)

A síntese dos dois pós de TiO₂-OPM, com amônia e sem amônia, foi realizada utilizando os mesmos princípios da rota OPM. A síntese do *iso*-TiO₂-OPM sem amônia, contudo, apresentou uma modificação no processo de síntese, que como o próprio nome já sugere, que foi a retirada do hidróxido de amônio durante o processo, isso porque, o material nanocompósito resultante da síntese com *iso*-TiO₂-OPM, através de testes preliminares, provocou a degradação do PET reciclado.

É bem conhecido que o dióxido de titânio (TiO₂) apresenta três fases cristalinas, sendo a anatase (tetragonal), bruquita (ortorrômbica) e rutilo (tetragonal)¹⁶. As duas primeiras podem ser transformadas para rutilo por aquecimento ou até mesmo por moagem¹⁶. Segundo Stojanovi⁸⁵, pode-se observar o processo de cristalização do TiO₂ a partir de pós amorfos por meio das seguintes etapas⁸⁵:

$\text{TiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (amorfo) \rightarrow processo endotérmico \rightarrow

TiO_2 (amorfo) \rightarrow processo exotérmico \rightarrow

TiO_2 (cristal) (anatase) \rightarrow processo exotérmico \rightarrow TiO_2 (rutilo)

Analisando o gráfico presente na Fig. 5.1 e levando em consideração a sequência apresentada acima observa-se que ambos os materiais apresentam perda de água em uma temperatura entre 80-110 °C por meio de um processo endotérmico e que ambas as amostras apresentam uma etapa de cristalização ou transição de fase entre 200-300 °C apresentando um processo exotérmico ou também pode estar associado à perda dos grupos peróxos presente na superfície de ambos os materiais.

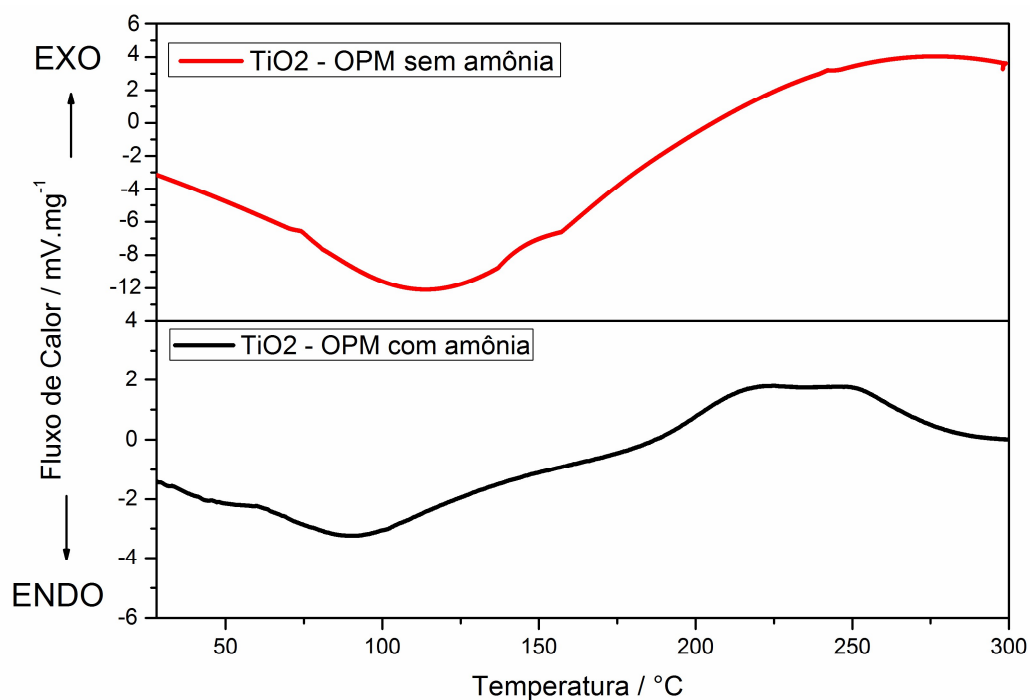


FIGURA 5.1- DSC dos pós precursores de *iso*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM(sem amônia).

A estabilidade térmica das amostras foi avaliada por meio da análise termogravimétrica. É possível observar nas curvas de TGA mostradas na Fig. 5.2 que as duas amostras sofreram uma perda de massa em dois estágios, sendo que o primeiro em aproximadamente 75 °C para o *iso*-TiO₂-OPM sem amônia e em 80 °C para o *iso*-TiO₂-OPM. Esta perda de massas pode estar associado à eliminação de grupos orgânicos presentes no isopropóxido de titânio ou da água residual. A perda de massa neste primeiro estágio para ambos os materiais foi de aproximadamente 24 %. O segundo estágio ocorreu em 235 °C para o *iso*-TiO₂-OPM e em 240 °C para o *iso*-TiO₂-OPM sem amônia. Nesta segunda etapa, houve uma perda de massa entre 8-13% para ambas as amostras e pode estar relacionada à eliminação dos grupos peróxos que estão ligados na superfície dos materiais, já que foi observada a perda da coloração amarela das amostras. Também pode ser observado uma perda mais acentuada para a amostra de TiO₂-OPM sem amônia o que pode, provavelmente, estar associado justamente com a eliminação da amônia residual presente. Nota-se que no material sem amônia que o grupo peroxo parece ser mais estável. A soma dessas duas perdas está entre 32-37%.

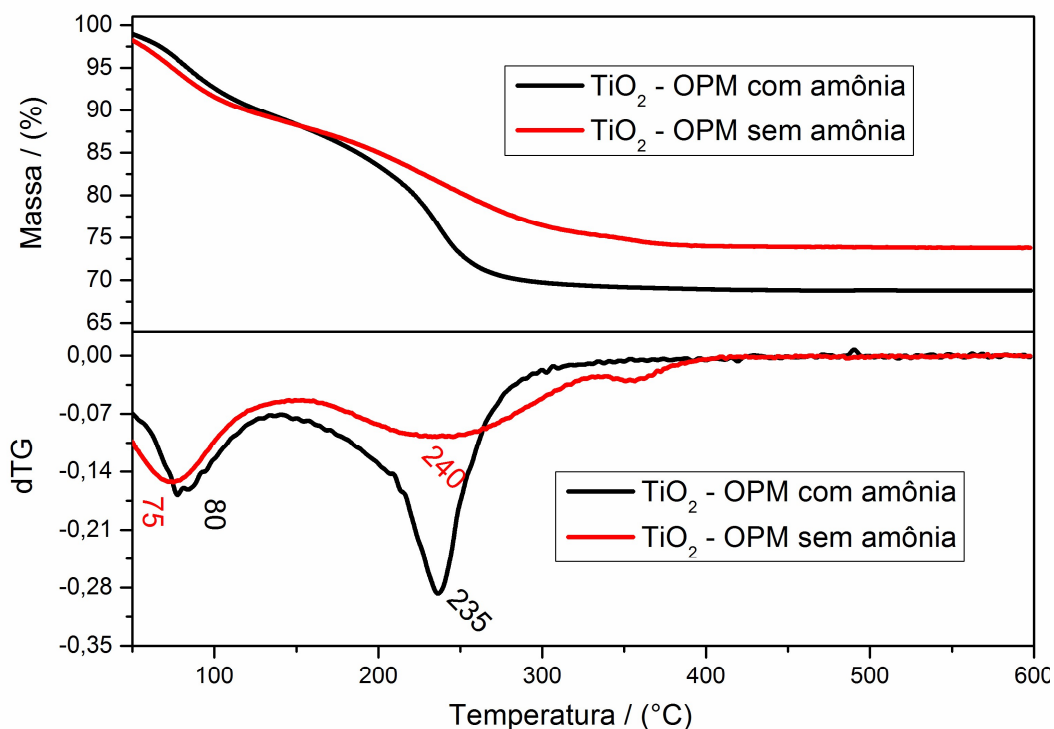


FIGURA 5.2 - Análise termogravimétrica e derivada TGA do *iso*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM sem amônia realizada em atmosfera de ar sintético.

Na Fig.5.3 os difratogramas mostram que os materiais *iso*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM sem amônia apresentam perfis de difração parecidos, indicando que a retirada do hidróxido de amônio do processo de síntese não afeta a estrutura final dos materiais. A presença de picos de difração mostra que os materiais são cristalinos e a largura dos picos sugere que as partículas formadas são pequenas. Ambos os materiais apresentam uma mistura de fases, que foram comparadas com os padrões disponíveis em bancos de dados do “*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File (JCPDS - PDF)*”, com (PDF 02-0406) que corresponde a fase anatase, (PDF 02-0494) à fase rutilo e (PDF 02-0514) relacionada à fase bruquita. Normalmente, a presença simultânea de diferentes fases melhora a sua atividade fotocatalítica.¹⁵ Como os picos são muito largos não é possível afirmar a partir dos difratogramas se existe a mistura de duas ou das três fases

crystalinas. Misturas ternárias dos três polimorfos de TiO_2 foram obtidos por termólise de soluções contendo Ti em pó, HCl, ureia e polietilenoglicol.⁸⁶ Di Paola et al.⁸⁷ sintetizaram um TiO_2 altamente ativo por termo hidrólise de TiCl_4 em de água a 100°C .^{88,89}

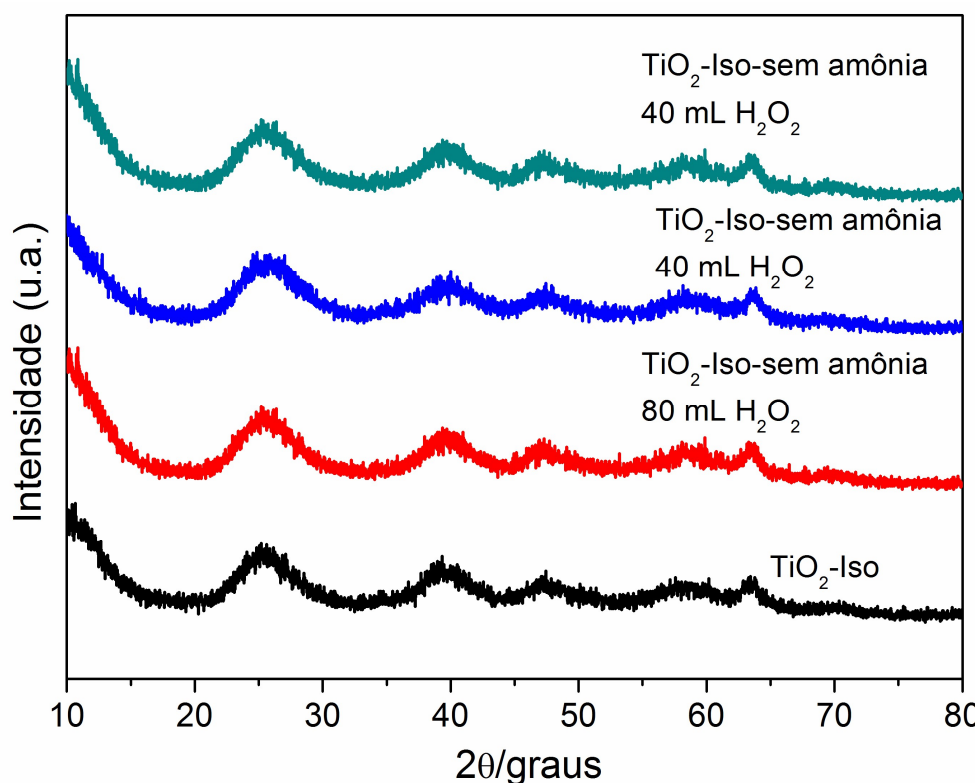


FIGURA 5.3 - Difratoogramas de raios X obtidos para os materiais *iso* - TiO_2 -OPM e *iso* - TiO_2 - OPM sem amônia.

Ambos materiais também foram caracterizados por espectroscopia de espalhamento Raman (FT-Raman). Os espectros das duas amostras foram semelhantes, como pode ser observado na Fig. 5.4, confirmando o que já havia sido observado nos padrões de DRX, inclusive que as amostras consistem de uma mistura de fases. Embora haja esta semelhança é possível observar algumas diferenças substanciais entre os dois

espectros Raman, como por exemplo, o pico da bruquita possui uma maior intensidade relativa no espectro com amônia, os picos da amostra com amônia são mais largos o que pode ser um indício de um material mais defeituoso, ou seja, menos organizado, e também nota-se que todos os picos do rutilo ocorrem em menor deslocamento Raman para a amostra com amônia. Os modos vibracionais 182, 391, 660 cm^{-1} corresponde à fase anatase. Já os modos 452, 599 e 823 cm^{-1} se refere à fase rutilo. Contudo, alguns modos vibracionais (com picos a 263 e 286 cm^{-1}) indicam a presença de uma pequena quantidade da fase bruquita.⁹⁰

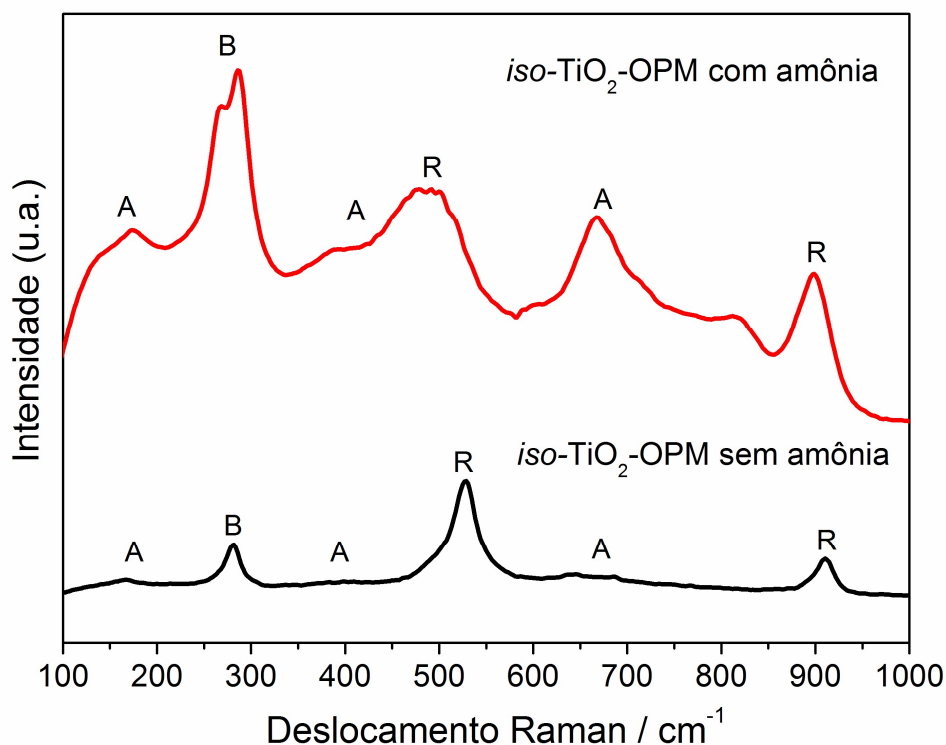


FIGURA 5.4 - Espectros Raman dos materiais *iso*-TiO₂-OPM e *iso*-TiO₂-OPM sem amônia. A: Anatase, B: Bruquita e R- Rutilo.

Na tabela 5.1 são apresentadas as bandas características de cada fase do TiO₂. Como pode ser observado, comparando com o gráfico acima, mais uma vez há a comprovação que existe uma mistura das três fases em ambos os materiais.

TABELA 5.1- Frequências (cm⁻¹) das bandas do espectro Raman do TiO₂ e seus modos de vibração.¹⁶

Fase	Bandas Características (cm ⁻¹)
Anatase	144; 196; 396; 518 e 641
Rutilo	142; 410; 445; 610 e 826
Bruquita	155; 215; 247; 323; 366; 387; 414; 426; 503; 585 e 636

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) realizadas do *iso*-TiO₂-OPM (Fig. 5.5) e do *iso*-TiO₂-OPM sem amônia (Fig. 5.6) pode-se observar aglomerados de nanopartículas sem uma morfologia definida, entretanto também é possível observar que ambos os materiais apresentam uma pequena cristalização. Portanto é possível dizer que os dois materiais já são cristalinos. Não é possível visualizar de maneira eficiente estas partículas cristalinas devido ao seu pequeno tamanho. Mas é possível observar que essas pequenas partículas cristalinas aparecem em ambos os materiais de TiO₂-OPM reativo.

