

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE PÓS CONDENSAÇÃO NO
ESTADO SÓLIDO DO PET RECICLADO

Marco Antonio Alves de Andrade

São Carlos

2003

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

**ESTUDOS E DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS DE PÓS CONDENSAÇÃO NO
ESTADO SÓLIDO DO PET RECICLADO**

Marco Antonio Alves de Andrade

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial a
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientação: Prof.^a Dr.^a Sati Manrich
Agencia Financiadora: CNPQ, FAPESP

São Carlos
2003

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

A553ed Andrade, Marco Antonio Alves de.
Estudos e desenvolvimento de processos de pós
condensação no estado sólido do PET reciclado / Marco
Antonio Alves de Andrade. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
81 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2003.

1. Polímeros. 2. PET(Polietileno tereftalato). 3.
Cristalização. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha esposa Mônica e aos meus filhos Pedro e Vinicius.


VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro Químico Industrial pela FAENQUIL (1986).

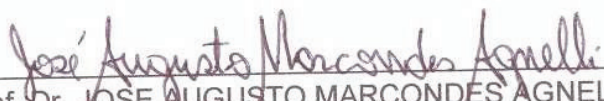
.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
MARCO ANTONIO ALVES DE ANDRADE
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS,
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 4 DEZEMBRO DE 2003

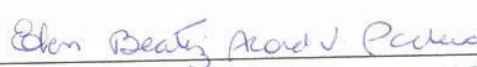
BANCA EXAMINADORA:



Prof.^a Dr.^a SATI MANRICH
DEMa/UFSCar



Prof. Dr. JOSÉ AUGUSTO MARCONDES AGNELLI
DEMa/UFSCar



Prof.^a Dr.^a ÉLEN BEATRIZ ACORDI VASQUES PACHECO
IMA/UFRJ

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a minha orientadora Prof.^a Dr.^a Sati Manrich que teve muita paciência durante o trabalho e em certas situações foi marcante a sua atuação apoiando e sanando dúvidas.

Aos professores do exame de qualificação, que direcionaram o meu trabalho com observações na melhoria deste. E em especial ao Prof. Dr. Agnelli que com sua experiência na área colocou-se a disposição para qualquer dúvida que houvesse.

Com relação as análises gostaria de agradecer ao pessoal da empresa CROMEX, em especial a Cecília pela sua atenção e disposição.

Aos técnicos da UFSCar, Alemão da Oficina, Carlinhos e Lourival sempre sanando dúvidas e em especial ao Carlinhos que emprestou o equipamento (reator) para início do trabalho.

Na adaptação do reator ao projeto de dissertação, gostaria de agradecer ao Evaldo da empresa PROTEU, pela sua experiência, disposição e ideias que foram úteis no andamento do projeto.

No financiamento do projeto e bolsa de estudo gostaria de agradecer aos órgãos PADCT III, CNPq e FAPESP.

E por último ao pessoal do Núcleo de Reciclagem, Amélia, Sandra, Ruth, Cassiane, Manuela, Ricardo, Lucas, Cristiano, Marcelo Ueki, Oswaldo e outros que foram companheiros, sempre dispostos, atenciosos e proporcionando uma convivência agradável, que todos nós sabemos a diferença que faz no trabalho.

RESUMO

O crescente aumento da demanda do Poli(tereftalato de etileno) PET vindo do nicho de mercado de embalagens para líquidos carbonatados fez com que esse produto ficasse disponível ao público após o desarte, muito rapidamente. A tecnologia de embalagens retornáveis (multi way) não foi viável devido ao custo (embalagem, envasamento) e a sua reutilização inadequada. Na reciclagem mecânica do PET, que é a forma mais utilizada mundialmente para recuperação deste material, as características obtidas após as diversas etapas do processamento determinam a sua aplicação final. Um dos grandes desafios nesta área é a viabilização técnica de retorno dos resíduos pós-consumo as suas aplicações em embalagens sopradas para bebidas carbonatadas, quanto a recuperação das características de peso molecular original sempre diminuídas com o processo de fabricação, com o tempo de uso e com os reprocessamentos na reciclagem. As reações de polimerização no estado sólido (SSP) tem sido utilizadas com sucesso para atender a cadeia do polímero. Entretanto, tecnologias de SSP disponíveis no mercado atuam na fabricação de PET virgem com processos contínuos de grande escala e alto investimento. Pouco se tem feito para o PET pós-consumo, principalmente na forma de “flakes”. Considerando que este mercado é pulverizado com numerosos fornecedores e diversificadas empresas, propôs-se desenvolver um sistema de SSP de baixo custo e pequena escala onde a maioria das empresas teria acesso. Assim, o trabalho proposto teve por objetivo desenvolver um sistema piloto de reator único para desumidificação, cristalização e pós condensação, operando com diferentes gases inertes ou vácuo de modo a aumentar o peso molecular do PET em “flakes” e estudar a influência das suas variáveis de processo sobre diversas características de PET reciclado. Os resultados obtidos mostraram que o objetivo foi alcançado, porém escala laboratorial de bancada, com eficiência maior para o processo utilizando o sistema de vácuo.

STUDIES AND DEVELOPMENT OF SOLID STATE POLYMERIZATION PROCESS ON POLY(ETHYLENE TEREPHALATE) RECYCLED

ABSTRACT

The increasing requirement of Poly(ethylene terephthalate) PET from the package market has made this available to the public discarded, quickly, since the technology of multi way package hasn't been possible due to high cost on the plant and it's inadequate reuse. In the PET mechanical recycling, the most used way worldwide to recovery this material, the features obtained after the many steps of reprocessing determine its final application. One of the biggest challenges in the recycling business is how to make the return of consumer residues in blown mouding package for carbonated soft drinks, as for recovering original molecular weight features, always reduced with the manufacturing process, time of use and recycling reprocess. The reactions of solid state polymerization has been used success to attend polymers network. However, SSP available technologies in the market act in the virgin PET's manufacture with continuous process in large scale and high investment. Nothing has been doing for PET post consumer and if we consider that had to develop a low cost SSP system and a low scale where many of the companies would have access. Then the proposed work had for objective to develop a system compact pilot reactor for drying, crystallization and post condensation in order to increase PET's molecular weight and study the influence of its variables process about several features of recycled PET. The results obtained to show for objective was reached, however only laboratory scale and the most efficiency to process using vacuum system.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
SUMARIO.....	ix
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS.....	xiii
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA e FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
2.1 Processo de cristalização do PET.....	5
2.2 Processo de degradação do PET.....	10
2.3 Processo de pós-condensação no estado sólido do PET.....	13
3 PROPOSTA DO PROJETO DE MESTRADO.....	37
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
4.1 Materiais de processo.....	39
4.2 Procedimento de testes.....	44
4.3 Análises requeridas.....	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	47
5.1 Testes preliminares.....	47
5.2 Avaliação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ no processo com gas N_2	49
5.3 Avaliação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ no processo com gas CO_2	51
5.4 Avaliação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ no processo com vácuo.....	53
5.5 Avaliação do índice de amarelamento.....	59
5.6 Avaliação do grau de cristalização.....	62
5.7 Avaliação do nº. de carboxilas finais (CEG).....	65
5.8 Avaliação do uso do reator e do desumidificador no processo de reciclado SSP do PET.....	67
6 CONCLUSÕES.....	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHO FUTURO.....	73
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 – Produção de PET virgem e PET reciclado no Brasil.....	3
FIGURA 1.2 – Distribuição de mercado de PET reciclado no Brasil.....	3
FIGURA 1.3 - Distribuição do mercado mundial do tipos de plantas de SSP dados da empresa Hosokawa Bepex	4
FIGURA 2.1 – A estrutura com cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de lamela.....	6
FIGURA 2.2 – Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito.....	6
FIGURA 2.3 – Cristalização primária e secundária do PET.....	8
FIGURA 2.4 – PET úmido (0,24%) Mudança na IV em função da temperatura e tempo constante de 15 minutos.....	12
FIGURA 2.5 – Viscosidade intrínseca em função do tempo e em várias temperaturas de SSP, N ₂ a 1000 cm ³ /min.....	25
FIGURA 2.6 – Efeito da agitação no SSP de PET, 0,62 dL/g, a 220°C, tempo de 4 hs, vácuo de 0,2 mmHg.....	27
FIGURA 2.7 – Influência do fluxo do gás N ₂ no SSP PET a 225°C, 30 hs.....	30
FIGURA 2.8 – Influência do tamanho médio de partículas no SSP.....	32
FIGURA 2.9 – Evolução da [η] inicial em função da [η] pré-polímero	32
FIGURA 2.10 – Comparativo das eq (s). com dados da Simco.....	33
FIGURA 2.11 – Comparativo das eq (s). com dados da Simco.....	34
FIGURA 2.12 – Influência da [η] do pré-polímero sobre a taxa de SSP.....	35
FIGURA 2.13 – Taxa de esterificação em função dos parâmetros CEG/Sb.....	36
FIGURA 2.14 – Taxa de transesterificação em função dos parâmetros CEG/Sb.	36
FIGURA 4.1 – Reator SSP, detalhes 1 a 8.....	43
FIGURA 4.2 – Detalhes 1 a 5.....	44
FIGURA 4.3 – Reator SSP (3D).....	45
FIGURA 4.4 – Sistema SSP PET “flakes” utilizando fluxo de gases (N ₂ e CO ₂)... 46	46