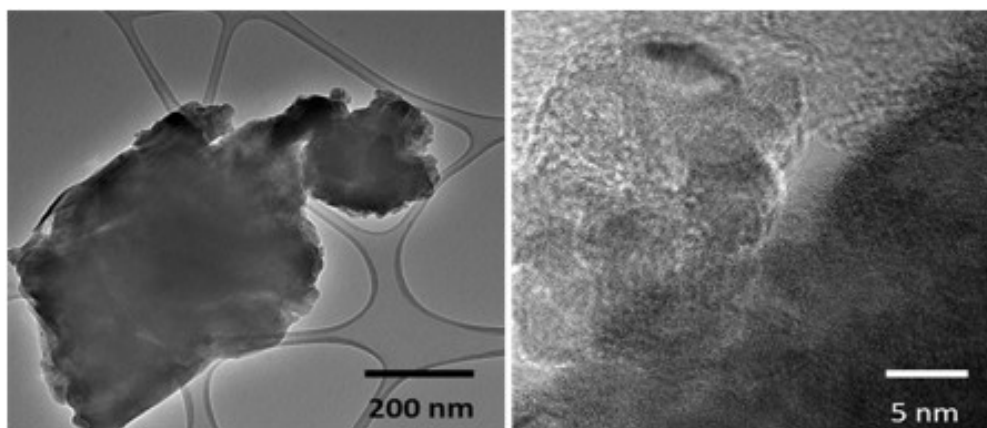


FIGURA 5.5 - Imagem de TEM do material *iso*-TiO₂-OPM

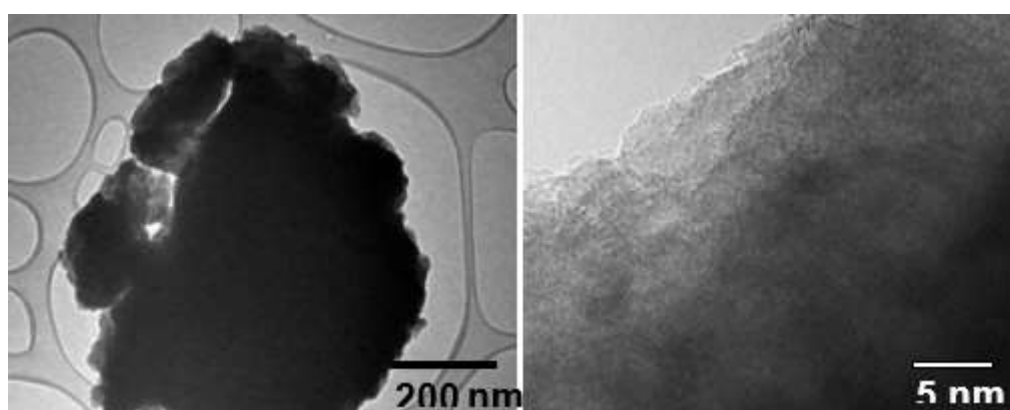


FIGURA 5.6 - Imagem de TEM do material *iso*-TiO₂-OPM sem amônia.

5.2 - Dióxido de Titânio Comercial (TiO₂ - Comercial)

O dióxido de titânio (TiO₂) é um semicondutor normalmente estudado pelos interesses em suas propriedades físicas e químicas. Como já foi dito anteriormente, ele pode ser encontrado em três fases polimorfas diferentes, sendo elas: anatase e rutilo, ambas com estrutura tetragonal; e bruquita, com estrutura ortorrômbica. Algumas análises foram realizadas a fim de comparar o efeito das nanopartículas de TiO₂-OPM e TiO₂ comercial quando inseridas no PET reciclado.

Foram realizadas medidas de DSC, como pode ser observado na Fig. 5.7. O termograma exibe picos semelhantes, isto é, duas etapas.

Analisando o gráfico, nota-se que o TiO_2 comercial apresentou eliminação da umidade entre 150 – 200 °C por meio de um processo endotérmico, já para ambos os materiais de TiO_2 -OPM esta perda acontece em temperaturas mais baixas, entre 75 – 80 °C. As amostras analisadas mostraram uma etapa de cristalização apresentando um processo exotérmico a uma temperatura entre 216 – 300 °C para o TiO_2 comercial, que está relacionado à transformação de fase de amorfo para anatase.⁹¹

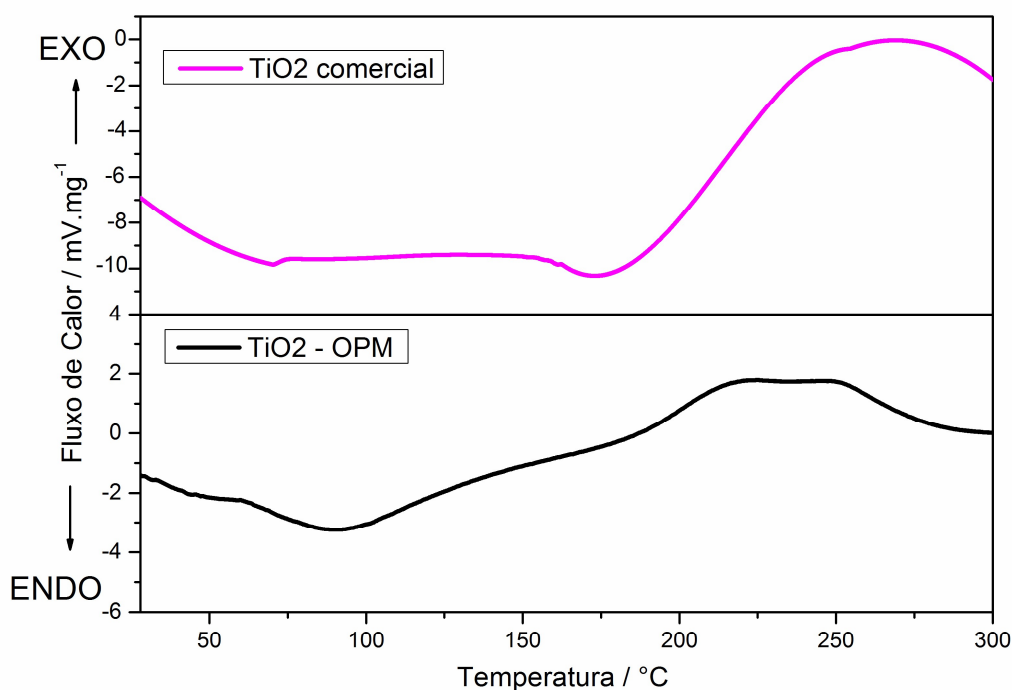


FIGURA 5.7 - DSC do TiO_2 comercial e dos pós precursores de *iso*- TiO_2 -OPM e *iso*- TiO_2 -OPM (sem amônia).

Foram realizadas as análises morfológicas e estruturais dos dióxidos de titânio por difratometria de raios X. Como já foi analisado anteriormente, os difratogramas TiO_2 -OPM da Fig. 5.8 mostram a presença de picos de difração que indicam que o material é cristalino e a largura do pico sugere que as partículas formadas são pequenas e também apresenta

uma mistura de fases, diferentemente do que pode ser visto no resultado obtido para o TiO_2 comercial. Neste caso, o material apresentou fase cristalina referente a fase anatase do dióxido de titânio (PDF 21-1272) e a largura apresentada pelos picos sugerem que as nanopartículas do TiO_2 comercial são maiores do que as de TiO_2 -OPM.

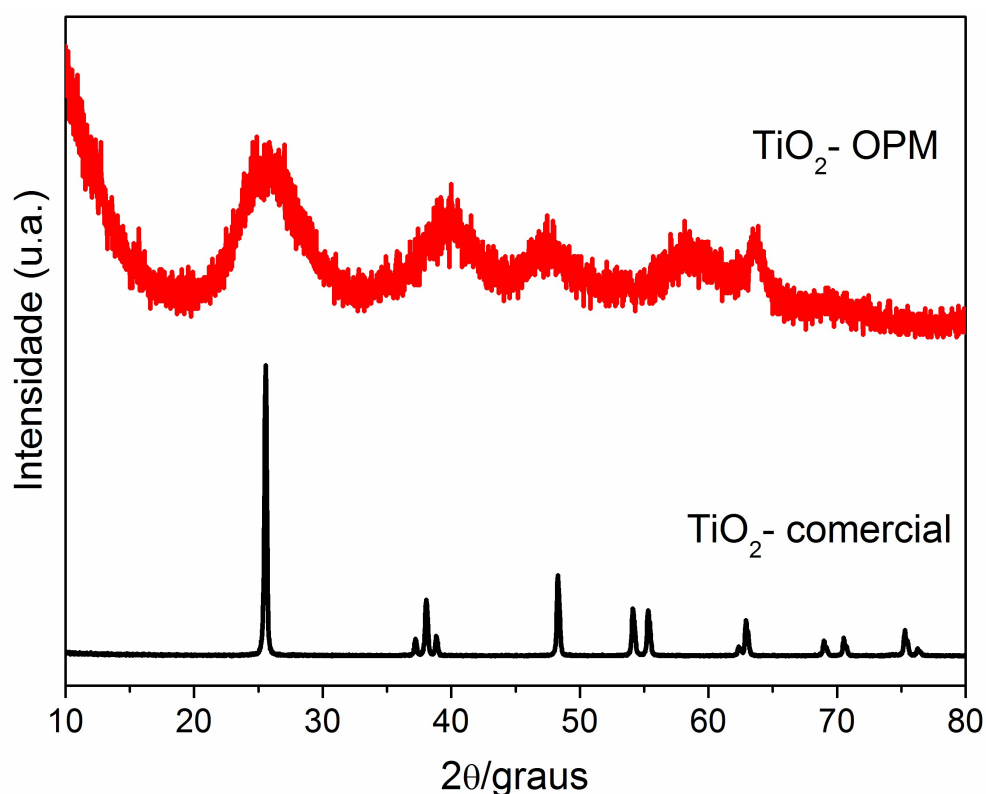


FIGURA 5.8 - Difrátogramas de raios X obtidos para os materiais TiO_2 -OPM e TiO_2 comercial.

O material também foi caracterizado por espectroscopia de espalhamento Raman (FT-Raman) e comparado com o resultado obtido anteriormente do TiO_2 -OPM. O espectro do dióxido de titânio comercial (Fig. 5.9) apresenta todos os modos vibracionais referentes à fase anatase, como pode ser observado na tabela 5.1, confirmando o que já havia sido

observado nos padrões de DRX do TiO_2 comercial. Diferentemente do TiO_2 -OPM, o TiO_2 comercial não apresenta mistura de fases, de acordo com o FT-Raman e o DRX ele apresenta apenas a fase anatase. Quando o TiO_2 comercial é submetido a um tratamento térmico a uma temperatura entre 400-600 °C a fase predominante é a anatase.⁹² Como observado por PEREIRA, et al., a 600 °C como o pico obtido é mais estreito decorrente de uma maior cristalização, ele apresentou maior tamanho do cristalito com 24 nm, enquanto que na temperatura de 400 °C o tamanho obtido foi 17 nm. Quando tratado a 700 °C, o material começa a apresentar o início da formação da fase rutilo, também mostrando uma maior cristalização representada pela diminuição no alargamento do pico. A transição da fase anatase para rutilo fica evidente quando a amostra recebe tratamento a 800 °C, a porcentagem desta fase vai aumentando em 850 °C. Em relação aos tamanhos dos cristalitos em função da temperatura, observou-se que houve um aumento de 17 nm para 55 nm com o aumento da temperatura, motivados pela diferença das estruturas cristalográficas, das fases anatase e rutilo, e pela diferença no grau de cristalização.⁹²

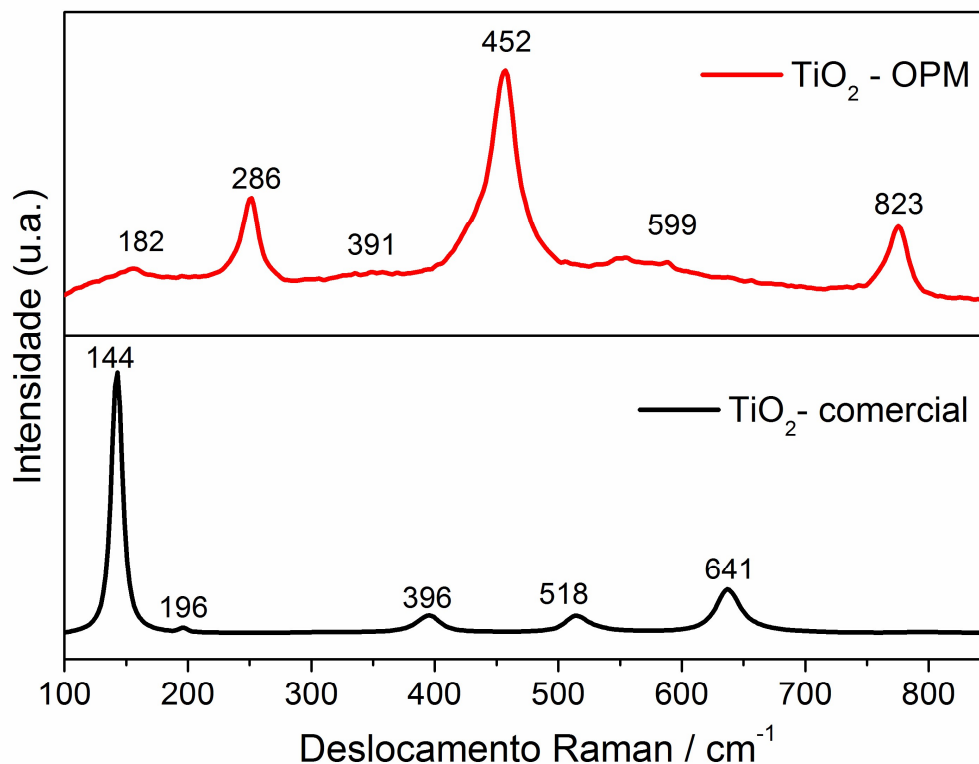


FIGURA 5.9 - Espectros Raman dos materiais TiO_2 -comercial e TiO_2 -OPM.

As medidas de absorção dos materiais foram realizadas por espectroscopia de refletância difusa UV-Vis. Este método permite avaliar a ordem-desordem do sistema nos processos de transição eletrônica, fornecendo a energia do *band gap* dos semicondutores. O cálculo do *band gap* foi realizado utilizando a equação de Wood-Tauc.⁹³

Geralmente, os materiais são divididos em isolantes, condutores e semicondutores. A formação de orbitais moleculares que dão origem às bandas eletrônicas vêm da interação dos orbitais atômicos de átomos. Os orbitais ligantes preenchidos formam a banda de valência (BV) e os orbitais antiligantes não preenchidos formam a banda de condução (BC) (Fig. 5.10).⁹⁴ Nos condutores, estas bandas se sobrepõem, resultando em materiais com boa condutividade. Já nos materiais semicondutores e isolantes, essas bandas de valência e de condução são separadas por um *band gap*.⁹⁵

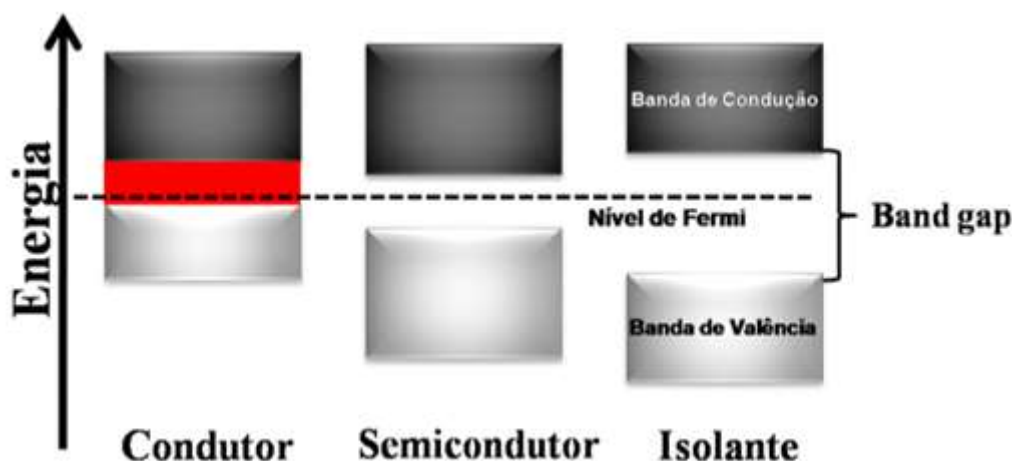


FIGURA 5.10 - Esquema da estrutura de bandas nos três diferentes tipos: condutor, semicondutor e isolante.¹⁶

As propriedades elétricas e ópticas destes materiais estão ligadas à sua estrutura de bandas de energia. A diferença entre estes materiais pode ser criada por meio de mecanismos de excitação térmica, ótica ou elétrica. Neste processo, os elétrons são promovidos da banda de valência (carga positiva, chamados de buracos) para a banda de condução (de carga negativa).⁹⁴ Esses buracos são classificados como rasos ou profundos. Profundos são aqueles que se encontram no meio do *band gap*, portanto necessitam mais energia para que sejam excitados. Já os rasos são os que se encontram próximos aos limites inferior e superior do *band gap* de energia. Para esses estados é necessária menos energia para que ocorra a excitação. Os resultados obtidos são apresentados na Fig. 5.11.