FIGURA 4.5 – Sistema SSP PET “flakes” utilizando vácuo	46
FIGURA 4.6 – Identificação de amostras.....	47
FIGURA 5.1 – SSP PET pós consumo, N ₂ , 1,2 m ³ /h, 220°C.....	54
FIGURA 5.2 – SSP PET pós consumo, CO ₂ , 1,2 m ³ /h, 230°C.....	56
FIGURA 5.3 – SSP PET pós consumo, vácuo (734 mmHg), 220°C.....	57
FIGURA 5.4 – Diferentes picos endotérmicos, Jabarin [23] e deste trabalho (N ₂ , CO ₂ e vácuo).....	59
FIGURA 5.5 – SSP em diferentes trabalhos.....	60
FIGURA 5.6 – Variação de [η] em diferentes processos para valores iniciais próximos a 0,72 dL/g.....	62
FIGURA 5.7 – Índice de amarelamento de PET pós consumo, vácuo (734 mmHg), 220°C.....	63
FIGURA 5.8 – Índice de amarelamento de PET pós consumo, N ₂ , 1,2 m ³ /h, 220°C.....	64
FIGURA 5.9 – Índice de amarelamento de PET pós consumo, CO ₂ , 1,2 m ³ /h, 230°C.....	64
FIGURA 5.10 – Evolução no índice de amarelamento com o n ^o . de reciclagens..	65
FIGURA 5.11 – Comportamento das IV iniciais/finais x n ^o . de reciclagens.....	66
FIGURA 5.12 – G. Crist. (%), SSP PET pós consumo, N ₂ , 1,2 m ³ /h, 220°C.....	67
FIGURA 5.13 – G. Crist. (%), SSP PET pós consumo, CO ₂ , 1,2 m ³ /h, 230°C.....	67
FIGURA 5.14 – G. Crist. (%), SSP PET pós consumo, vácuo (734 mmHg), 220°C	68
FIGURA 5.15 – Cristalização de PET em função de temperatura e peso molecular.....	68
FIGURA 5.16 – CEG SSP PET pós consumo, CO ₂ , 1,2 m ³ /h, 230°C.....	70
FIGURA 5.17 – CEG SSP PET pós consumo, vácuo (734 mmHg), 220°C.....	70
FIGURA 5.18 – CEG SSP PET pós consumo, N ₂ , 1,2 m ³ /h, 220°C.....	71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.0 – Expoentes de Avrami para tipos de nucleação e crescimento de cristais.....	7
Tabela 4.1 – Acompanhamento de processo.....	47
Tabela 5.1 – Acompanhamento de temperaturas de aquecimento do reator..	52
Tabela 5.2 – Acompanhamento de temperaturas de aquecimento do reator pelo variador de tensão.....	53
Tabela 5.3 – Acompanhamento de processo, teste N ₂	54
Tabela 5.4 – Acompanhamento de processo, teste CO ₂	56
Tabela 5.5 – Acompanhamento de processo, teste vácuo	58
Tabela 5.6 – Influência do ar atmosférico na VI e análise térmica (pré-polímero Goodyear VFR), Jabarin.....	58
Tabela 5.7 – Dados em diferentes processos de SSP.....	61
Tabela 5.8 – Dados de processos para diferentes SSP partindo de $[\eta]$ inicial próxima a 0,72 dL/g	62

1.INTRODUÇÃO

Poli(tereftalato de etileno) PET, um termoplástico linear conhecido como o maior dentre os polímeros no uso de fibras têxteis. Nas duas últimas décadas, tornou-se um material comercialmente interessante para outros usos, como: embalagens para líquidos carbonatados, filmes, “tapes” (áudio e vídeo), filmes para embalagens de alimentos e isolamento de capacitores. Para cada aplicação anterior é exigido um determinado peso molecular médio, normalmente caracterizado através da viscosidade intrínseca $[\eta]$. Por exemplo, PET para “tapes” (áudio e vídeo) deve apresentar uma viscosidade intrínseca $[\eta]$ mínima de 0,55 dl/g; PET para uso em fibras têxteis, $[\eta]$ de 0,62 a 0,65 dl/g; para embalagens de líquidos $[\eta]$ de 0,73 a 0,78 dl/g, para líquidos carbonatados $[\eta]$ de 0,80 a 0,85 dl/g e para reforços de pneus de 0,85 a 0,95 dl/g [1].

É importante salientar que no desenvolvimento de novos produtos de plásticos não há uma preocupação prévia do destino dos resíduos por parte dos fabricantes e nem é requisito de viabilização de negócios. Somado-se à falta de regulamentação e de atuação efetiva por parte do governo, faz-se com que esses produtos descartados sejam desperdiçados. Há de se considerar também que se leva tempo para que o mercado de reciclagem absorva esses produtos descartáveis, alterando-os através de processo de obtenção e adequando-os ao mercado.

No Brasil, nos últimos oito anos, houve aumento significativo do consumo de PET virgem e também do PET pós-consumo com a reciclagem, mas observando a diferença entre as produções desses produtos, nota-se que a quantidade de PET não reciclado é grande, atingindo para o ano de 2001 o dobro da produção do PET reciclado, figuras (1.1) e (1.2) [2]. Neste sentido a reciclagem passa a ter um importante papel com desenvolvimento de novos produtos e usos para este material disponível.

O retorno deste resíduo às aplicações originais ou de maiores níveis de desempenho requer que as suas características, principalmente de peso

molecular, sejam recuperadas ou aumentadas, o que pode ser obtido por meio da pós-condensação no estado sólido. Há várias patentes publicadas descrevendo processos SSP usando-se “pellets” de PET e somente uma patente para PET “flakes” [3, 63]. Na figura 1.3 observa-se a distribuição de mercado de tecnologias disponíveis para produzir PET virgem em “pellets” através de SSP [4]. Esses processos são contínuos, de grande escala, com equipamentos distintos de secagem, cristalização e SSP, sendo que aquele destinado a “flakes” utiliza um sistema de tratamento no gás de fluxo na etapa de SSP. No Brasil, a reciclagem mecânica de PET pós-consumo é feita por micro a grandes indústrias. Mais recentemente, principalmente por contatos diretos informais, verifica-se uma corrida a tecnologias de “regradação” (recuperação das características originais) do PET, incluindo a viabilização de seu retorno às aplicações originais em embalagens de bebidas carbonatadas (“bottle to bottle”). Entretanto as micros, pequenas e médias empresas teriam dificuldades de utilizar os equipamentos de grande escala até então desenvolvidos, pelos altos investimentos necessários para a infraestrutura requerida e a compra dos mesmos.

As características finais obtidas na pós-condensação dependem essencialmente do estado inicial do material, além das condições do processo em si. Por outro lado, este estado inicial depende criticamente das condições dos processos de secagem e cristalização. Desta forma, o trabalho proposto visa projetar e desenvolver um reator específico, operando em regime de batelada, de modo, a cristalizar, secar e pós-condensar o PET reciclado em um único equipamento. Objetiva também estudar a influência das condições do processo sobre as propriedades do material, visando determinar as condições ótimas para recuperar no reciclado, as características de viscosidade intrínseca originais do PET virgem. A matéria prima foi usada na forma de “flakes” oriunda de garrafas de líquidos carbonatados moídas, submetida ao vácuo ou fluxo de gás inerte em reator SSP.

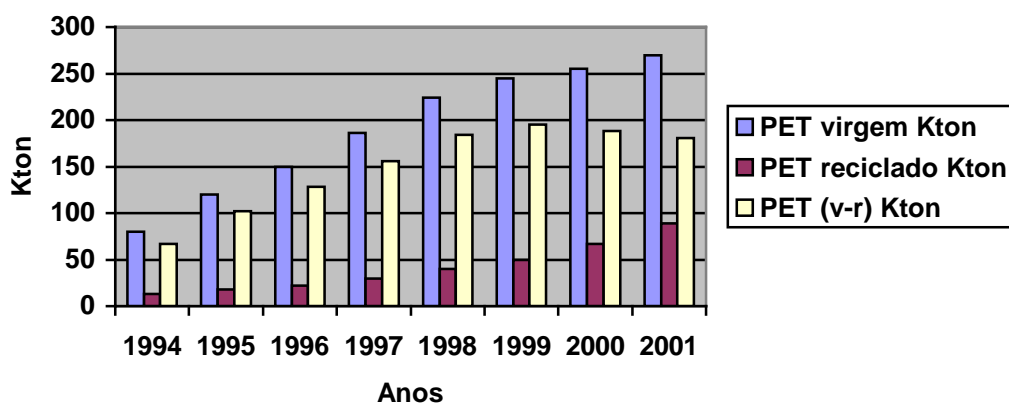


Figura 1.1 – Produção PET virgem e PET reciclado no Brasil [2]

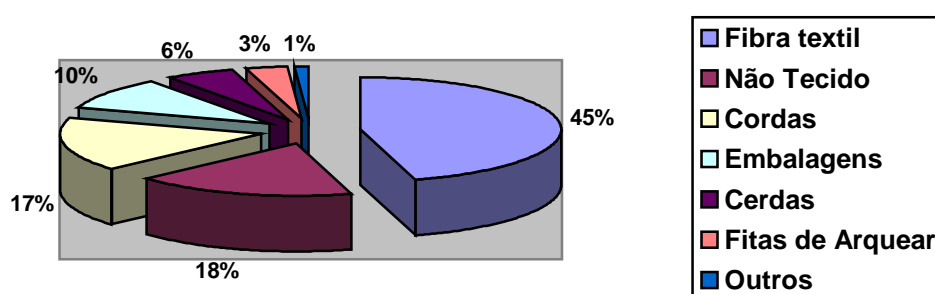


Figura 1.2 – Distribuição de mercado de PET reciclado no Brasil [2]

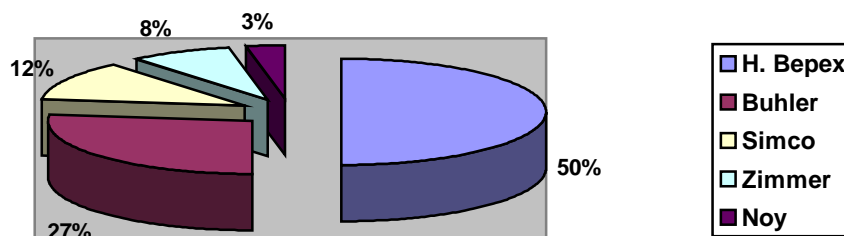


Figura 1.3 – Distribuição do mercado mundial do tipos de plantas de SSP dados da empresa Hosokawa Bepex [4].

2.SÍNTESE BIBLIOGRÁFICA e FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 Processo de cristalização de PET.

É importante a compreensão do mecanismo e da cinética de cristalização dos polímeros, uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais. O grau de cristalinidade tem influência significativa sobre a degradação de polímeros semicristalinos, seja pela térmica, termo-oxidativa ou termo-hidrolítica.

Torna-se fundamental o entendimento da cristalização do PET, para este projeto especificamente, em que se teve o objetivo de estudar os processos envolvidos na reciclagem mecânica deste material, de modo a evitar a sua degradação e recuperar as suas características originais de peso molecular.

A cristalização de um polímero resfriado a partir da fusão ocorre através dos processos de nucleação e de crescimento. Observa-se a formação de núcleos nos pontos onde pequenas regiões das moléculas embaraçadas e aleatórias se tornam ordenadas e alinhadas, na forma de lamelas com cadeias dobradas (fig. 2.1). Nas temperaturas acima da temperatura de fusão, esses núcleos são instáveis devido à temperatura às quais tendem a causar rompimento dos arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuidade da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as lamelas com cadeias dobradas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas figura 2.2, existe um aumento no raio do esferulito [5].

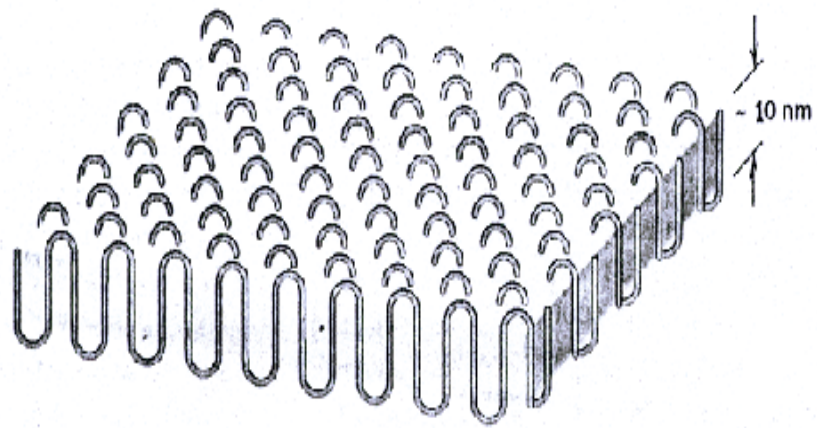


Figura 2.1 – A estrutura em cadeia dobrada para um cristalito de polímero em forma de lamela [5]

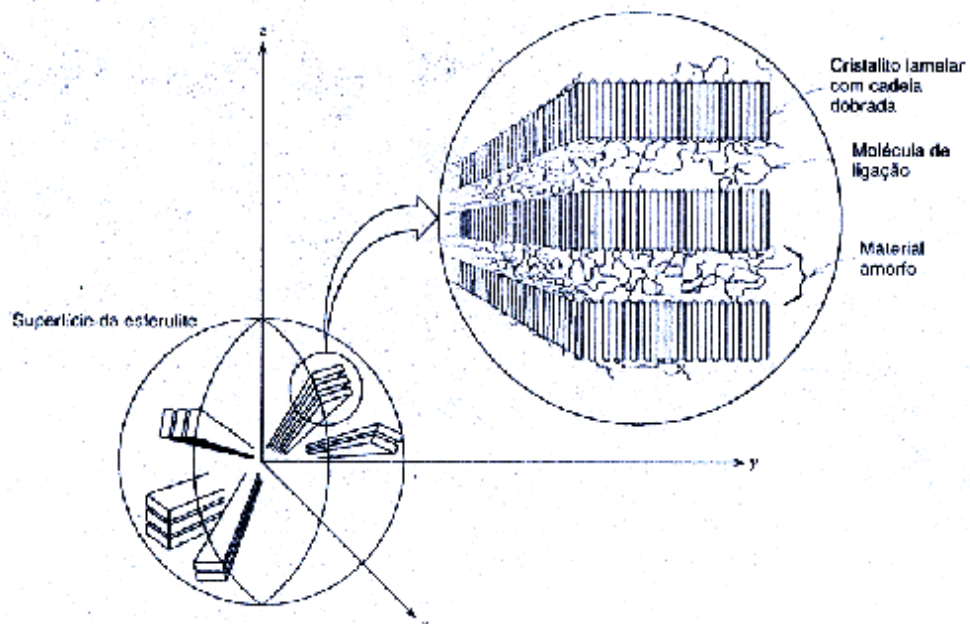


Figura 2.2 – Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito [5]

A dependência da cristalização em relação ao tempo é a mesma que existe para muitas transformações em estado sólido; isto é, uma curva com formato senoidal resulta quando a fração da transformação, isto é, a fração cristalizada é plotada em função do logaritmo do tempo a uma temperatura constante, como mostra abaixo a equação de Avrami.

$$Y = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2.1)$$

Matematicamente, a fração cristalizada, Y é uma função do tempo, t. Os valores k e n representam constantes independentes do tempo e o expoente n é função do mecanismo de nucleação e crescimento dos cristais

Tabela 1.0 - Valores do expoente de Avrami, para vários tipos de nucleação e crescimento de cristais [6]

N	Mecanismo
4	Crescimento do esferulito a partir do núcleo esporo
3	Crescimento do esferulito a partir do núcleo instantâneo
3	Crescimento do disco a partir do núcleo instantâneo
2	Crescimento do disco a partir do núcleo esporo
2	Crescimento do bastão a partir do núcleo esporo
1	Crescimento do bastão a partir do núcleo instantâneo

A cristalização do PET tem sido estudada exaustivamente devido à sua influência nas propriedades finais dos materiais.

Van Antwerpen and Van Krevelen [7] estudaram os efeitos da temperatura, do peso molecular, da presença de certos resíduos de catalisadores e de aditivos na cristalização do PET. Foi mostrado que a taxa máxima de crescimento dos esferulitos ocorre a 180°C, para amostras com peso molecular médio (M_n) entre 19.000 a 27.000 (g/mol). Esses resultados foram aplicáveis para cristalização tanto partindo do fundido como do estado

sólido amorfo. Baranov et al. [8], em seu estudo sobre cristalização de PET, mostraram que a taxa máxima de crescimento para os esferulitos ocorre a 155°C, quando a cristalização vem do fundido e, a 190°C, quando a cristalização vem do estado amorfo. Gunter and Zachmann [9] investigaram os efeitos das concentrações e tipos de catalisadores na cristalização e orientação do PET textil e foi encontrado que, abaixo de certas condições de estiramento, o aumento na massa molar do catalisador aumenta o grau de orientação.