Observando os espectros de UV-Vis obtidos nota-se que a modificação na superfície nas nanopartículas de TiO₂-OPM provocou um deslocamento da borda de absorção para maiores comprimentos de onda, o que significa uma diminuição da energia do *band gap*. O TiO₂

comercial^{96,97,98} apresentou um *band gap* de aproximadamente 3,16 eV que corresponde a um comprimento de onda igual à 387 nm relacionada à fase anatase do dióxido de titânio.⁹⁹ Já o TiO₂-OPM apresentou *band gap* de aproximadamente 2,3 eV. As energias de *band gap* estimadas para os materiais apresentaram um valor inferior a 2,68 eV, com um início da absorção a partir de 463 nm indicando que os materiais sintetizados pelo método OPM são sensíveis à luz visível, o que representa uma possível fotoatividade sob irradiação de luz visível.

Estes resultados podem estar relacionados às diferentes densidades de defeitos estruturais e superficiais presentes em cada um desses materiais. Como os defeitos não podem ser controlados, sua presença é suficientemente para mudar a quantidade e a distribuição dos níveis de energia intermediários dentro da região do *band gap*.

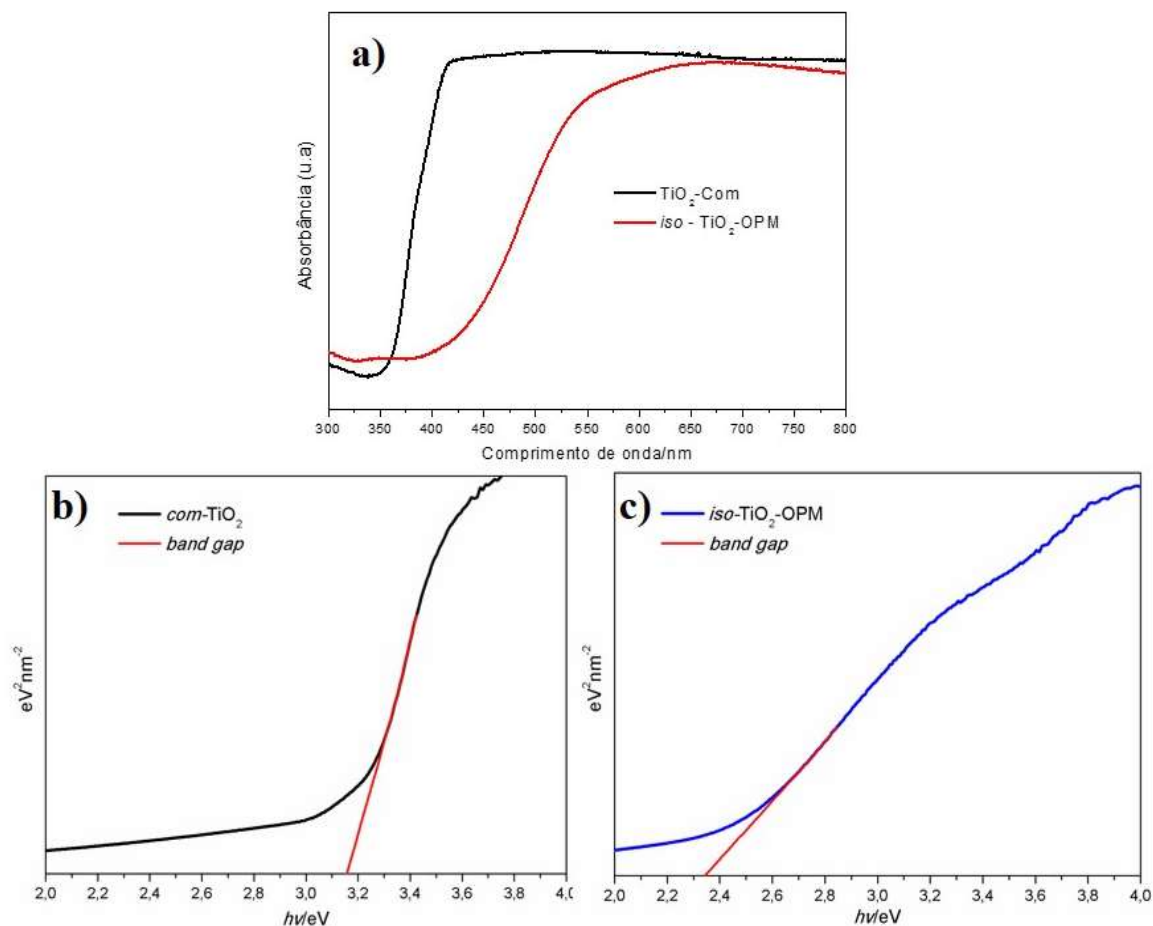


FIGURA 5.11 - Espectros de UV-Vis e *band gap* dos materiais TiO₂-OPM e comercial. Espectros UV-Vis dos três materiais (a), *band gap* do *com-TiO₂* (b), *band gap* do TiO₂-OPM (c).

Testes Biológicos

Foram obtidos resultados preliminares que são mostrados na tabela 5.2 que mostram que titânio reativo possui alguma atividade contra *Candida albicans*, mostrando mortalidade de 50 % na concentração de 0,2 mg/mL enquanto o titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL. Apesar do fato destes resultados serem preliminares, eles indicam uma potencial aplicação desses materiais como agentes antifúngicos.

TABELA 5.2 - Concentração mínima inibitória (MIC 50%) (mg/mL) do óxido de titânio comercial e óxido de titânio reativo. O titânio comercial não apresentou atividade na concentração de 1,6 mg/mL.

Amostra	MIC 50% (mmol/L)	
	<i>C. albicans</i>	<i>S. mutans</i>
TiO ₂ - comercial	-	-
TiO ₂ - OPM	0,2 mg/mL	-

5.3 - Síntese dos Nanocompósitos de PET Reciclado

Os nanocompósitos foram obtidos por extrusão. A extrusão é uma técnica de produção associada a uma elevada produtividade. O princípio básico da extrusão é converter um material sólido em fluido pela aplicação de energia e trabalho mecânico e forçar sua passagem através de uma matriz para formar um produto com características físicas e geométricas pré-determinadas, resumindo, a extrusão é um processo de homogeneização e plastificação com auxílio de uma rosca.

Os componentes de uma extrusora possuem uma grande influência na produção de determinada peça, pois afetam diversos parâmetros de controle de produção como a temperatura, cisalhamento, pressão e vazão. Dentre todos os componentes de uma extrusora, a rosca é um dos mais importantes pelo fato de transportar, fundir, homogeneizar e plastificar o polímero. A rosca fornece cerca de 80% da energia necessária para transformar os polímeros, isso se dá devido ao movimento e consequente cisalhamento sobre o material.

Um dos principais problemas relacionados a preparação de nanocompósitos poliméricos de boa qualidade está relacionado à forma de dispersão das nanopartículas na matriz polimérica, tendo em vista que a reprodutibilidade das propriedades e dos resultados está diretamente relacionada ao controle e à homogeneidade da morfologia. Na obtenção dos nanocompósitos pela mistura no estado fundido utilizando equipamentos e métodos que promovam tensão e velocidades de cisalhamento auxiliam na sua melhor dispersão. A extrusão em dupla rosca, cuja eficiência na preparação destes nanocompósitos é reconhecida, tem provado ser efetiva na dispersão das nanopartículas.

5.3.1 - Nanocompósitos do PET 0,60

5.3.1.1 - Caracterizações dos Materiais

As medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos materiais foram realizadas em um analisador termogravimétrico com varredura térmica diferencial (DSC) NETZSCH modelo DSC 204 Phoenix, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ sob atmosfera de N_2 , sendo obtidas da seguinte maneira:

- i. Temperatura inicial 25°C ;
- ii. Primeiro aquecimento: 25°C até 300°C ;
- iii. Resfriamento: 300°C até 25°C ;
- iv. Segundo aquecimento: 25°C até 300°C .

Os resultados obtidos nesta etapa estão relacionados aos ciclos de aquecimento e de resfriamento. O primeiro aquecimento avaliará as propriedades do material na condição de moldado. As condições de processamento e armazenamento podem impactar a temperatura de transição

vítrea e a cristalinidade inicial do PET. O aquecimento da amostra acima da transição de fusão e o resfriamento a uma taxa controlada apagará o histórico térmico da amostra e dará um perfil térmico conhecido à amostra. O segundo aquecimento avaliará as propriedades inerentes do material.

Todas as curvas de DSC foram normalizadas de acordo com a massa das amostras, também sendo calculado o percentual de cristalização de cada uma das amostras. Existem vários métodos para se determinar o percentual de cristalização em polímeros. Um dos mais utilizados é pela determinação da entalpia de fusão das amostras utilizando métodos calorimétricos.^{100,101,102}

As medidas foram realizadas em atmosfera inerte a fim de avaliar o efeito das nanopartículas de TiO₂-OPM e de TiO₂ comercial na cristalinidade do PET reciclado. Os valores da temperatura de transição vítrea (T_g) temperatura de pico de cristalização a frio (T_c), entalpia de cristalização a frio (ΔH_c) temperatura de pico de fusão, T_m, entalpia de fusão (ΔH_m) e grau de cristalinidade (X_c), estão listados nas Tabela 5.3 e 5.4.

A temperatura de transição vítrea (T_g; assumida como a temperatura correspondente à meia largura da transição), as temperaturas de cristalização e fusão (T_c e T_m), a entalpia e porcentagem de cristalização (ΔH_m e X_c) foram obtidas das curvas DSC.

A Fig. 5.12 apresenta os termogramas referentes à primeira corrida de aquecimento, as quais fornecem importantes informações sobre o arranjo cristalino do material, resultado dos processos termo-mecânicos ao qual foi submetido. É possível observar neste primeiro aquecimento que a adição das nanopartículas de TiO₂-OPM e TiO₂ comercial na matriz polimérica do PET 0,60 deslocou a T_g nanocompósitos para valores mais altos em relação ao polímero puro. É possível observar também que quanto maior a quantidade de nanopartículas de TiO₂-OPM maior a T_g. Já em

relação ao TiO_2 comercial, observa-se os nanocompósitos com 0,5 % mostram uma T_g maior que os nanocompósitos com 3% de nanopartículas. Essa mudança é fortemente dependente da morfologia da interface, do espaço entre partículas e polímeros - interações com as nanopartículas¹⁰³. A mudança de T_g é atribuída tanto à extensão da interação entre as cadeias poliméricas e das nanopartículas em camadas, quanto ao efeito de confinamento das cadeias de emaranhamento.¹⁰³ Ainda comparando as nanopartículas, percebe-se que há um menor aumento da T_g para o TiO_2 -OPM do que para o TiO_2 comercial.

Analisando os valores de T_c , que corresponde a presença de picos exotérmicos, nota-se que há um aumento nos valores obtidos dos nanocompósitos em relação a resina de PET reciclado pura. Este aumento significa que as nanopartículas estão agindo como agentes nucleantes. Também é possível observar que o TiO_2 -OPM apresenta valores maiores do que o TiO_2 comercial, desta maneira pode-se dizer que as nanopartículas de TiO_2 -OPM são agentes nucleantes mais eficientes do que as nanopartículas de TiO_2 comercial. Igualmente é observado que a porcentagem de cristalinidade aumenta para os nanocompósitos. Além disso, foi notado a presença de picos endotérmicos referentes à fusão cristalina do PET. Todas as resinas apresentam picos bem definidos, por volta de 256°C .

Nas Tabela 5.3 e 5.4, também são mostrados os valores obtidos durante o resfriamento dos materiais no DSC e durante a 2ª corrida de aquecimento. Após o 1º aquecimento, os materiais foram submetidos a um tratamento térmico de 10 min a 300°C cuja função foi destruir sua história térmica. Uma vez destruída a história térmica, os números apresentados nas Tabelas 5.3 e 5.4 mostram a capacidade de cristalização de cada material avaliado. Nota-se que não aparece o pico de T_c devido ao seu alto grau de cristalinidade, sendo visível apenas o pico endotérmico de fusão. Neste caso,

também é observado que há um aumento na porcentagem de cristalinidade dos nanocompósitos em relação ao PET reciclado puro. Esse comportamento foi associado a dois efeitos distintos: decréscimo na massa molar com a possível diminuição da massa molar, que fez as cadeias se tornarem mais móveis elevando a taxa de nucleação¹⁰⁰. O tamanho das nanopartículas também pode influenciar, já que isso pode levar a uma melhor dispersão e mais eficácia com o local da nucleação.

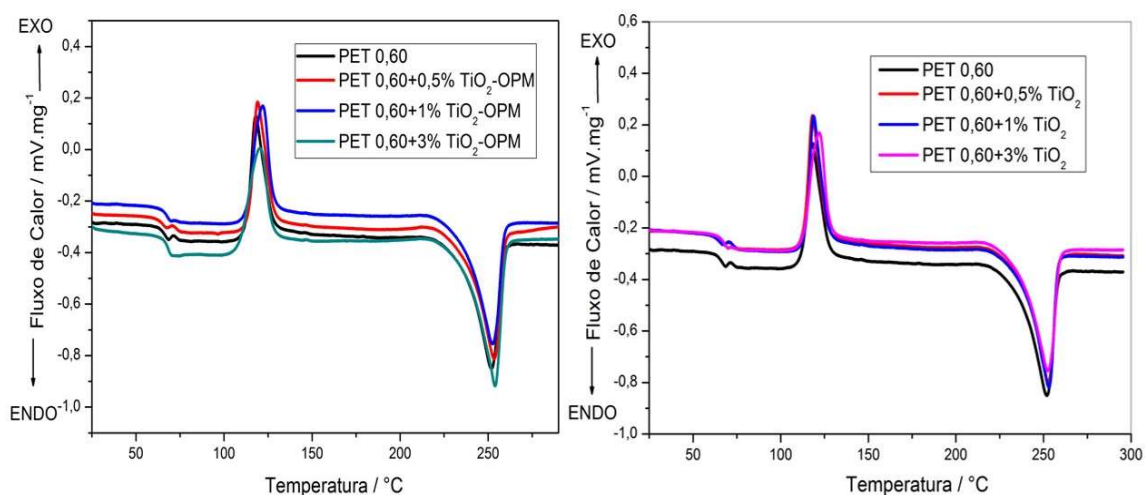


FIGURA 5.12 - Termogramas referentes ao 1º aquecimento.

TABELA 5.3 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO₂-OPM no primeiro e segundo aquecimentos.

1° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,60	69	116	256	44,5	74,4	55
PET-0,5%-OPM	70	119	253	47,8	76,2	56
PET-1%-OPM	70	122	252	47,1	77,8	58
PET-3%-OPM	71	122	254	46,7	86,7	64
2° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,60	73		252		74,9	55
PET-0,5%-OPM	72		249		75,8	56
PET-1%-OPM	73		249		78,2	58
PET-3%-OPM	73		250		86,2	64

TABELA 5.4 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO₂ comercial no primeiro e segundo aquecimentos.

1° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,60	69	116	256	44,5	74,4	55
PET-0,5%-TiO ₂	75	119	253	44,8	75,3	55
PET-1%-TiO ₂	73	118	254	45,2	76,2	56
PET-3%-TiO ₂	72	119	253	45,7	77,2	57
2° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,60	73		252		74,9	55
PET-0,5%-TiO ₂	71		250		74,8	55
PET-1%-TiO ₂	70		248		75,9	56
PET-3%-TiO ₂	69		249		76,7	57

Para avaliar a estabilidade térmica foi realizada a TG onde, a temperatura variou de 25 até 800 °C em suporte de alumina usando cerca de 10 mg da amostra em cada análise. Todas as medidas foram realizadas em duplicata. A temperatura inicial de perda de massa (T_i) foi considerada aquela na qual a amostra perde 10 %¹ de sua massa. A temperatura de máxima velocidade de perda de massa (T_{max}) foi determinada pelo valor máximo da sua primeira derivada e a diferença entre T_{max} e T_i (ΔT).

A Fig.5.13 mostra que a temperatura de decomposição (T_d) para o PET 0,60 com o TiO_2 -OPM tem uma temperatura inicial T_i entre 362 e 375 °C e uma temperatura máxima T_{max} de 410 °C, como pode ser observado na Tabela 5.5 e 5.6. Pode-se notar que a temperatura inicial diminui com o aumento da adição do TiO_2 -OPM em relação ao PET 0,60 puro. Isso mostra que a adição destas nanopartículas modificada faz com que o polímero degrade antes, mostrando que a estabilidade térmica diminui um pouco, pois é possível observar que essa degradação ocorre numa diferença de temperatura de 13°C. No caso das nanopartículas de TiO_2 comercial, a temperatura inicial T_i foi observada entre 342 a 375°C e a temperatura máxima T_{max} em 410°C. Neste caso, as nanopartículas induzem a degradação inicial no nanocompósito ocorrem em uma temperatura mais baixa do que o PET puro. Porém, comparando-se TiO_2 -OPM com o óxido de titânio comercial, observa-se que este último faz com que o processo de perda de massa inicial ocorra em temperaturas menores. Portanto, foi possível observar, que a TG mostrou que ambas as nanopartículas provocaram uma diferença na temperatura de degradação dos materiais, onde a degradação destes ocorre em menores temperaturas em relação ao PET reciclado puro, porém a cinética é mais lenta.

A estabilidade térmica do PET reciclado diminui com a adição das nanopartículas, porém, observando o gráfico da Fig. 5.14 e as Tabelas 5.5 e 5.6, nota-se que os nanocompósitos com a adição de TiO_2 -OPM apresentam uma estabilidade térmica maior em relação à adição do TiO_2 comercial. Isso pode ser devido à alta estabilidade térmica das nanopartículas OPM¹⁰⁴, que faz com que as misturas de PET 0,60 com as nanopartículas de TiO_2 -OPM resistirem ao calor até temperaturas mais altas do que os nanocompósitos com TiO_2 comercial, mostrando que a adição de TiO_2 sem o grupo peroxo não pode melhorar a estabilidade térmica das misturas do PET. Também parece que as nanopartículas de TiO_2 -OPM, possivelmente por interagir mais fortemente com a cadeia do polímero, tem o efeito na degradação menos pronunciado quando comparado ao TiO_2 comercial.

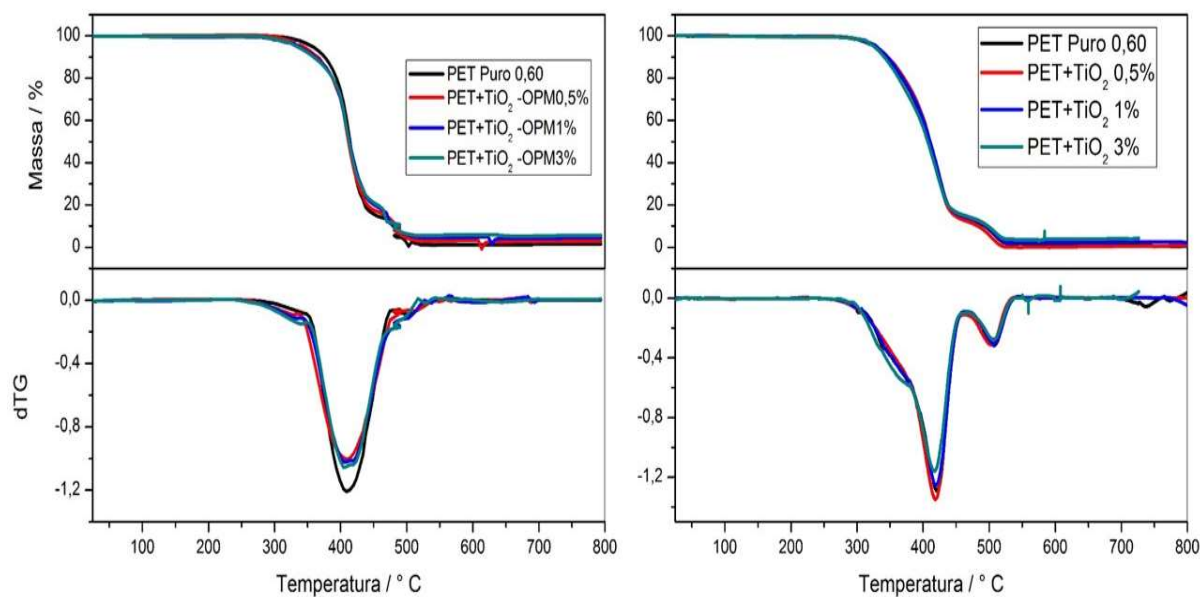


FIGURA 5.13 - Análise termogravimétrica e derivada TGA dos nanocompósitos de PET 0,60 modificados com TiO_2 -OPM e TiO_2 comercial realizada em atmosfera de ar sintético.

TABELA 5.5 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (T_i), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (T_{max}) e a diferença entre T_{max} e T_i (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,60 OPM.

Material	T_i	T_{max}	$\Delta T = T_{\text{max}} - T_i$
PET 0,60	375	410	35
PET-0,5%-OPM	368	410	42
PET-1%-OPM	363	410	47
PET-3%-OPM	362	410	48

TABELA 5. 6 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (T_i), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (T_{max}) e a diferença entre T_{max} e T_i (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,60 COM.

Material	T_i	T_{max}	$\Delta T = T_{max} - T_i$
PET 0,60	375	410	35
PET-0,5%-TiO ₂	351	417	66
PET-1%-TiO ₂	348	417	69
PET-3%-TiO ₂	342	417	75

Para avaliar se as nanopartículas induziam a degradação na matriz polimérica foram realizadas medidas de viscosidade intrínseca nos materiais estudados. A viscosidade intrínseca $[\eta]$ (VI) dos materiais foi determinada de acordo com a norma ASTM D4603.¹⁰⁵ Todas as amostras foram previamente secas por 6 horas a 160 °C. Determinou-se que 10 mL de solução era suficiente para a realização das medidas, que foram realizadas por duplicata. Pesou-se entre 0,0495 e 0,0505g das amostras em um balão volumétrico de 10 mL, que foi completado com uma solução previamente preparada de fenol/1,1,2,2 tetracloroetano com 60/40% em massa e dissolveu-se a amostra com agitação constante a uma temperatura em torno de 110°C por aproximadamente 15 minutos. As amostras foram resfriadas e foram realizadas as medidas na temperatura de 30 °C. As medidas consistem na determinação do tempo que a solução polimérica levou para fluir em uma região estabelecida do viscosímetro.

Os valores de VI foram obtidos a partir da equação de Billmeyer (Fig. 5.14) utilizada para estabelecer uma relação empírica entre a viscosidade intrínseca e a relativa, esta última diretamente relacionada com o tempo.

$$[\eta] = 0,25(\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r) / C$$

$[\eta]$ = Viscosidade Intrínseca

η_r = Viscosidade relativa, obtida pela relação t/t_0

C = Concentração da solução do polímero em g/dL

FIGURA 5.14 - Equação de Billmeyer, onde na viscosidade relativa, t é o tempo de fluxo médio da solução polimérica e t_0 é o tempo médio de fluxo do solvente, ambos medidos em segundos.

Neste estudo foi realizada uma adaptação nesta equação, onde o t_0 foi considerado como tempo médio de fluxo do solvente contendo as nanopartículas de TiO₂-OPM e TiO₂ comercial que foram considerados como branco. Esta adaptação foi feita a fim de eliminar o efeito de ambas as nanopartículas na medida da viscosidade intrínseca dos nanocompósitos.

Analisando os valores obtidos na Tabela 5.7 de viscosidade intrínseca, pode-se observar um aumento nos valores de VI para os nanocompósitos com ambas as nanopartículas em reação ao PET 0,60 puro, o que pode estar associado com a forte interação das nanopartículas com a matriz polimérica do PET. O aumento na VI pode acarretar em uma maior resistência mecânica e química dos nanocompósitos. Fazendo a comparação entre as nanopartículas, nota-se que o TiO₂-OPM apresenta um aumento maior na viscosidade intrínseca do que o TiO₂ comercial, isto pode significar que as nanopartículas de TiO₂-OPM tem uma interação mais forte com as cadeias do polímero do que as de TiO₂ comercial. O que pode estar relacionado com a alta reatividade do óxido de titânio e ao tamanho das suas nanopartículas.

TABELA 5.7 - Resultados referentes a viscosidade intrínseca, apresentando valores médios e desvio-padrão das amostras.

Material	Viscosidade intrínseca $[\eta]$ (dL/g)	Desvio Padrão (dL/g)
PET 0,60	0,55	0,02
PET 0,60 OPM 0,5%	0,71	0,02
PET 0,60 OPM 1%	0,55	0,007
PET 0,60 OPM 3%	0,50	0,01
PET 0,60 TiO ₂ 0,5%	0,61	0,007
PET 0,60 TiO ₂ 1%	0,60	0,01
PET 0,60 TiO ₂ 3%	0,68	0,03

Os testes reológicos contribuíram para a obtenção de resultados experimentais precisos a respeito da viscosidade do PET e sua dependência com a temperatura, facilitando a interpretação dos resultados que serão discutidos nesta seção. Os gráficos na Fig. 5.15 mostram a viscosidade complexa em função da frequência para amostras que passaram pelo processo de secagem. Todas as amostras foram secas em estufa à vácuo a uma temperatura de 160 °C por 6 h e mantidas em embalagens metalizadas muito bem seladas e dentro do dessecador até a realização de todas as medidas que foram realizadas já posteriormente.

As regiões de menores frequências da Figura 5.15 podem indicar as interações entre as partículas e o polímero, bem como o seu grau de dispersão na matriz polimérica. Fazendo a análise dos resultados obtidos na Fig. 5.16, observou-se que a adição das nanopartículas de TiO₂-OPM levou a aumento significativo da viscosidade complexa dos nanocompósitos em relação ao PET 0,60 puro. As magnitudes são diferentes e aumentam com o aumento da quantidade de nanopartículas inseridas. Porém, para o TiO₂ comercial nota-se uma diminuição na viscosidade complexa. Isto mostra que o TiO₂-OPM apresenta uma interação muito mais forte com o polímero. Este aumento na interação pode ser devido a ligação que esteja ocorrendo entre o grupo peroxo e o PET já que estas nanopartículas possuem uma alta

reatividade.¹⁰⁴Também pode haver a influência do tamanho da partícula, já que as nanopartículas do TiO₂-OPM são menores do que as de TiO₂ comercial. A diminuição no tamanho das partículas leva a uma maior área superficial e também conseqüentemente a uma maior interação. Já em maiores frequências é observado o comportamento contrário, onde os nanocompósitos apresentam menores valores de viscosidade complexa em relação ao PET 0,60 puro, isto pode estar relacionado a uma degradação do polímero que acontecem em frequências maiores. Assim, os resultados reológicos em maiores frequências estão de acordo com os de viscosidade intrínseca obtidos anteriormente, com exceção para o PET 0,60 puro. Apesar das partículas de TiO₂-OPM induzirem a degradação da matriz polimérica, elas promovem interações muito significativas com o polímero.

No caso do TiO₂ comercial, quando o PET passou pelo processo de reciclagem pós consumo e depois foi extrudado para a incorporação das nanopartículas de TiO₂, a estrutura do polímero pode ter sido degradada.⁸⁰ Entretanto, a amostra com 3% de TiO₂ comercial apresentou uma viscosidade complexa maior do que o do puro, o que pode ocorrer devido à maior porcentagem de partículas inseridas na matriz polimérica levando a formação de mais aglomerados na superfície¹⁰⁶. Aqui em maiores frequências observa-se um maior valor de viscosidade complexa para os nanocompósitos.

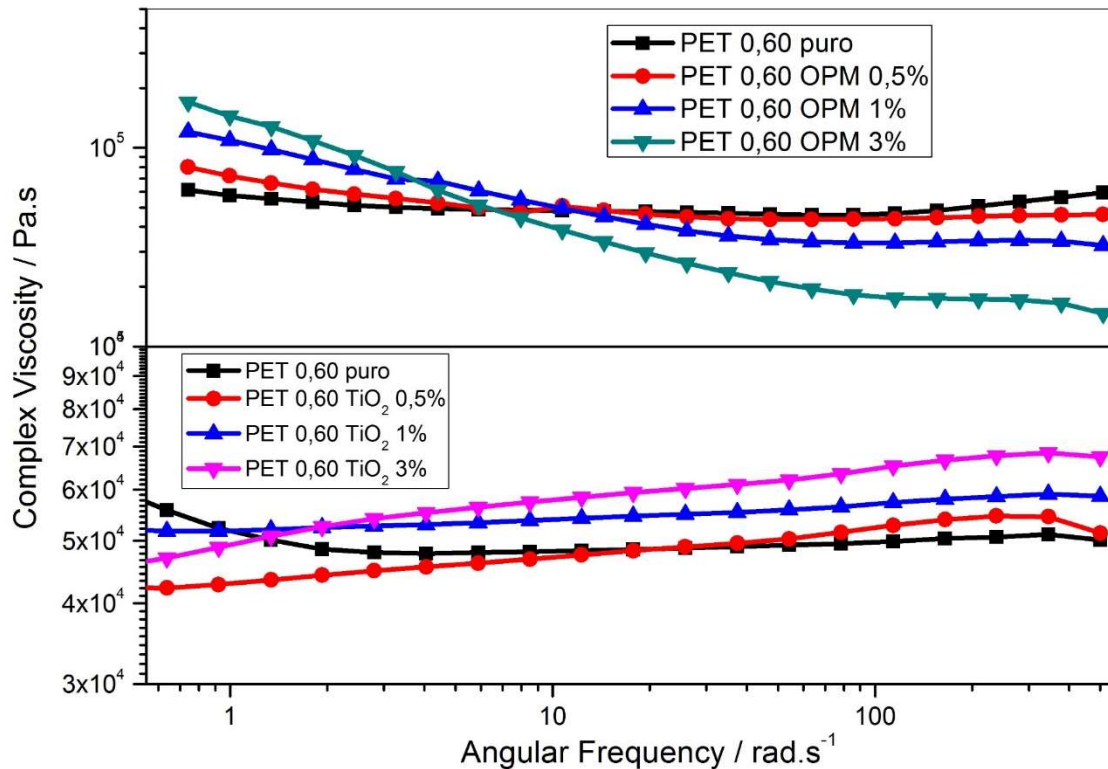


FIGURA 5.15 - Curvas de viscosidade complexa em função da frequência angular para as amostras estudadas.