Jabarin [10] utilizando diversas amostras de PET, estudou o comportamento de cristalização do PET; isto foi investigado em função do peso molecular, temperatura e catalisador. Para os estudos de cristalização foi usada a equação de Avrami (2.1) e como pode ser visto na fig. 2.3, abaixo, para o PET, ela não descreve totalmente o curso da cristalização. Existe uma mudança na inclinação das retas, sendo essa mudança a demarcação entre a cristalização primária e a secundária. Muitos autores tem-se esforçado para descrever esses 2 estágios com uma equação somente, porém o método empírico é bastante complicado [11]. A taxa da cristalização no início acelera com formação de cristais na área disponível, até atingir altos graus de cristalinidade e a partir disto passa a faltar área e material disponíveis para cristalização. Essa é a causa fundamental para mudança na cinética da cristalização.

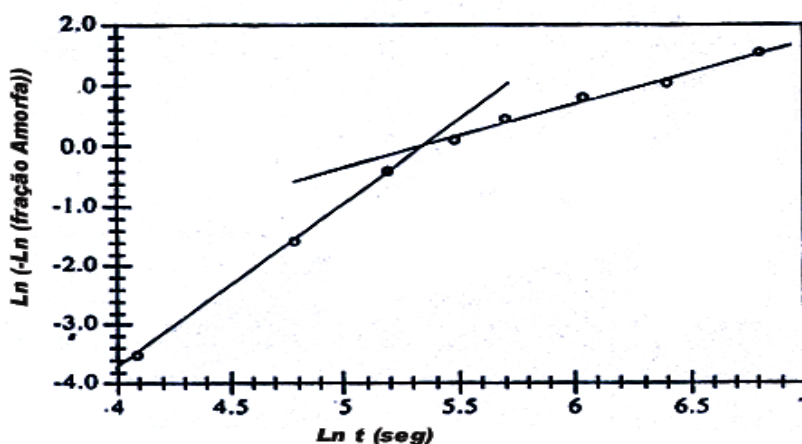


Figura 2.3 – Cristalização 1^a. e 2^a. do PET Goodyear 5041x à 200°C, dados de Jabarin. [10]

Rabeil [12] estudou o comportamento térmico e morfológico do PET, tendo observado que para o PET de peso molecular médio 39.000 (g/mol), quando cristalizado a 215° C por 30 min e em vários tempos (0 a 27 horas), apresentam 2 ou 3 picos endotérmicos, à taxa constante de aquecimento de 10°C/min. Foi observado que o primeiro pico, a uma menor temperatura de fusão é devido a cristalização secundária descrita por Jabarin [10], e aumenta linearmente com aumentos da temperatura e tempo de cristalização, com início em 2 min e desaparece em 2 horas. Já o pico intermediário, devido a cristalização primária, forma logo no início (1 min) e desaparece a partir de 10 horas de tratamento. Isto foi observado também no trabalho de Zhou e Clough [13]. Para outras amostras de PET, variando as temperaturas de cristalização a partir de 200°C até 240°C, por 26 horas, observa-se que a temperatura final de fusão aumenta com aumento da temperatura e tempo de cristalização, resultando na formação de um pico endotérmico. Isto ocorre devido a formação de cristais perfeitos, enquanto que a baixas temperaturas de cristalização são produzidos dois tipos de cristais perfeitos e imperfeitos. As análises de estruturas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), mostram que o PET, quando tratado na temperatura de cristalização de 215°C por 1 hora apresenta um domínio lamelar; quando submetido a 215°C em 24 horas, apresenta estrutura esferulítica e somente lamelar para temperatura de 240°C e de 26 horas.

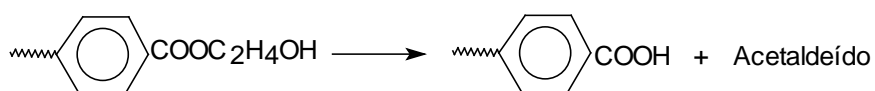
Medellin et al., [14] em trabalho recente, comprovaram a presença de 2 a 3 picos endotérmicos onde a influência do peso molecular do PET é notada no formato dos picos endotérmicos para alto peso molecular (72.860 g/mol), o primeiro pico se sobrepõe ao segundo. Para explicar tal comportamento, o autor usa a hipótese que a cristalização secundária já aparece na estrutura lamelar, no início de crescimento dos cristais, que comprova estudos anteriores [10].

2.2 Processo de Degradação do PET

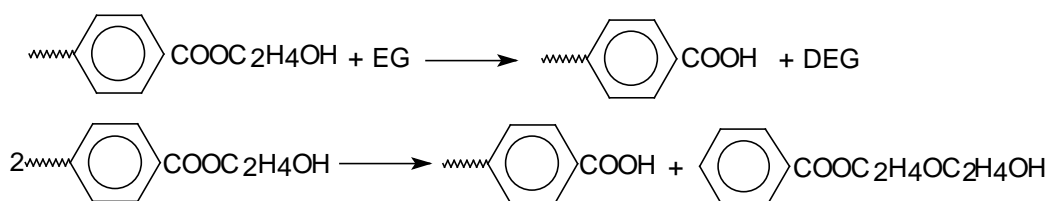
A cisão de cadeia no PET é classificada, em diferentes maneiras. Segundo Pohl [15], os poliésteres apresentam a cisão tipo II, onde a quebra se dá de maneira aleatória na cadeia, que pode ser gerada por degradação hidrolítica ou térmica. Todd et al., [16] em experimento com tempo de 30 horas, atmosfera inerte e pressão de 1 atm em temperaturas de 282°C, 300°C e 320°C, observou presença de ácido tereftálico, alquil éster, gases de CO₂, CO e Acetaldeído. Para a temperatura de 282°C, a amostra foi pesada, comprovando redução em seu peso, devido a variadas substâncias voláteis que foram geradas e eliminadas durante degradação. McMahon et al. [17] estudaram as taxas de hidrólise, oxidação e termo-oxidação em função de temperatura, umidade relativa e espessura do filme de Poliéster. Estes observaram que a hidrólise é o processo de degradação do PET mais importante comparado à termo-oxidação a temperaturas acima de 130°C. Ravens e Ward [18] estudaram as mudanças na concentração final dos grupos da cadeia do PET comparando o processamento com o fluxo de N₂ seco e saturado com umidade a temperaturas entre 120°C e 220°C, onde foram determinadas as taxas de hidrólise e polimerização.

Ravindranath e Mashelkar [19] em seu estudo propuseram reações para degradação do PET, que são:

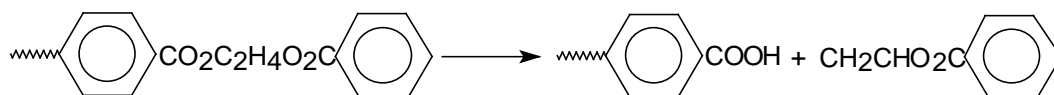
Reação de formação de acetaldeído:



Reação de formação do Dietileno Glicol (DEG):

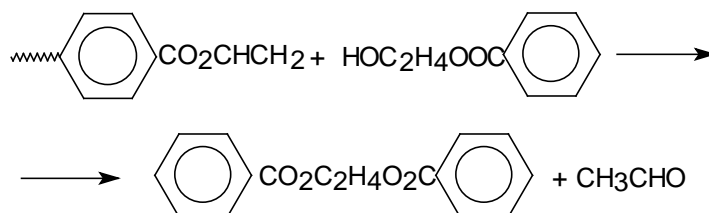


Reação de degradação diéster gerando grupo final vinil insaturado e ácido:



O grupo vinil insaturado juntamente com os polialdeídos são substâncias cromóforas e conferem cor ao PET.

Reação de policondensação do grupo final vinil em que é gerado acetaldeído:



Jabarin [20] em seu estudo mostrou a diferença entre amostras de PET previamente secas (umidade < 0,005%) e úmidas (umidade em 0,24%) no início do processo de SSP. A ação da umidade no PET tem efeito temporário na queda da VI no SSP, no início há queda mas assim que a umidade é retirada, por ação do tempo e temperatura, a VI aumenta. Como pode ser visto na figura (2.4), a exposição deste material úmido (0,24%) a temperaturas acima de 180°C e tempo de 15 min mostra a queda da viscosidade intrínseca no polímero.

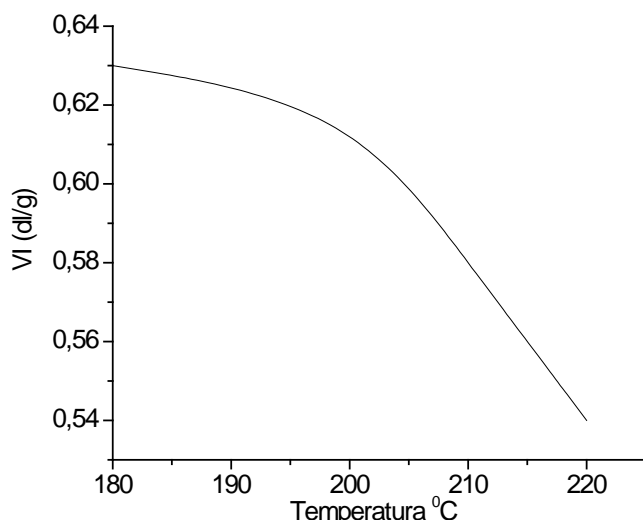


Figura 2.4 - PET úmido (0,24%), mudança na VI em função da temperatura e tempo constante de 15 min [20]

O grupo éster é considerado a parte mais reativa da cadeia de um poliéster [21] e portanto susceptível às reações de hidrólise, acidólise, alcoólise e esterólise, neste trabalho, Korshak et al., observou o decréscimo no peso molecular numérico médio do PET com 9.540 g/mol de 36% quando submetido por 10 horas a temperatura de 250°C e de outra amostra com peso molecular numérico médio de 6.810 g/mol, sob as mesmas condições, de 19%. A degradação térmica ocorre devido à exposição do polímero a temperaturas elevadas mesmo em atmosferas inertes [22]. Da cisão na cadeia geram monômeros e oligômeros, resultando na queda do peso molecular do polímero com aumento da concentração de radicais ácidos, dependendo das condições como, temperatura, tempo, catalisadores, agentes oxidantes e aditivos antioxidantes e do peso molecular inicial do polímero.

No estudo preliminar de secagem de PET para fins de reciclagem [23], mostrou-se que as melhores condições para retirada de umidade no PET foi à vácuo (28,5 inHg), com tempo de 4 horas e temperatura de 180°C.

Teixeira [24] em trabalho recente de SSP de PET, partindo de um pré- polímero virgem na forma “pellets”, da Rhodia Ster, grau garrafa com VI 0,862 dl/g, avaliou a VI, o CEG (número de carboxilas finais) e o IA (índice de amarelecimento) do PET após sucessivas reciclagens (6 vezes). O índice de amarelamento (IA) foi acompanhado a cada reciclagem durante SSP, e observou-se que partindo de IA zero do pré-polímero, atinge o valor máximo de >30 IA no material ao final das 6 reciclagens, não tendo afetado o comportamento da VI durante SSP.

2.3 Processo de pós-condensação no estado sólido do PET

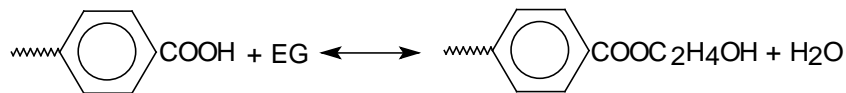
PET é um dos poucos polímeros termoplásticos semicristalinos capaz de ser reciclado quimicamente e fisicamente para outros tipos de resinas e usos. Esse mercado é muito atrativo e envolve tecnologia de transformação, porém essas aplicações são limitadas pela viscosidade intrínseca, ou seja, o peso molecular (PM), do polímero obtido pela síntese no estado fundido. Devido a essas limitações no peso molecular, vários métodos têm sido usados para produzir PET de alto peso molecular, a saber:

- Continuação da polimerização do PET no estado fundido.
- Através de reação química “extensor de cadeia”.
- Polimerização no estado sólido, SSP.

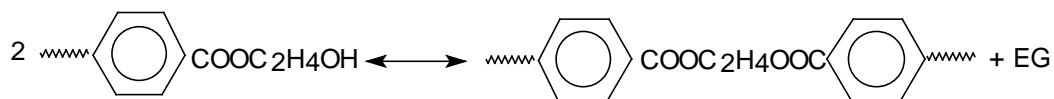
O primeiro método requer longo tempo de polimerização. Como à medida em que a viscosidade intrínseca do PET aumenta, a viscosidade do fundido aumenta exponencialmente, isto dificulta o processo de agitação [25], de forma que a energia consumida no agitador será muito alta e haverá degradação térmica do PET devido o período longo de reação. No segundo método, pela reação química “extensor de cadeia”, os agentes usados para dobrar a cadeia são instáveis e causam a formação de subprodutos indesejáveis. Com isso, o processo mais adequado para obter PET com alto peso molecular e de qualidade desejável é a reação de polimerização no estado sólido (SSP). O processo de SSP consiste no aquecimento de um pré-

polímero de baixo peso molecular a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de fusão. Com isso há reação de pós-condensação fazendo com que se aumente o peso molecular e os subprodutos como etileno glicol e água podem ser removidos aplicando vácuo ou através de fluxo de gás inerte.

A reação de pós-condensação do PET é conduzida do aquecimento de um polímero de baixo peso molecular a uma temperatura acima da temperatura de transição vítrea e abaixo da temperatura de fusão, com isso há formação de subprodutos que são retirados com ação de vácuo ou fluxo de gás. As reações principais nesta fase são esterificação e transesterificação para o PET no estado fundido. Como mostrado abaixo, a reação de esterificação se dá entre radicais finais carboxílicos e as hidroxilas do álcool etileno glicol:



Enquanto que a reação de transesterificação se dá entre as hidroxilas finais de cadeia, com condensação de molécula e saída do álcool EG:



A taxa de pós-condensação depende tanto do processo químico quanto do físico e as etapas determinantes são:

- reversibilidade da reação química.
- a difusão dos subprodutos (predominantemente etileno glicol), oriundo da reação química no polímero;
- a difusão dos subprodutos da reação química da superfície do polímero para o gás inerte.

Dependendo das variáveis do processo, a taxa de pós-condensação é controlada por um ou mais parâmetros. É importante examinar o mecanismo de controle do processo de pós-condensação no estado sólido não somente pela otimização do processo, mas como também pela melhoria na qualidade final do produto.

A teoria matemática de difusão em uma substância isotrópica é baseada em hipótese que a razão de transferência de difusão da substância através da unidade de área é proporcional ao gradiente de concentração medido normal a esta secção [26]

No estado estacionário, a difusão é descrita pela primeira Lei de Fick:

$$F = D_p \frac{\partial C_p}{\partial x} \quad (2.2)$$

Onde, F é a taxa de transporte das moléculas dos subprodutos por unidade de área do polímero, D_p é o coeficiente de difusão do migrante no polímero, C_p é a concentração do migrante no polímero, x é a coordenada espacial normal à interface polímero substância e t é o tempo decorrido.

Para estado transiente onde a concentração local varia com o tempo e o sistema não atingiu o estado estacionário, a difusão é descrita pela segunda Lei de Fick:

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = D_p \left(\frac{\partial^2 C_p}{\partial x^2} \right) \quad (2.3)$$

Chen et al e Chang [27,28] de acordo com segunda Lei de Fick descreveram o fenômeno da difusão do etileno glicol através do Poliester, considerando a difusibilidade D e a concentração g do etileno glicol.

Assumindo como sendo esta a taxa de controle, então, o balanço de massa do EG foi expresso como:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \quad (2.4)$$

$$\frac{T}{g} = \int_{g_0}^{g} \frac{D(t) dt}{g_0} \quad (2.5)$$

Onde t é o tempo de reação e x é a coordenada na direção da difusão. A equação (2.5) considera somente a difusão como controle de reação do etileno glicol inicial presente (g_0) e não aquele que é formado continuamente pela reação de pós-condensação. Ravindranath and Mashelkar [19] revisou o modelo de Chang et al. e Chen [27,28] e introduziu a parcela referente a reação de pós-condensação. O modelo matemático foi baseado em dados experimentais da literatura para SSP do PET, onde as partículas do PET assumem várias formas (esférica, cilíndrica, plana, e cúbica) e as taxas de controle de reação são considerados cinética, difusão e ambas. Para esta análise não foram consideradas reações de degradação, (ver página 10 sobre degradação) já que a temperatura de SSP é considerada abaixo da reação de policondensação no estado fundido onde a temperatura se reduz de 285°C para 230°C. A degradação a partir de diésteres decresce em 40 vezes nessa temperatura de SSP. As reações principais de SSP do PET são esterificação e transesterificação, mas no modelo proposto foi considerada somente a reação de transesterificação. Para difusão do EG no polímero foram considerados, a transferência de massa isotérmica, sem variações de volume, regime transiente (1D) e de acordo com a segunda Lei de Fick :

$$-D \frac{\partial g}{\partial x} = k_g (g - g_0), \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0, \quad (2.8)$$