Também são apresentados os resultados de módulo de armazenamento (G') em função da frequência (Fig. 5.16). Estes resultados avaliam a resposta elástica dos materiais. Analisando estes resultados é possível observar que o PET 0,60 OPM 3% apresentou a maior elasticidade do fundido entre todas as amostras analisadas. O módulo de armazenamento apresenta a mesma tendência dos resultados obtidos para a viscosidade complexa, ou seja, quanto maior a adição de nanopartículas de TiO₂-OPM também houve um aumento de G' . Já o TiO₂ comercial apresentou valores muito próximos do módulo de armazenamento dos seus nanocompósitos e o PET 0,60 puro. Isto mostra mais uma vez que o TiO₂-OPM apresenta uma interação muito mais forte.

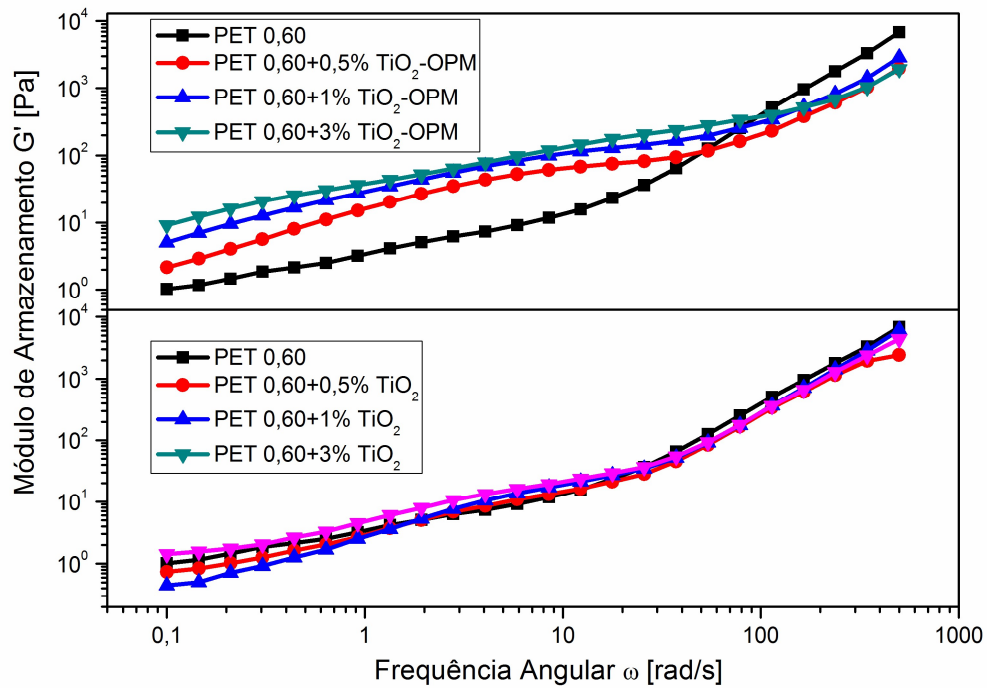


FIGURA 5.16 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,60 TiO_2 -OPM e PET 0,60 TiO_2 comercial.

A contribuição viscosa dos materiais foi avaliada com base nas curvas de módulo de perda (G'') em função da frequência (Fig. 5.17). As respostas viscosas de todos os materiais foram analisadas e foi observado que o módulo de perda (G'') apresenta a mesma tendência dos resultados obtidos para G' , ou seja, quanto maior a adição de nanopartículas maiores os valores tanto de G' quanto de G'' . O nanocompósito de PET OPM 3% apresentou maiores valores dos módulos quando comparado aos polímeros puros, mostrando que o PET oriundo de material pós-consumo extrudado com a adição das nanopartículas de TiO_2 -OPM apresentou maior viscosidade que o polímero puro.

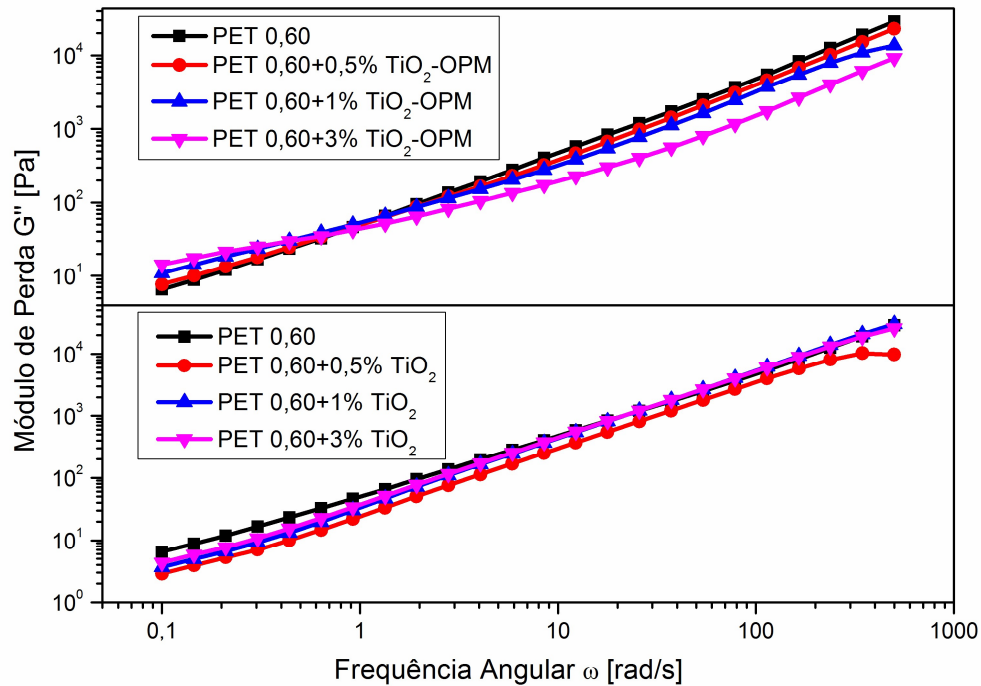


FIGURA 5.17 - Módulo de perda (G'') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,60 TiO_2 -OPM e PET 0,60 TiO_2 comercial.

A microscopia de varredura foi realizada para todos os nanocompósitos obtidos, o PET 0,60 TiO_2 -OPM e o PET 0,60 TiO_2 comercial (Fig. 5.18), as imagens de MEV mostram a dispersão de TiO_2 -OPM no PET 0,60. Foi feita uma fratura criogênica para a realização das medidas. Analisando as imagens observou-se que as nanopartículas TiO_2 -OPM formam aglomerados de pequenas partículas, dispersas pelo polímero. A maior eficácia de nucleação das nanopartículas de TiO_2 -OPM no PET 0,60 pode estar relacionada às nanopartículas estarem mais aglomeradas com uma interface mais coesa.

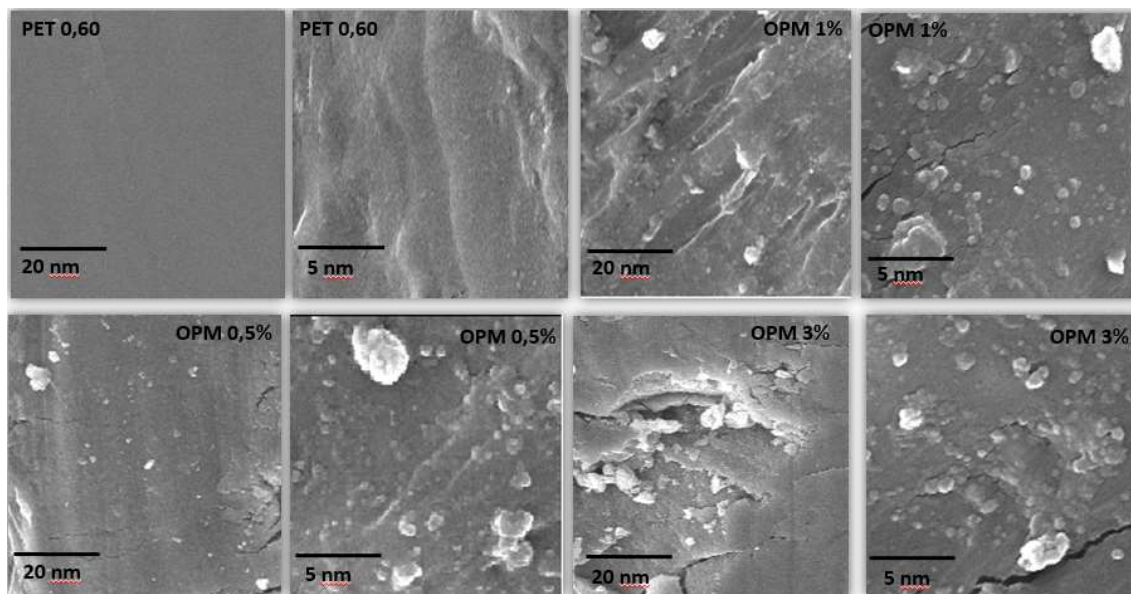


FIGURA 5.18 – Imagens de MEV: PET 0,60; PET 0,60 OPM 0,5%; PET 0,60 OPM 1% e PET 0,60 OPM 3%.

As imagens de MEV na Fig. 5.19 mostram a dispersão das nanopartículas de TiO_2 comercial no PET 0,60. Aqui também é possível observar que há uma boa dispersão do dióxido de titânio comercial na matriz polimérica.

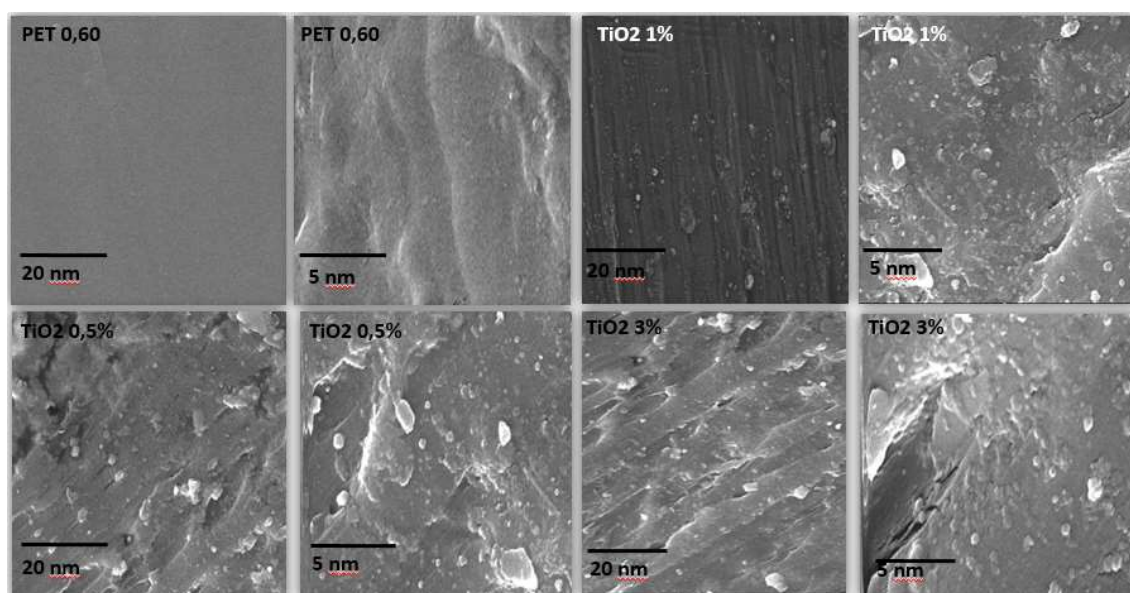


FIGURA 5.19 – Imagens de MEV: PET 0,60; PET 0,60 COM 0,5%; PET 0,60 COM 1% e PET 0,60 COM 3%.

5.3.2 - Nanocompósitos do PET 0,80

5.3.2.1 - Caracterizações dos Materiais

Os nanocompósitos de PET 0,80 foram caracterizados pelas mesmas análises do PET 0,60. A adição das nanopartículas de TiO_2 -OPM e TiO_2 comercial na matriz polimérica do PET 0,80 também manteve a mesma tendência de deslocar a T_g para valores mais altos para os nanocompósitos de PET/ TiO_2 -OPM e PET/ TiO_2 comercial contendo 0,5 %, 1 % e 3 % em massa. Nesse caso, também foi observado um aumento na T_g em ambos nanocompósitos relacionado ao acréscimo da quantidade de nanopartículas adicionadas. Pode-se observar que as partículas induzem a uma restrição da mobilidade das cadeias na fase amorfa o que causa um aumento na T_g .

O pico endotérmico do PET 0,80 puro aparece a 252° C e corresponde à temperatura de fusão(T_m). Os nanocompósitos apresentam picos de transição iguais aos PET 0,80 puro apresentados nos termogramas de DSC. Entretanto, neste caso houve uma diminuição nos valores de ΔH_m e X_c . Neste caso, também houve aumento da T_c dos nanocompósitos em relação ao polímero puro. Isto mostra que as nanopartículas também agem como agentes nucleantes no PET 0,80. Porém, há uma diminuição na porcentagem de cristalização que pode ser associada ao polímero, neste caso, apresentar uma maior viscosidade intrínseca. Todos esses valores podem ser visualizados nas Tabelas 5.8 e 5.9.

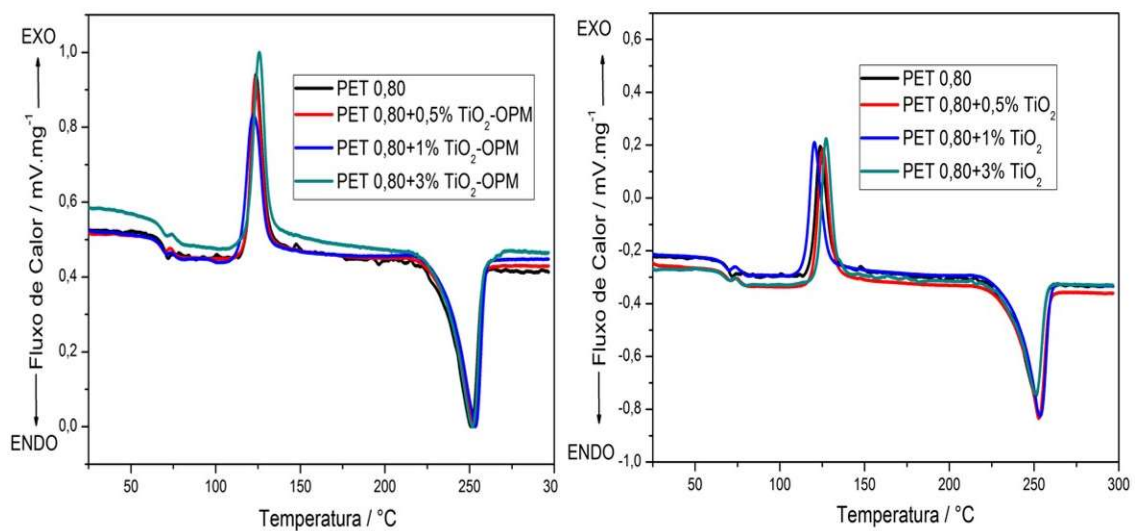


FIGURA 5.20 – Termogramas referentes ao 1º aquecimento.

TABELA 5. 8 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO₂-OPM no primeiro e segundo aquecimentos.

1° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,80	70	122	252	41,7	76,5	57
PET-0,5%-OPM	73	123	252	44,4	70,8	52
PET-1%-OPM	74	125	252	39,8	69,9	52
PET-3%-OPM	75	122	252	45,1	71,6	53
2° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET	75		248		76,3	57
PET-0,5%-OPM	76		248		70,4	52
PET-1%-OPM	76		248		69,8	52
PET-3%-OPM	77		251		71,2	53

TABELA 5.9 - Valores obtidos de DSC para as nanopartículas de TiO₂ comercial no primeiro e segundo aquecimentos.

1° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET 0,80	70	122	252	41,7	76,5	57
PET-0,5%-TiO ₂	72	122	252	46,1	70,9	52
PET-1%-TiO ₂	73	123	252	44,1	76,1	56
PET-3%-TiO ₂	75	125	252	40,8	67,3	50
2° Aquecimento						
Material	Tg / °C	Tc / °C	Tm / °C	ΔHc / j/g	ΔHm / j/g	Xc / %
PET	75		248		76,3	57
PET-0,5%-TiO ₂	76		248		70,7	52
PET-1%-TiO ₂	76		248		75,8	56
PET-3%-TiO ₂	77		248		66,9	50

Foi realizada a avaliação do comportamento térmico dos nanocompósitos para avaliar a sua degradação da mesma maneira como foram feitas para o PET 0,60. A temperatura variou de 25 até 800 °C em suporte de alumina usando cerca de 10 mg da amostra em cada análise. Todas

as medidas foram realizadas em duplicata. A temperatura inicial de perda de massa (T_i) foi considerada à temperatura quando a amostra perde 10%¹ de sua massa, a temperatura máxima de perda de massa (T_{max}) foi determinada pelo valor máximo da sua primeira derivada e a diferença entre T_{max} e T_i (ΔT).

A Fig.5.21 mostra que a temperatura de decomposição para o PET 0,80 com as nanopartículas de TiO_2 -OPM tem uma temperatura inicial T_i entre 349 a 355 °C e uma temperatura máxima T_{max} de 427°C, como mostrado na Tabela 5.10. Pode-se notar que a T_i diminui com o aumento da porcentagem de TiO_2 -OPM em relação ao PET 0,80 puro. Também é possível observar que essa degradação ocorre com uma diferença de temperatura de 6°C. Com observado na Tabela 5.11, foi obtido uma temperatura inicial T_i entre 349 a 365°C para as nanopartículas de TiO_2 comercial e uma temperatura máxima T_{max} em 427°C. As nanopartículas de TiO_2 -OPM também sofreram uma degradação em uma temperatura mais baixa do que o PET puro, porém, em relação ao o óxido de titânio comercial degrada mais que as nanopartículas de TiO_2 -OPM. Aqui observa-se uma diferença de 16°C na temperatura de degradação. Como foi observado para o PET 0,60, a estabilidade térmica do PET reciclado diminui com a adição das nanopartículas, porém, nota-se que os nanocompósitos com a adição de TiO_2 -OPM apresentam uma estabilidade térmica maior em relação à adição do TiO_2 comercial, o que pode estar relacionado a alta reatividade do grupo peroxo e também parece que as nanopartículas de TiO_2 -OPM, possivelmente por interagir mais fortemente com a cadeia do polímero, tem o efeito na degradação inicial retardado.

Fazendo a comparação entre o PET 0,60 e 0,80, observa-se que o PET 0,60 tem uma estabilidade térmica menor do que o PET 0,80. A estabilidade térmica dos nanocompósitos diminui em relação ao PET puro

com a adição com as nanopartículas de TiO_2 -OPM, porém a estabilidade térmica da mistura PET/ TiO_2 -OPM e maior do que a da mistura PET/ TiO_2 comercial.

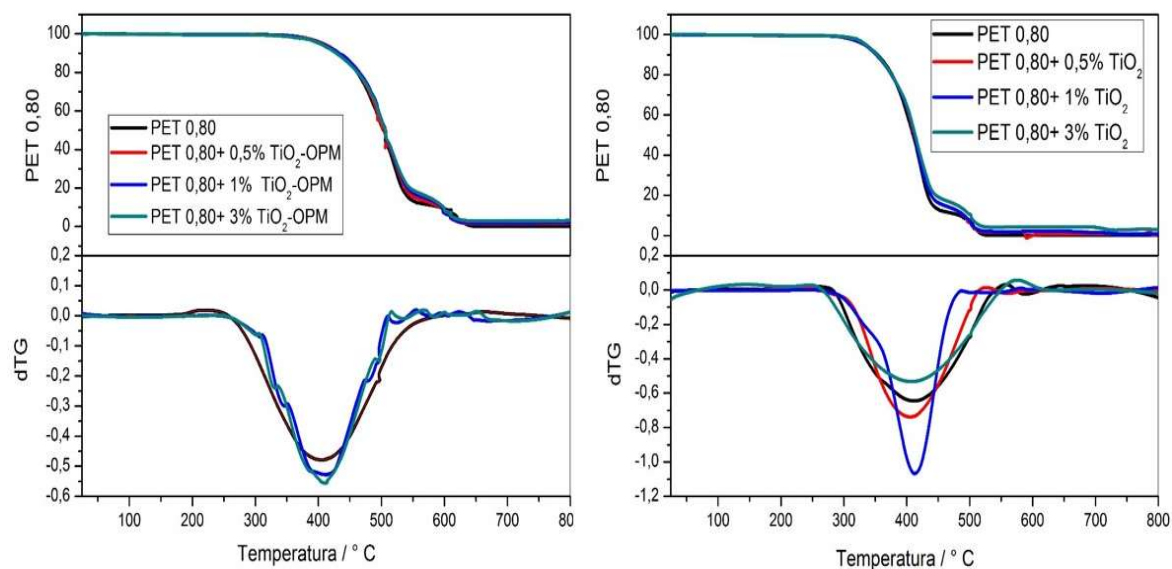


FIGURA 5.21 - Análise termogravimétrica e derivada TGA dos nanocompósitos de PET 0,60 modificados com TiO_2 -OPM e TiO_2 comercial realizada em atmosfera de ar sintético.

TABELA 5.10 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,80 OPM.

Material	Ti	Tmax	$\Delta T = \text{Tmax} - \text{Ti}$
PET 0,80	355	427	72
PET-0,5%-OPM	354	428	74
PET-1%-OPM	350	430	80
PET-3%-OPM	349	430	81

TABELA 5. 11 - Valores obtidos de temperatura inicial de perda de massa (Ti), neste trabalho, temperatura máxima de perda de massa (Tmax) e a diferença entre Tmax e Ti (ΔT) para nanocompósitos de PET 0,80 COM.

Material	Ti	Tmax	$\Delta T = T_{max} - T_i$
PET 0,80	355	427	72
PET-0,5%-TiO ₂	350	427	67
PET-1%-TiO ₂	349	427	66
PET-3%-TiO ₂	349	427	62

Os valores obtidos de viscosidade intrínseca do PET 0,80 são mostrados na Tabela 5.12, onde pode-se observar uma queda nos valores de VI em reação ao PET 0,80 puro em ambos os nanocompósitos. Isto pode estar associado com o maior valor de viscosidade intrínseca apresentada por esse polímero puro. A diminuição na VI pode acarretar em uma menor resistência mecânica e química dos nanocompósitos em relação ao polímero puro, o que pode estar associado com a degradação do polímero no nanocompósito. Fazendo a comparação entre as nanopartículas, nota-se que o TiO₂-OPM apresenta uma diminuição um pouco menor na viscosidade intrínseca do que o TiO₂ comercial. Novamente, este comportamento pode significar que as nanopartículas de TiO₂-OPM tem uma interação mais forte com as cadeias do polímero do que as de TiO₂ comercial, o que pode estar relacionado com a alta reatividade do óxido de titânio e ao menor tamanho das suas nanopartículas de TiO₂-OPM. Percebe-se também que a inserção das nanopartículas tem maior influência no o PET 0,60 do que no PET 0,80.

TABELA 5.12 - Resultados referentes a viscosidade intrínseca, apresentando valores médios e desvio-padrão das amostras.

Material	Viscosidade intrínseca $[\eta]$ / (dL/g)	Desvio Padrão / (dL/g)
PET 0,80	0,72	0,03
PET 0,80 OPM 0,5%	0,72	0,01
PET 0,80 OPM 1%	0,41	0,01
PET 0,80 OPM 3%	0,49	0,005
PET 0,80 TiO ₂ 0,5%	0,7	0,03
PET 0,80 TiO ₂ 1%	0,49	0,005
PET 0,80 TiO ₂ 3%	0,48	0,005

Fazendo a análise dos resultados obtidos na Fig. 5.22, observou-se a mesma tendência dos resultados apresentados para o PET 0,60, que a adição das nanopartículas de TiO₂-OPM levou a aumento na viscosidade complexa dos seus nanocompósitos com magnitudes diferentes aumentando com o aumento da porcentagem de nanopartículas. Também aqui para o TiO₂ comercial nota-se uma diminuição na viscosidade complexa. O que mostra, mais uma vez, que o TiO₂-OPM apresenta uma interação muito mais forte, este aumento na interação pode ser devido a ligação que esteja ocorrendo entre o grupo peroxo e o PET 0,80 já que estas nanopartículas possuem uma alta reatividade. Também pode haver a influência do tamanho da partícula pois a diminuição no tamanho das partículas leva a uma menor área superficial e também conseqüentemente a uma maior interação. Também é notado o comportamento contrário em maiores frequências, quando os nanocompósitos apresentam menores valores de viscosidade complexa em relação ao PET 0,80 puro, o que pode estar relacionado a uma degradação do polímero que acontecem em frequências maiores.

É possível observar que a introdução do TiO₂ comercial no PET 0,80 resultou na mesma tendência daquela obtida no PET 0,60. Quando o PET passou pelo processo de reciclagem pós consumo e depois foi extrudado para a incorporação das nanopartículas de TiO₂, a estrutura do polímero pode ter sido degradada, resultando em nanocompósito com propriedades

mecânicas inferiores às do PET 0,80 puro. Entretanto, a amostra com 3% de TiO_2 comercial apresentou uma viscosidade complexa maior do que o do puro, isso pode ocorrer devido à maior porcentagem de partículas inseridas na matriz polimérica levando a formação de mais aglomerados na superfície. Em maiores frequências observa-se um maior valor de viscosidade complexa para os nanocompósitos.

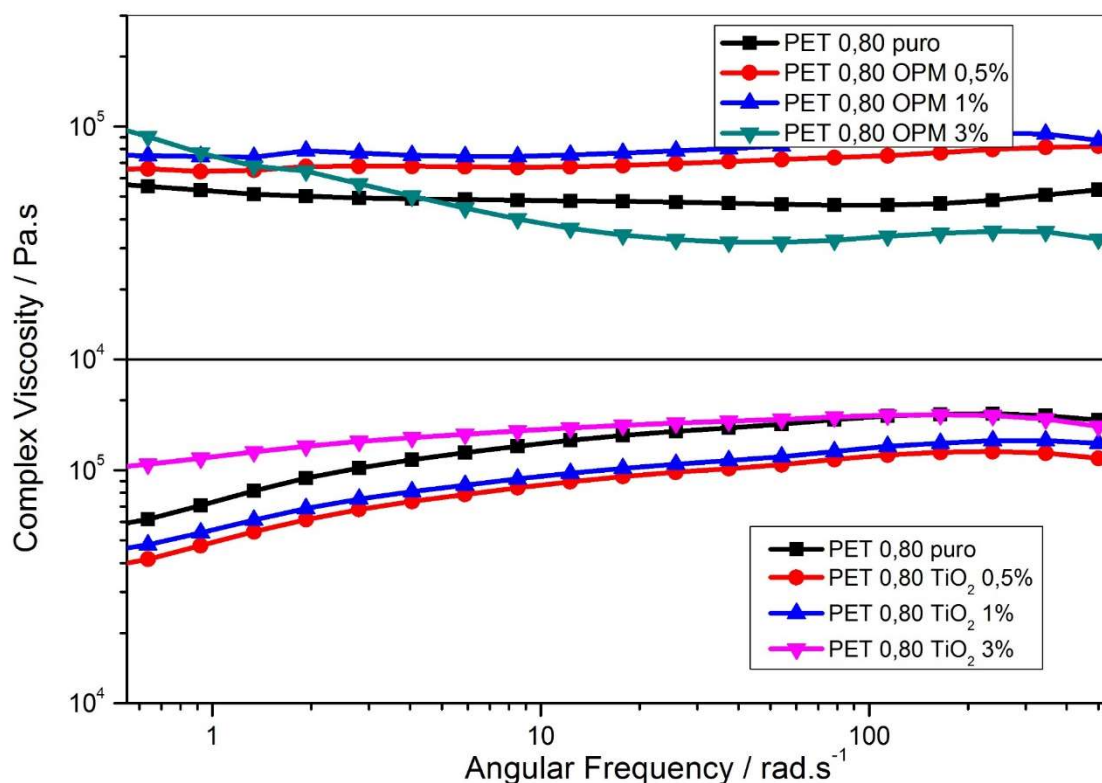


FIGURA 5.22 – Curvas de viscosidade complexa sob cisalhamento em função da frequência em regime oscilatório.

Também são apresentados os resultados de módulo de armazenamento (G') em função da frequência (Fig. 5.23) dos materiais preparados com PET 0,80. Os resultados avaliaram a resposta elástica dos materiais. É possível observar que os resultados corroboram com os obtidos para o PET 0,60, onde aqui também o PET 0,80 OPM 3% apresentou a maior

elasticidade do fundido entre todas as amostras analisadas. O módulo de armazenamento apresenta a mesma tendência dos resultados obtidos para a viscosidade complexa, ou seja, quanto maior a adição de nanopartículas de TiO_2 -OPM maior o valor de G' . Já nanocompósitos com TiO_2 comercial apresentaram valores muito próximos do módulo de armazenamento do PET 0,80 puro. Isto mostra mais uma vez que o TiO_2 -OPM apresenta uma interação muito mais forte.

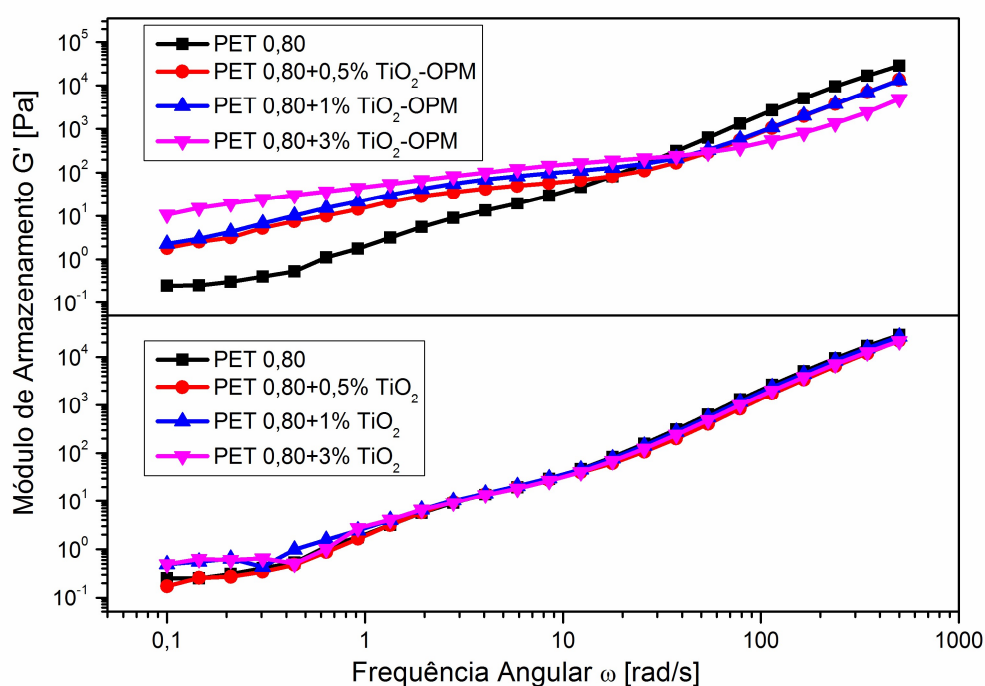


FIGURA 5.23 - Módulo de armazenamento (G') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,80 TiO_2 -OPM e PET 0,80 TiO_2 comercial.

A contribuição viscosa dos materiais do PET 0,80 também foi avaliada com base nas curvas de módulo de perda (G'') em função da frequência (Fig. 5.24). A resposta viscosa de todos os materiais forma analisadas e foi observado que o módulo de perda (G'') apresenta a mesma tendência dos resultados obtidos para G' , ou seja, quanto maior a adição de nanopartículas maiores os valores tanto de G' quanto de G'' . O

nanocompósito com 3 % de TiO_2 -OPM apresentou maiores valores dos módulos quando comparado aos polímeros puros, sugerindo que o PET oriundo de material pós-consumo extrudado com a adição das nanopartículas de TiO_2 -OPM apresentou maior viscosidade, mostrando a mesma tendência dos resultados apresentados para o PET 0,60.