Para variações nas concentrações dos grupos finais da cadeia devido à reação de pós-condensação, que são função do tempo, foi descrita como:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -2k \left(e^2 - \frac{4gz}{K} \right) \quad (2.9)$$

$$z = z_0 + (e_0 - e)/2 = 1 - \frac{e}{2} \quad (2.10)$$

Onde λ na equação (2.9) representa a forma da partícula, para forma plana (flake) $\lambda=0$; para forma cilíndrica $\lambda=1$; e para forma esférica $\lambda=2$, e e z são as concentrações das hidroxilas finais e grupos diésteres, respectivamente, e_0 e z_0 são valores iniciais, K e k são constantes, de equilíbrio e de policondensação. As condições de contorno, consideradas interna e externa a partícula, para equações (2.9) e (2.10) são:

$$g = g_0, \quad e = e_0, \quad z = z_0, \quad t = 0, \quad 0 < x < x_0 \quad (2.11)$$

$$g = g_s, \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0, \quad t > 0, \quad x = x_0 \quad (2.12)$$

Ou

$$-D \frac{\partial g}{\partial x} = k_g (g - g_b), \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0, \quad (2.13)$$

$$\frac{\partial g}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x} = 0, \quad t > 0, \quad x = 0 \quad (2.14)$$

As concentrações de EG são g_s e g_b na interface gás-sólido e fase gás, respectivamente, k_g é o coeficiente de transferência de massa da fase gás, e x_0 é o tamanho da partícula. Para polimerização em uma partícula de forma cúbica o balanço material assume a equação abaixo:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 g}{\partial x_3^2} \right) + k \left(e^2 - \frac{4zg}{K} \right) \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -2k \left(e^2 - \frac{4zg}{K} \right) \quad (2.16)$$

$$z = z_0 + (e_0 - e)/2 = 1 - e/2 \quad (2.17)$$

x_1 , x_2 , e x_3 representam a distância nas coordenadas x , y , e z . As condições de contorno são:

$$g = g_0, \quad e = e_0, \quad z = z_0, \quad t = 0, \quad -x_0 \leq x_i \leq x_0 \quad (2.18)$$

$$g = g_s, \quad \frac{\partial e}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x_i} = 0, \quad t > 0, \quad x_i = +/- x_0 \quad (2.19)$$

ou

$$-D \frac{\partial g}{\partial x} = k_g (g - g_b), \quad \frac{\partial e}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x_i} = 0, \quad t > 0, \quad x_i = +/- x_0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial g}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial z}{\partial x_i} = 0, \quad t > 0, \quad x_i = 0 \quad (2.21)$$

onde $i = 1, 2, 3$. Geralmente o SSP é processado sob vácuo ou fluxo de gás inerte. Em certas condições, a resistência da transferência de massa da fase gasosa pode ser desprezada e a concentração de EG (g_s) na superfície da partícula pode ser assumida como finita como mostram as equações (2.13) e (2.21), ou esta passa a ter importância e as equações (2.14) e (2.22) são usadas. Para equações (2.9) e (2.15) serão impostas 3 condições:

- **Processo controlado pela taxa de reação (condição 1).**

Se a difusão do EG for mais rápida do que a taxa de reação, então a concentração do EG pode ser assumida como desprezível através da partícula, então neste caso a equação (2.10) reduz a:

$$\frac{\partial e}{\partial t} = -2ke^2 \quad (2.22)$$

Integrando a equação acima e colocando e em função de grau de polimerização (DP), temos:

$$P_n = P_{n0} + 4kt \quad (2.23)$$

Onde $P_n = 2/e$ (definição) e P_{n0} é o DP inicial. A equação acima mostra que DP x Tempo é linear e DP seria independente do tamanho da partícula. DP é função das seguintes variáveis:

$$P_n = f(t, P_{n0}, k) \quad (2.24)$$

- **Processo controlado pela taxa de difusão (condição 02).**

Quando a taxa de reação é muito mais alta do que a taxa de difusão do EG, o controle passa a ser pela taxa de difusão do EG, então a reação pode ser assumida como o equilíbrio de todos os pontos e é válida a relação:

$$e^2 = \frac{4gz}{K} \quad (2.25)$$

Combinando as equações (2.9) e (2.10), tem-se:

$$\frac{\partial g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{x} \frac{\partial g}{\partial x} \right) - \frac{1}{2} \frac{\partial e}{\partial t} \quad (2.26)$$

Substituindo a derivada da equação (2.26) e rearranjando, obtém-se a equação (2.27):

$$\left(1 + \frac{1}{2\sqrt{Kg}} \right) \frac{\partial g}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 g}{\partial x^2} + \frac{\lambda}{x} \frac{\partial g}{\partial x} \right) \quad (2.27)$$

Substituindo $e = 2/P_{n0}$ na equação (2.26) e usando a equação (2.11), tem-se:

$$g = \frac{K}{P_n(P_n - 1)} = \frac{K}{P_n^2} = \frac{K}{P_{n0}^2} \eta, \quad P_n \gg 1 \quad (2.28)$$

Onde

$$\eta = \frac{P_{n0}^2}{P_n^2} \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \Theta} = \sqrt{\eta} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi^2} + \frac{\lambda}{\xi} \frac{\partial \eta}{\partial \xi} \right) \quad (2.30)$$

Substituindo as equações (2.29) e (2.30) e assumindo $(P_{n0}/2K) \gg 1$, tem-se:

$$\Theta = \frac{2K}{P_{n0} x_0^2} \int_0^t D \partial t \quad (2.31)$$

Onde as condições de contorno das equações (2.12) e (2.17) reduzem para:

$$\xi = \frac{x}{x_0} \quad (2.32)$$

$$\eta = 1, \quad 0 < \xi < 1, \quad \Theta = 0 \quad (2.33)$$

Ou

$$\eta = \eta_s, \quad \xi = 1, \quad \Theta > 0 \quad (2.34)$$

$$-\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \Phi \left(\eta - \frac{P_{n0}^2}{K} g_b \right), \quad \xi = 1, \quad \Theta > 1 \quad (2.35)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = 0, \quad \xi = 0, \quad \Theta \geq 0 \quad (2.36)$$

Onde $\Phi = k_g x_0 / D$. O DP (grau de polimerização) é dado por:

$$\frac{P_{n0}}{P_n} = (\lambda + 1) \int_0^1 \eta^{0.5} \xi^\lambda \partial \xi \quad (2.37)$$

A equação (2.30) assume a difusibilidade em função do tempo de reação desde que se inicie a cristalização e a polimerização. O perfil não uniforme do peso molecular internamente à partícula implica variações em cristalinidade ao longo da distância da interface da partícula. Neste caso a difusibilidade depende do tempo e da posição.

Para polimerização em uma partícula cúbica a equação (2.27) é derivada seguindo o mesmo procedimento da equação (2.31), daí:

$$\frac{\partial \eta}{\partial \Theta} = \sqrt{\eta} \left(\frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi_2^2} + \frac{\partial^2 \eta}{\partial \xi_3^2} \right) \quad (2.38)$$

$$\eta = 1, \quad 0 < \xi_i < 1 \quad \Theta = 0 \quad (2.39)$$

$$\eta = \eta_s, \quad \xi_i = 1, \quad \Theta > 0 \quad (2.40)$$

$$-\frac{\partial \eta}{\partial \xi} = \Phi \left(\eta - \frac{P_{n0}^2}{K} g_b \right), \quad \xi_i = 1, \quad \Theta > 0 \quad (2.41)$$

ou

$$\frac{\partial \eta}{\partial \xi_i} = 0, \quad \xi_i = 0, \quad \Theta \geq 0 \quad (2.42)$$

$$\xi_i = x_i / x_o, \quad i = 1, 2, 3 \quad (2.43)$$

onde o DP (grau de polimerização) é dado por:

$$\frac{P_{n0}}{P_n} = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \eta^{0.5} \partial \xi_1 \partial \xi_2 \partial \xi_3 \quad (2.44)$$

o DP é função das seguintes variáveis:

$$P_n = f(t, P_{n0}, x_0, K, D) \quad (2.45)$$

- **Processo controlado pelas taxas de difusão/reação (condição 03).**

Em certas condições de operação a taxa de polimerização depende da taxa de difusão e também da taxa de reação. As equações (2.9), (2.10) em forma não dimensionalizada, tem-se:

$$\frac{\partial g}{\partial \Theta^*} = \left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^{*2}} + \frac{\lambda}{\xi^*} \frac{\partial g}{\partial \xi^*} \right) + e^2 - \frac{4g(1-e/2)}{K} \quad (2.46)$$

onde

$$\frac{\partial g}{\partial \Theta^*} = -2 \left(e^2 - \frac{4g(1-e/2)}{K} \right) \quad (2.47)$$

$$\Theta^* = kz_0 t \quad (2.48)$$

As condições de contorno são:

$$\xi^* = \sqrt{\frac{kz_0}{D}} x \quad (2.49)$$

$$g = g_0, \quad e = e_0, \quad \Theta^* = 0, \quad 0 < \xi^* < \xi_0^* \quad (2.50)$$

$$g = g_s, \quad \frac{\partial e}{\partial \xi^*} = 0, \quad \Theta^* > 0, \quad \xi = \xi_0 \quad (2.51)$$

$$\frac{\partial g}{\partial \xi^*} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial \xi^*} = 0, \quad \Theta^* > 0, \quad \xi = 0 \quad (2.52)$$

O DP (grau de polimerização) é dado por:

$$\frac{2}{P_n} = \frac{(\lambda + 1)}{\xi_0^{\lambda+1}} \int_0^{\xi_0} e \xi^\lambda \partial \xi \quad (2.53)$$

DP é função das seguintes variáveis:

$$P_n = f(t, P_{n0}, x_0, k, K, D) \quad (2.54)$$

Chang et al. [1], em experimentos de SSP, mostraram a influência do tamanho médio das partículas (TMP). A diminuição de 10 para 50 mesh favorece um ganho de 21 % na $[\eta]$ final do PET, partindo de um pré-polímero de peso molecular numérico médio (M_n) de 54.800 g/mol e mantendo-se as variáveis, temperatura, tempo, agitação e vácuo, constantes. Quanto a variável agitação, estes observaram um aumento na VI para TMP's baixos, proporcionando melhorias na troca térmica e na difusão de subprodutos.

Jabarin [20] estudou o processo SSP para amostras de PET de diferentes fornecedores (Goodyear, Firestone e Eastman) cujas fabricações diferem na matéria-prima, nos parâmetros de processos e nos catalisadores. Obteve-se na figura 2.5 as curvas da VI em função de temperaturas de pós-condensação e tempo. Jabarin também mostrou a influência da umidade nas reações de pós-condensação para essas amostras na figura 2.4 e observou que VI diminui temporariamente a partir de 200°C em 30 min, mas à medida em que a umidade vai sendo retirada da amostra, a VI volta a subir com aumento da temperatura. Também foram realizados testes comparativos de SSP usando-se atmosfera de ar e N_2 , e as concentrações de acetaldeído, grupos carboxílicos finais (CEG) e VI (dl/g) foram determinados, mostrando a superioridade do gás N_2 sobre o ar. A presença do oxigênio degrada o material, sendo comprovada a degradação pela queda da VI.

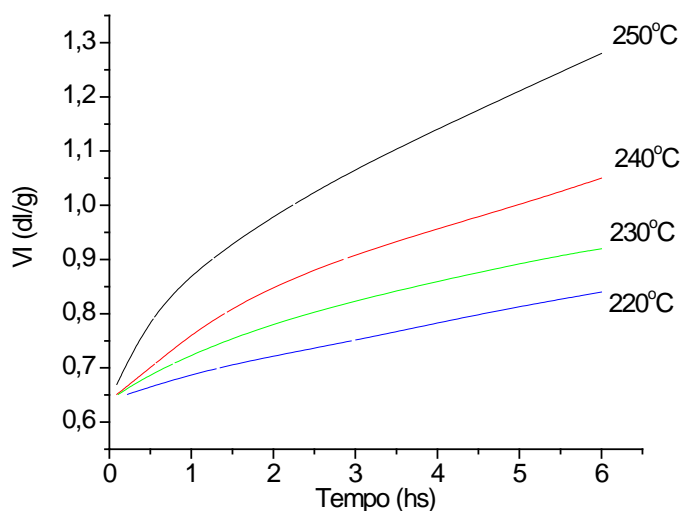


Figura 2.5 - Viscosidade intrínseca em função de tempo e em vários temperaturas de SSP, N₂ a 1000 cm³/min [20]

Karayannidis et al. [29], utilizaram a técnica de Cohn [30] para a obtenção de pré-polímeros com grande área superficial, para isso as amostras de PET foram dissolvidas em diferentes solventes, ortoclorofenol, mistura 40/60 % (massa/massa) de fenol/tetracloroetano e álcool benzílico, e precipitadas com a adição de metanol. As amostras de pré-polímeros obtidas apresentaram estrutura fibrosa com alta área superficial e então foram submetidos a condições reativas de SSP, para diferentes temperaturas e tempos. Os parâmetros, CEG e hidroxilas finais, foram avaliados para estudo da cinética das reações de esterificação e transesterificação e foi observado que, para temperatura de 230⁰ C e 8 horas, a amostra do pré-polímero obtida a partir do solvente ortoclorofenol apresentou a reação de transesterificação. Karayannidis et al. [31], seguindo o estudo anterior de preparação de amostras de pré-polímeros via solventes/SSP, mostraram o comportamento térmico através da análise de calorimetria diferencial de varredura, DSC, a presença de 2 picos endotérmicos e ausência da temperatura de transição vítrea.

Mais recentemente, Kokkalas et al. [32] estudaram o efeito do Sb₂O₃ (Trióxido de Antimônio) como catalisador nas reações de SSP e determinou que este composto químico, normalmente usado na polimerização no estado

fundido, também afeta as reações durante SSP. Liechen [33] em trabalho experimental de SSP obteve pesos moleculares diferentes quando utilizou vários tipos de gases inertes, por exemplo, o peso molecular médio do PET obtido com (N₂) nitrogênio, (CO₂) dióxido de carbono, e hélio foram 58.000, 81.000, e 90.000 (g/mol), respectivamente, isto quando todas as outras variáveis, como vazão e temperatura, foram mantidas constantes. Mallow et al., [34] repetiram o trabalho experimental de Liechen [33] mantendo constantes vazões, temperaturas dos gases N₂, CO₂ e hélio, mostraram que para esses diferentes tipos de gases não se obtêm valores diferentes de pesos moleculares para o PET. A causa provável na diferença da VI obtida por Liechen se deve a oscilação na temperatura de reação [34].

Chang et al. [1] relatam em seu estudo a importância de vários fatores que afetam a taxa de reação de pós condensação do PET. O aumento na agitação das partículas do PET favorece o aumento na viscosidade intrínseca e mais acentuadamente para partículas menores que 20 mesh, como pode-se observar na figura 2.6. O “stick point”, a temperatura em que ocorre a aderência nos “pellets” e “flakes” entre si, é invariavelmente menor que a temperatura de fusão cristalina. Os autores comentam que as possíveis causas para ocorrência dessa aderência são:

Ampla polidispersividade – O “stick point” para o PET está entre 230-240°C [35], sendo que a temperatura de fusão (T_m) do PET grau garrafa é de 258°C. As cadeias de baixo peso molecular do PET presentes em amostras com alto índice de polidispersividade (IPD) iniciam a fusão a baixas temperaturas e causam o “stick point” no polímero.

Dietileno Glicol (DEG) – é gerado principalmente no início de síntese do PET. Na esterificação, o seu controle é feito por adição de hidróxido de sódio. Em estágios de polimerização e pós-condensação, o aumento de concentração do DEG fora da cadeia (disperso) reduz o ponto de fusão do polímero, causando o “stick point”, com isso o DEG deve ser mantido a uma concentração a mais baixa possível [36].

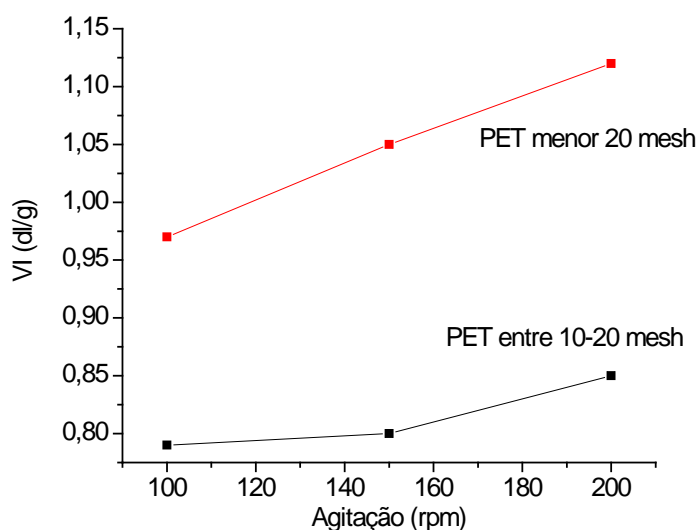


Figura 2.6 - Efeito da agitação no SSP de PET, 0,62 dl/g, a 220°C, tempo de 4 hs, vácuo à 0,2 mmHg [1]

Mallow et al. [37] descrevem reatores mais usados para SSP e as particularidades de cada um, como pode ser visto abaixo.