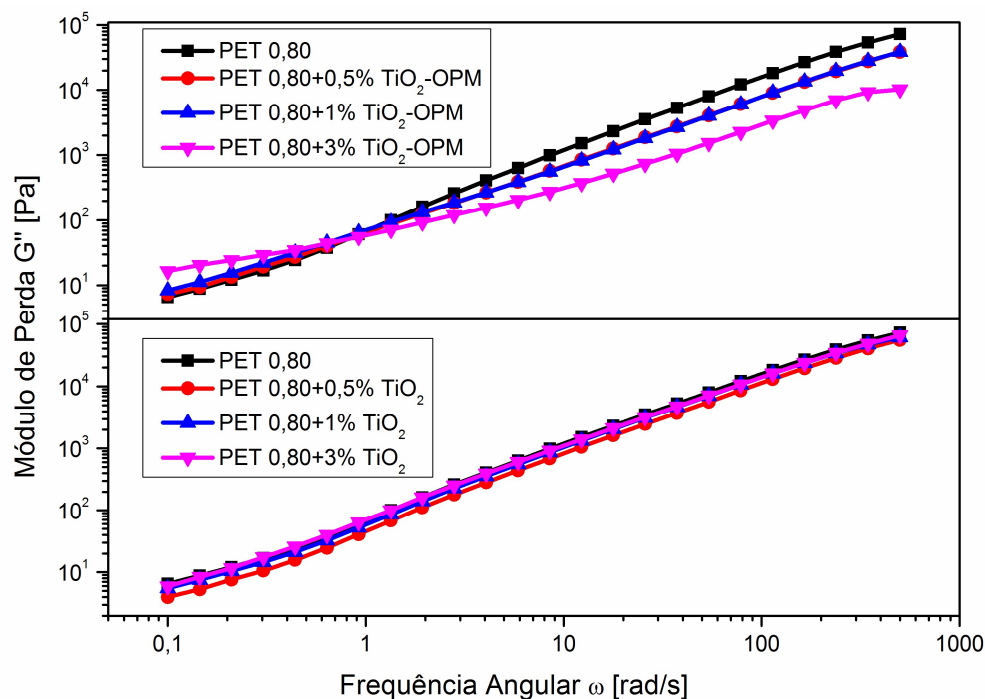


FIGURA 5.24 - Módulo de perda (G'') em função da frequência para os nanocompósito de PET 0,80 TiO_2 -OPM e PET 0,80 TiO_2 comercial.

A microscopia de varredura foi realizada para todos os nanocompósitos obtidos com o PET 0,80 com ambas as nanopartículas (Fig. 5.25). As imagens de MEV mostram a dispersão de TiO_2 -OPM em PET 0,80. Para a realização das imagens também foi feita uma fratura criogênica em todos os materiais. Analisando estas imagens observou-se que as nanopartículas TiO_2 -OPM formam pequenos aglomerado que estão dispersos no polímero. O glomerado na dispersão das nanopartículas neste polímero pode ser associada a sua maior eficácia de nucleação.

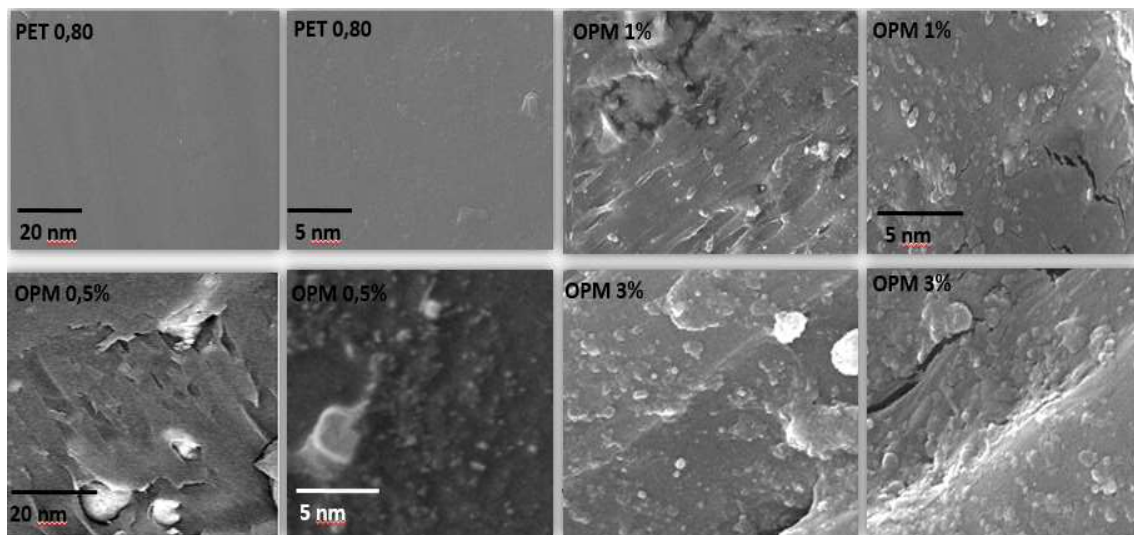


FIGURA 5.25 – Imagens de MEV: PET 0,80; PET 0,80 OPM 0,5%; PET 0,80 OPM 1% e PET 0,80 OPM 3%.

As imagens de MEV (Fig. 5.26) também mostram a dispersão das nanopartículas de TiO_2 comercial no PET 0,80. Aqui também é possível observar que há uma boa dispersão do dióxido de titânio comercial na matriz polimérica.

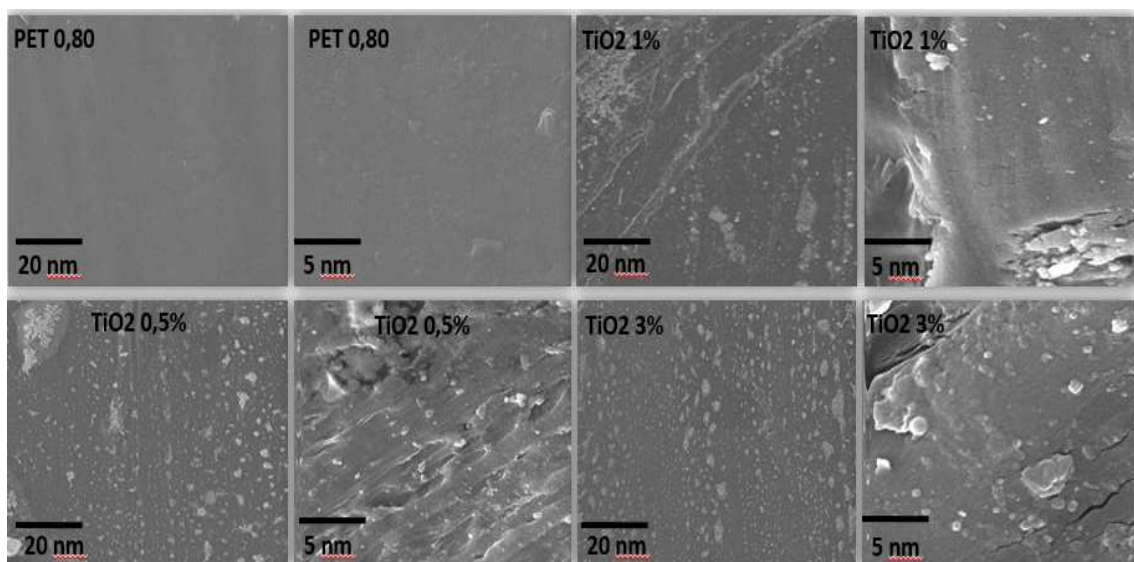


FIGURA 5.26 - Imagens de MEV: PET 0,80; PET 0,80 COM 0,5%; PET 0,80 COM 1% e PET 0,80 COM 3%.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES

O dióxido de titânio reativo ($\text{TiO}_2\text{-OPM}$) sem amônia foi sintetizado com sucesso pelo método OPM, onde houve a retirada do hidróxido de amônio do processo de síntese. Foi observado, através dos resultados obtidos em comparação com o $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ com amônia, que ambos os materiais apresentaram uma perda de massa em dois estágios no primeiro entre 75 - 80°C correspondente a perda de isopropanol e o segundo entre 200-300°C que corresponde ao grupo peroxo presente na superfície. Ambos $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ precursores apresentaram uma pequena cristalização e mistura de fases. Isto que esta modificação na síntese não afetou em nada o resultado final do material, mantendo todas as propriedades necessárias para a obtenção dos nanocompósitos de interesse. Foram utilizados como precursores para a obtenção dos nanocompósitos do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ sem amônia e o TiO_2 comercial. Os nanocompósitos de PET 0,60 e PET 0,80 com a inserção de ambas as nanopartículas foram obtidos com sucesso pelo processo de extrusão. Os resultados das análises das amostras destes materiais mostraram que houve interação entre as nanopartículas e a matriz polimérica do PET reciclado, e também apresentou influência em suas propriedades. As nanopartículas de $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ mostraram um maior impacto nas propriedades no PET reciclado do que as de TiO_2 comercial, apresentando maior T_c e porcentagem de cristalização, aumento nos valores de viscosidade intrínseca, também foi observado aumento nos valores de viscosidade complexa dos nanocompósitos. Isto comprova a forte interação do $\text{TiO}_2\text{-OPM}$ com a matriz polimérica do PET reciclado, que pode estar associada a sua elevada reatividade devido à presença de grupos peroxo e ao tamanho de partícula.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CROSS, L. E. & NEWNHAM, R. E. "History of ferroelectrics". *Ceramics and Civilization*. In: *High Technology Ceramics - Past, Present and Future*, Am. Ceram. Soc., **3**: 289, 1987.
2. HAERTLING, G. "Ferroelectric ceramics - history and technology". *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**: 797, 1999.
3. MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. "Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo." *Polímeros: ciência e tecnologia* 8 (2), 68-75, 2013.
4. MANCINI, S. D.; FRATTINI, e ZANIN, M. - "Reciclagem como alternativa viável para a minimização dos resíduos sólidos urbanos", 4a Reunião da Sociedade Brasileira de Pesquisadores Nikkeis, São Carlos, SP, 1996.
5. ZANIN, M.; MANCINI, S.D. "Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia." *SciELO-EdUFSCar*, 2015.
6. EHRIG, R.J. "Plastics Recycling- Products and Processes." New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1992.
7. CANTO, L.B. "Aspects regarding the efficiency of nanosilica as an interfacial compatibilizer of a polypropylene/ethylene vinyl-acetate immiscible blend." *Polym. Test.* 2019; 73:135–142. doi: 10.1016/j.polymertesting, 2018.

8. FENOUILLOT, F.; CASSAGNAU, P.; MAJESTÉ, J.C. “Uneven distribution of nanoparticles in immiscible fluids: Morphology development in polymer blends.” *Polymer*. 2009; 50:1333–1350. doi: 10.1016/j.polymer.2008.
9. SALZANO, M.; FILIPPONE, G. “Effects of nanoparticles on the morphology of immiscible polymer blends-Challenges and opportunities.” *Eur. Polym. J.* 2016;83:10–21. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2016.
10. MATXINANDIARENA, E.; MÚGICA, A.; ZUBITUR, M.; YUS, C.; SEBASTIÁN, V.; IRUSTA, S.; LOAEZA, A. D.; SANTANA, O.; MASPOCH, M. L.; PUIG, C.; MÜLLER, V. “The Effect of Titanium Dioxide Surface Modification on the Dispersion, Morphology, and Mechanical Properties of Recycled PP/PET/TiO₂ PBNANOs.” *Polym. J.* 11 10: 1692, 2019.
11. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. " Lead hafnate (PbHfO₃) perovskite powders obtained by the oxidant peroxo method free from halides and carbon". *J. Am. Ceram. Soc.*, 85: 2107, 2002.
12. EL-ZAIRY, E.M.R.; MORGAN, N.N. “Functionalization of Polyester Fabric with UV-Protection and Antibacterial Property by Means of Atmospheric Glow Discharge.” *Int. J. Text. Sci.* 4 113–117, 2015.
13. REYES-CORONADO, D.; RODRÍGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; COSS, R. & OSKAM, G. "Phase-pure TiO₂ nanoparticles: brookite and rutile". *Nanotechnology*, 19: 145605, 2008.

14. DIEBOLD, U. "The surface science of titanium dioxide". Surf Sci Rep, **48**: 53, 2003.
15. Di PAOLA, A.; BELLARDITA, M. & PALMISANO, L. "Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst". Catal Today, **3**: 36, 2013.
16. FRANCATTO, P. "Reatividade Das Nanopartículas De Dióxido De Titânio Com A Superfície Modificada Por Grupos Peróxido." São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2016. Dissertação de Mestrado.
17. WAHI, R. K.; LIU, Y.; FALKNER, J. C. & COLVIN, V. L. "Solvothermal synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanocrystals with ultrahigh surface area". J. Colloid Interf. Sci., **302**: 530, 2006.
18. BRAGA, A. N. S.; DUARTE-NETO, J. F.; MENEZES, R. R.; LIRA, H. L. & NEVES, G. A. "Síntese de mulita pelo processo sol-gel: uma revisão da literatura". REMAP., **9**: 60, 2014.
19. ANTON, L. B. & BRAGA, A.N.S. "Nanopartículas de TiO₂: síntese pelo método sol-gel e técnicas de caracterização". Sci Amazon, **4**: 36, 2015.
20. PECHINI, M .P. "Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating methods using the same to form a capacitor". U.S. Patent 3,330,697, July 11, 1967.
21. LEITE, E. R.; SOUZA, M. G.; LONGO, E. & VARELA, J. A. "Influence of polymerization on the synthesis of SrTiO₃: part I. characteristics of the polymeric precursors and their thermal decomposition". Ceram. International **21**: 143, 1995.

22. NOGUEIRA, A. E. ; LONGO, E.; LEITE, E. R. & CAMARGO, E. R. "Visible-light photocatalysis with bismuth titanate ($\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$) particles synthesized by the oxidant peroxide method (OPM)". *Ceram Int*, **41**: 12073, 2015.
23. CAMARGO, E. R. & KAKIHANA, M. "Peroxide-based route free from halides for the synthesis of lead titanate powder". *Chem. Mater.*, **13**: 1181, 2001.
24. TENGVALL, P.; VIKINGE, T. P.; LUNDSTRÖM, I. & LIEDBERG, B. "FT-Raman spectroscopic studies of the degradation of titanium peroxy gels made from metallic titanium and hydrogen peroxide". *J. Colloid Interface Sci.*, **160**: 10, 1993.
25. CAMARGO, E. R.; POPA, M.; FRANTTI, J. & KAKIHANA, M. "Wet-chemical route for the preparation of lead zirconate: An amorphous carbon- and halide-free precursor synthesized by the hydrogen peroxide based route". *Chem. Mater.*, **13**: 3943, 2001.
26. CAMARGO, E. R.; LONGO, E.; LEITE, E. R. & MASTELARO, V. R. "Phase evolution of lead titanate from its amorphous precursor synthesized by the OPM wet-chemical route". *J. Solid State Chem.*, **177**: 1994, 2004.
27. EHRIG, R.J. *Plastics Recycling- Products and Processes*, New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1992.
28. RABELLO, M. S. "Estudo da cristalização a frio do PET para produção de embalagens." *Revista eletrônica de materias e processo*. V.3.2., 2008.

29. SILVA, A. M. L. M. V. “Cinética de cristalização do Poli (tereftalato de etileno) comercial.” Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA, 1991. Dissertação de Mestrado.
30. DU, X. H.; ZHAO, C. S.; WANG, Y. Z.; ZHOU, Q.; DENG, Y.; QU, M. H. YANG, B. “Thermal Oxidative degradation behaviours of flame-retardant thermotropic liquid crystal copolyester/PET blends.” *PET/Polymer* **48**, 172-177, 2006.
31. ZHAO, J.; YANG, J.; SONG, R.; LINGHU, X.; FAN, Q. “The affect of annealing on the subsequent cold crystallization of amorphous poly (ethylene terephthalate).” *Eur. Polym J.* **38**, 645-648, 2002.
32. BOVE, L.; D’ANIELLO, C.; GORRASI, G.; GUADAGNO, L.; VITTORIA, V. “Transport properties of poly(ethylene terephthalate) crystallized from the glassy state.” *Poly. Adv. Tech.* **7**, 858-862, 1994.
33. VIANA, J. C.; ALVES, N. M.; MANO, J. F. “Morfology and mechanical properties of injection molded poly(ethylene terephthalate).” *Polym. Eng. Sci.* **44**, 2174-2184, 2004.
34. HU, Y. S.; LIU, R. Y. F.; ROGUNOVA, M.; SCHIRALDI, D. A.; NAZARENKO, S.; HILTNER, A.; BAER, E. “Oxygen-barrier properties of cold-crystallized and melt-crystallized poly(ethylene terephthalate-co-4,4-benzoate).” *J. Appl. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **40**, 2685-2698, 2005.
35. BET-MOUSHOUL, E.; MANSOURPANAH, Y.; FARHADI, K.; TABATABAEI, M. “TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: a review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes.” Elsevier B.V., 2015.

36. BARROS, A.L.; DOMINGOS, A.A.Q.; FECHINE, P.B.A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R.F. “PET as Support Material for TiO₂ in Advanced Oxidation Processes.” J. APPL. POLYM. SCI. 2014.
37. YAMADA, T.; HAO, L.; TADA, K.; KONAGAYA, S.; LI, G. “Crystallization Characteristics of Pet/TiO₂ Nanocomposites.” MSAIJ, 2(6), 2006.
38. ODIAN, G., 2004, “Principles of Polymerization”, 4 Ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons.
39. ROMÃO, W., SPINACÉ, M.A.S., 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, pp. 121-132, 2009.
40. MACDONALD, W. A. “New Advances in Poly(ethylene terephthalate) Polymerization and Degradation”, *Polymer International*, v. 51, pp. 923-930, 2002.
41. SOARES, A., B. “Produção do Poli (Tereftalato de Etileno) Modificado Com Glicerol e Derivados.” Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2010. Dissertação de Mestrado.
42. OLIVEIRA, J. A. “Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares.” Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2006. Tese de Doutorado.

43. BILLMEYER Jr, F. W. – Textbook of polymer science. Wiley Interscience Publication, New York, 1984.
44. BIAN, J.; YE, S.R.; FENG, L.X. “Heterogeneous Nucleation on the Crystallization poly (ethylene terephthalate).” *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* **41**, 2135-2144, 2003.
45. HOFFMAN, J.D.; LAURITZEN, J.J. “Crystallization of bulk polymers with chain folding: Theory of growth of lamellar spherulites.” *J. Research Natl. Bur. Standards*, **65-A (4)**, 297-336, 1961.
46. BASSET, D.C. “Principles of Polymer Morphology.” Cambridge University Press, Cambridge, 1981.
47. SILVA, A.M.L.M.V. “Cinética de cristalização do Poli (tereftalato de etileno) comercial. Rio de Janeiro, Universidade Federal do Rio de Janeiro, IMA, 1991. Dissertação de mestrado.
48. BAER, E.; COLLIER, J.R.; CARTER, D.R. “Kinetics of spherulitic crystallization.” *Polym. Eng. Sci.* **5**, 22-28, 1965.
49. KENNY, J.M.; MAFFEZZOLI, A.; NICOLAIS, L. “A new kinetic model for polymer crystallization derived by calorimetric analysis.” *Thermochimica Acta* **227**, 83-95, 1993.
50. LIU, T.; MO, Z.; WANG, S.; ZHANG, H. “Nonisothermal Melt and Cold Crystallization Kinetics of Poly (Aryl Ether Ether Ketone Ketone).” *Polym. Eng. Sci.* **37**, 568-575, 1997.

51. NOGALES, A.; EZQUERRA, T.A.; DENCHEV, Z.; CALLEJA, F. J.B. "Induction time for cold crystallization in semi-rigid polymers: PEN and PEEK." *Polymer* **42**, 5711-5715, 2001.
52. WELLEN, R.M.R. "Cinética de cristalização a frio do poli (etileno tereftalato)." Campina grande, Universidade Federal de Campina Grande, 2001. Dissertação de Mestrado.
53. BAIJAL, M. "Plastics polymer science and technology." John Wiley & Sons, New York, 1982.
54. GROENINCKX, G.; REYNAERS, H.; BERGHMANS, H.; SMERTS, G. "Morphology and melting behavior of semicrystalline poly (ethylene terephthalate). I. Isothermally crystallized PET." *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.* **18**, 1311-1324, 1980.
55. PINGPING, Z.; DEZHU, M. "Double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) - 1. Samples isothermally crystallized at low temperature." *Eur. Polym. J.* **33**, 1817-1818, 1999.
56. PINGPING, Z.; DEZHU, M. "Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) (PET): 2. Samples isothermally crystallized at high temperature." *Eur. Polym. J.* **35**, 739-742, 1999.
57. PINGPING, Z.; DEZHU, M. "Study on the double cold crystallization peaks of poly (ethylene terephthalate) - 3. The influence of the addition of calcium carbonate (CaCO₃)." *Eur. Polym. J.* **36**, 2471-2475, 2000.

58. D'ALKAINE, C.V.; OTAGURO, H. "The effect of step isothermal crystallization on the polymer crystalline morphology: The case of isotactic polystyrene." *Polímeros: Ciências e tecnologia* **11**, 234-239, 2001.
59. DANGSEYUN, N.; SRIMOAN, P.; SUPAPHOL, P.; NITHITANAKUL, M. "Isothermal melt-crystallization and melting behavior for three linear aromatic polyesters." *Thermochimica Acta* **409**, 63-77, 2004.
60. AVRAMI, M. - *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103 - "Kinetics of Phase Change. I. General Theory".
61. AVRAMI, M. - *J. Chem. Phys.*, 1940, 8, 212 - "Kinetics of Phase Change. II. Transformation - Time Relations for Random Distribution of Nuclei".
62. AVRAMI, M. - *J. Chem. Phys.*, 1941, 9, 117 - "Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure".
63. SCHULTZ, J.M. *Polymer Materials Science*. Prentice-Hall, New Jersey, 1974.
64. GRENIER, D.; PRUD'HOMME, R.E. "Avrami Analysis: Three Experimental Limiting Factors." *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* **18**, 1655-1657, 1980.
65. SKOGLUND, P.; FRANSSON, A. "Continuous cooling and isothermal crystallization of polycaprolactone." *J. Appl. Polym. Sci.* **61**, 2455-2465, 1996.

66. DI LORENZO, M.L.; SILVESTRE, C. – *Non-isothermal crystallization of polymers*. Prog. Polym. Sci. **24**, 917-950, 1999.
67. OZAWA, T. – *Kinetics of non-isothermal crystallization*. Polymer **12**, 150-158, 1971.
68. MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIM, M. “Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerantes pós-consumo.” Polímeros: Ciência e Tecnologia. 1998.
69. WIEBECK, H.; PIVA, A.M. “Reciclagem do Plástico. Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo.” 1. Ed. São Paulo, SP.; Artliber Editora, 2004.
70. CANEVAROLO JR., S. V. “Ciência dos Polímeros.” 1. Ed. São Paulo, S.P.; Artliber Editora, 2002.
71. DE PAOLI, M. A. "Degradação e Estabilização de Polímeros", p.2,31-33 e 162, 2008.
72. ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. A. S.; 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, **19**, nº 2, p. 121-132, 2009.
73. SAMPERI F, PUGLISI C, ALICATA R, MONTAUDO G. “Thermal degradation of poly (ethylene terephthalate) at the processing temperature.” Polym Degrad Stab. **83**, 2004.

74. SPINACÉ, M. A. “Poli (tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização.” Teste de Doutorado. Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 2000.
75. TODOROV, L. V.; MARTINS, C. I.; VIANA, J. C. “Characterization of PET nanocomposites with diferente nanofillers.” *Solid State Phenomena*, **151**, p. 113-117, 2009.
76. PEREIRA, A. P. S.; DA SILVA, M. H.P.; LIMA, É. P. J.; PAULA, A. S.; TOMMASINI, F. J. “Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Wast.” *Materials Research*, **20**, p. 411-420, 2017.
77. KRACALÍK, M.; STUDENOVSKY, M.; MIKESOVA, J.; KOVAROVA, J.; SIKORA, A.; THOMANN, R.; FRIEDRICH, C. “Recycled PET – Organoclay Nanocomposites with Enhanced Processing and Thermal Stability.” *J. Appl. Polym. Sci.* **106**, p. 2092-2100, 2007.
78. BARROS, A. L.; DOMINGOS, A. A. Q.; FECHINE, P. B. A.; KEUKELEIRE, D.; NASCIMENTO, R. F. “PET as Support Material for TiO₂ in Advanced Oxidation Processes.” *J. Appl. Polym. Sci.* 2014.
79. ZHANG, J.; JI, Q.; SHEN, X.; XIA, Y.; TAN, L.; WANG, F.; KONG, Q. “Flame Retardancy and Non-isothermal Crystallization Behaviour of PET/TiO₂ Nanocomposites.” *Polym. Compos.* **40**, n° 4, 2012.
80. RUSU, M. A.; LEORDEAN, D.; COSMA, C.; FILIP, M.; MOLDOVAN, M.; SILAGHI-DUMITRESCU, L.; ORASAN, O. H. “Characterization polyethylene terephthalate nanocomposites mixing with nano-silica and titanium oxide.” *MATEC Web of Conferences.* **137**, 2017.

81. HAO, L.; TADA, K.; KONAGAYA, S.; LI, G. "Crystallization Characteristics of PET/TiO₂ Nanocomposites." *MSAIJ*, **2** (6), p. 154 – 160, 2006.
82. LI, W.; KARGER-KOCSIS, J.; THOMANN, R. "Compatibilization Effect of TiO₂ Nanoparticles on the Phase Structure of PET/PP/TiO₂ Nanocomposites." *J. Appl. Polym. Sci. Part. B* **47**, p. 1616 – 1624, 2009.
83. RAD, S. H.; RAFIZADE, M.; TAROMI, F. A. "In Situ Polymerization of TiO₂/PET Nanocomposites and their Crystallinity Properties." *Philippine Scientist Journal*. **51**, n°2 p. 79-84, 2014.
84. NOGUEIRA, A. E. Propriedades Fotocatalíticas do Titanato de Bismuto Obtido Pela Rota dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 102 p.
85. STOJANOVIC, B.D.; MARINKOVIC, Z.V.; BRANKOVIC, G.O. & FIDANCEVSKA, E. "Evaluation of kinetic data for crystallization of TiO₂ prepared by hydrolysis method". *J Therm Anal Calorim*, **60**: 595, 2000.
86. BAKARDJIEVA, S.; ŠTENGL, V.; SZATMARY, L.; SUBRT, J.; LUKAC, J.; MURAFKA, N.; NIZNANSKY, D.; CIZEK, K.; JIRKOVSKY, J. & PETROVA, N. "Transformation of brookite-type TiO₂ nanocrystals to rutile: Correlation between microstructure and photoactivity". *J. Mater. Chem.* **16**: 1709, 2006.
87. DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; CECCATO, R.; PALMISANO, L. & PARRINO, F. "Highly active photocatalytic TiO₂ powders obtained by thermohydrolysis of TiCl₄ in water". *J. Phys. Chem. C*, **113**: 15166, 2009.

88. LUÍS, A.M.; NEVES, M.C.; MENDONÇA, M.H. & MONTEIRO, O.C. "Influence of calcination parameters on the TiO₂ photocatalytic properties". *Mater. Chem. Phys.* **125**: 20, 2011.
89. LIAO, Y.; QUE, W.; JIA, Q.; HE, Y.; ZHANG, J. & ZHONG, P. "Controllable synthesis of brookite/anatase/rutile TiO₂ nanocomposites and single-crystalline rutile nanorods array". *J. Mater. Chem.* **22**: 7937, 2012.
90. ALEMANY, L.J.; BANARES, M.A.; PARDO, E.; MARTIN-JIMÉNEZ, F. & BLASCO, J.M. "Morphological and structural characterization of a titanium dioxide system". *Mater Charac.* **44**: 271, 2000.
91. ZHU J.; ZHANG J.; CHEN F.; IINO K.; ANPO M. "High activity TiO₂ photocatalysts prepared by a modified sol-gel method: characterization and their photocatalytic activity for the degradation of XRG and X-GL." *Catalysis.* **35**, p. 261, 2005.
92. PEREIRA, É. A.; MONTANHERA, M. A.; SPADA, E. R.; PAULA, F. R. "Preparação e caracterização de nanopartículas de TiO₂ nas fases anatase e rutila por uma nova rota química." 21º CBECIMAT, Cuiabá, MT, Brasil, 2014.
93. JOSHI, G. P.; SAXENA, N. S.; MANGAL, R.; MISHRA, A. & SHARMA, T. P. "Band gap determination of Ni-Zn ferrites". *Bull. Mater. Sci.*, **26**: 387, 2003.
94. NOGUEIRA, A. E. Propriedades Fotocatalíticas do Titanato de Bismuto Obtido Pela Rota dos Complexos Oxidantes de Peróxido (OPM). São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2014. Tese de doutorado, 102 p.

95. FLORIANO, E. A.; SCALVI, L. V. A. & SAMBRANO, J. R. "Determinação de diagrama de bandas de energia e da borda de absorção em SnO₂, depositado via sol-gel, sobre quartzo". *Cerâmica*, **55**: 88, 2009.
96. KHAN, M.M.; ANSARI, S.A.; PRADHAN, D.; ANSARI, M.O.; HAN, D.H.; LEE, J. & CHO, M.H. "Band gap engineered TiO₂ nanoparticles for visible light induced photoelectrochemical and photocatalytic studies". *J. Mater.Chem. A*, **2**: 637, 2014.
97. LANDMANN, M.; RAULS, E. & SCHMIDT, W.G. "The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite TiO₂". *J. Phys: Condens. Matter* **24**: 195503, 2012.
98. REDDY, K.M.; MANORAMA, S.V. & REDDY, A.R. "Bandgap studies on anatase titanium dioxide nanoparticles". *Mater Chem Phys*, **78**: 239, 2002.
99. GUPTA, S.M. & TRIPATHI, M. "A review of TiO₂ nanoparticles". *Chinese Sci Bull*, **56**: 1639, 2011.
100. CRUZ, S.A.; ZANIN, M. "PET recycling: evaluation of the solid state polymerization Process". *J. Appl. Polym. Sci.* **99**: 2117-2123, 2006.
101. BASHIR, Z., AL-ALOUSH, I., AL-RAQIBAH, I., & IBRAHIM, M. "Evaluation of three methods for the measurement of crystallinity of pet resins, preforms, and bottles". *Polymer Engineering & Science*, **40(11)**, 2442–2455, 2000.

102. SANCHES, N. B., DIAS, M. L., & PACHECO, E. B. A. V. “Comparative techniques for molecular weight evaluation of poly (ethylene terephthalate) (PET)”. *Polymer Testing*, 24(6), 688–693, 2005.
103. FORTUNATO, G.; TENNICHE, A.; GOTTARDO, L.; HUFENUS, R. “Development of poly-(ethylene terephthalate) masterbatches incorporating highly dispersed TiO₂ nanoparticles: Investigation of morphologies by optical and rheological procedures”. *Eur. Polym. J.* **57**: 75–82, 2014.
104. FRANCATTO, P ; NETO, FRANCISCO NUNES SOUZA ; NOGUEIRA, A. E. ; KUBO, A. M. ; RIBEIRO, L S. ; GONÇALVES, L. P. ; GORUP, LUIZ F. ; LEITE, E. R. ; CAMARGO, E. R. “Enhanced reactivity of peroxo-modified surface of titanium dioxide nanoparticles used to synthesize ultrafine bismuth titanate powders at lower temperatures”. *Ceramics International* **42**, 15767-15772, 2016.
105. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer.**, D4603-18.
106. JIN, S. H., PARK, Y.-B., & YOON, K. H. “Rheological and mechanical properties of surface modified multi-walled carbon nanotube-filled PET composite”. *Composites Science and Technology*, **67**(15-16), 3434–3441, 2007.