Existem disponíveis no mercado 3 tipos de reatores de Pós-condensação no estado sólido: leito fluidizado, reator convencional “SBR” [38] e o reator com transporte de massa sem agitação forçada “MBR” [39,40]. Na indústria de um modo geral, o mais usado é o reator sem agitação forçada “MBR”, que consiste em um vaso na forma vertical onde o produto PET é alimentado na parte superior e o gás inerte, normalmente N_2 , é alimentado pela parte inferior do reator, no sentido contracorrente, onde arrasta os subprodutos etileno glicol e água. Neste processo, o transporte do polímero é feito pela ação da gravidade, enquanto os outros requerem energia para transporte. As inconveniências deste reator são as variações na VI de saída, causada por diferentes tempos de residência do leito e a distribuição, às vezes, desuniforme de contato gás inerte/PET, causando a “aderência” do PET, ou seja, “stick point” em algumas regiões. A vantagem deste processo é econômica, pois não há custo de transporte do polímero durante o processo.

O leito fluidizado consiste em um reator na forma horizontal onde o polímero é alimentado em um dos lados e o gás inerte N_2 incide

perpendicularmente sobre o produto, agitando-o e arrastando os subprodutos da reação, EG e H₂O. O processo pode ser contínuo ou em batelada. O inconveniente deste processo é a alta demanda de gás inerte exigida para fluidizar o produto, que equivale a 100 vezes a demanda do processo “MBR”, mas usando reatores em série torna-o altamente produtivo, pois estes permitem o contato perfeito entre a partícula e o meio. Com o seu uso, foi possível obter PET de alto peso molecular com 5,0 dl/g. [30]

O reator convencional “SBR” é mais usado para outros processos, onde a reação depende de contato entre reagentes, temperatura, pressão e tempo. A forma de operação pode ser contínua ou batelada. Para o SSP, seu uso é restrito, pois existem, como citado acima, processos mais eficientes (leito fluidizado e MBR) que demandam menos energia durante a reação de SSP.

Yau e Cherry [39], através de reator tipo “MBR” e partindo de concentrações de vapor de H₂O de 300 a 2500 ppm na corrente de gás inerte e VI inicial do pré-polímero 0,626 dl/g, mostraram que se obtém VI final 0,93 dl/g. Longos tempos são necessários para reação, 38 a 60 horas, e o tempo de reação é diretamente proporcional a concentração de vapor de água. Yau e Cherry explicam que os condensados atuam como gel na superfície da partícula, impedindo a saída de subprodutos da reação e isto causa alterações no equilíbrio, com reações reversíveis. Então, temperaturas maiores de reação devem ser empregadas para deslocar o equilíbrio, permitindo aumento na formação de produto. O condensado atua no polímero fazendo com que haja relaxamento nas cadeias. Mallow, para comprovação experimental do modelo, provocou 4 situações, adicionou 120 ppm EG/H₂O, 20 ppm EG/H₂O, 5 ppm EG/H₂O e situação ideal com concentração zero de EG/H₂O na entrada do gás inerte. Os resultados foram melhores para 20 e 5 ppm EG/H₂O no grau de polimerização, isto comprovando os resultados de Yau e Cherry.

Duh [41] em estudo recente de cinética de SSP do PET propõe de forma diferenciada a inclusão de um parâmetro, até então não levantado por outros autores, o de grupos inativos finais formados por radicais metil, sendo que para cada VI inicial do pré-polímero tem se uma VI final, que, uma vez

atingida, a reação de SSP cessa. A reação é considerada de segunda ordem, ou seja, transesterificação e a equação pode ser vista abaixo:

$$-\frac{\partial C}{\partial t} = 2k(C - C_i)^2 \quad (2.54)$$

Onde C é a concentração total dos grupos finais, t é o tempo de reação, k, a constante de reação e C_i a concentração dos grupos inativos finais. Os grupos finais inativos incluem aqueles que não reagem e também grupos funcionais que são impedidos de participar da reação devido a estrutura cristalina.

Duh, nos experimentos utiliza de técnicas descritas em patentes [42,43] para preparação de amostras de pré-polímeros com baixa VI 0,2, 0,26, 0,305 e 0,35 dl/g, onde o número de carboxilas finais para essas amostras é mínimo, com isso existindo somente reação de segunda ordem, ou seja, transesterificação. Essa amostra é processada em leito fluidizado na forma de pó onde se tem o mínimo de resistência na difusão dos subprodutos. Os resultados experimentais, mostraram que o aumento da vazão do gás inerte, N_2 , tem efeito sobre o aumento de VI somente até 2,5 ft/min, acima da qual não aumenta a VI, o que já havia sido comprovado experimentalmente por Tang et al.[44] e pode ser visto figura 2.7.

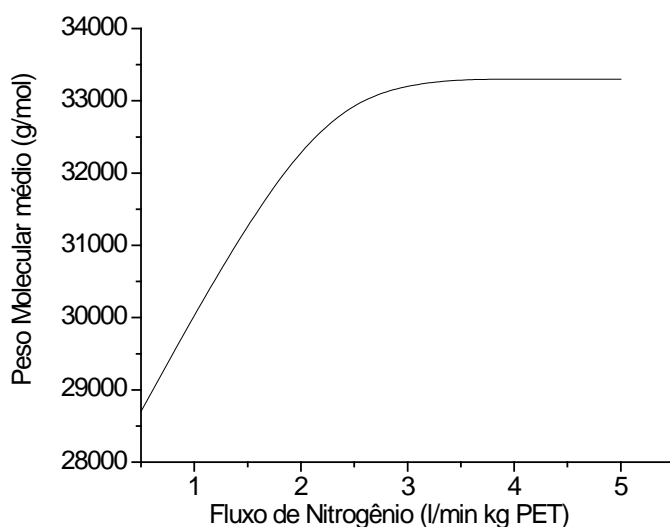


Figura 2.7 - Influência do fluxo de gás N_2 no SSP de PET à 225°C, tempo de 30 hs, [44]

A influência do tamanho médio das partículas na $[\eta]$ pode ser visto na figura 2.8 em um trabalho de Duh. Observou que para uma variação do tamanho médio de partículas do PET numa faixa de 200 a 1.500 μm , a VI aumenta de 0,35 dl/g até 0,98 dl/g em um tempo de 5 horas; estabiliza a VI de 100 a 200 μm e diminui após 100 μm . Esta queda se deve a formação de aglomerados que impedem a troca térmica e a difusão dos subprodutos.

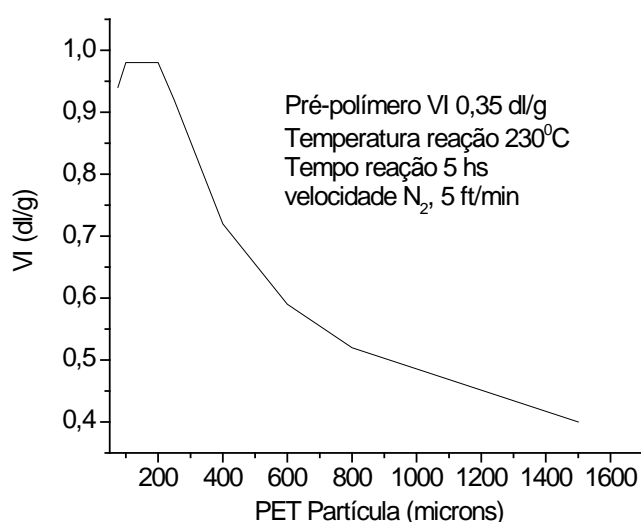


Figura 2.8 - Influência do tamanho médio de partículas no SSP [41]

Ainda nesse trabalho [41], curvas de VI final em função de tempo para diferentes VI iniciais dos pré-polímeros em temperatura constante foram analisadas e se observa que quanto maior é a VI inicial do pré-polímero, maior a taxa de reação (na figura 2.9). O mesmo comportamento é observado para as curvas de VI final em função do tempo para diferentes temperaturas de SSP, mantendo constante a VI inicial. A partir da equação de Arrhenius a energia de ativação é calculada em 23,56 Kcal/mol, valor similar ao encontrado por Challa [45] e Chen et al., [46] 24 Kcal/mol. O efeito da temperatura de SSP e da VI inicial na taxa de reação é diretamente proporcional, isto é, à medida que a VI inicial e temperatura aumentam há um aumento na taxa de reação. Isto é devido à flexibilidade da cadeia molecular e mobilidade dos radicais

finais, onde as cadeias maiores do pré-polímero dificultam a formação dos cristais perfeitos que, com isso, tem se baixa cristalinidade, resultando em maior mobilidade e flexibilidade das cadeias. Isto foi comprovado no trabalho de Bamford et al. [47] e Moore et al. [48], onde ao ser destruída a história térmica deste pré-polímero após reação de SSP, através de fusão, obteve-se um novo pré-polímero com altas taxas de reação. Os grupos inativos de radicais metil diminuem com aumentos de temperatura de reação e VI inicial, ou seja, estes são consumidos ao longo da reação.

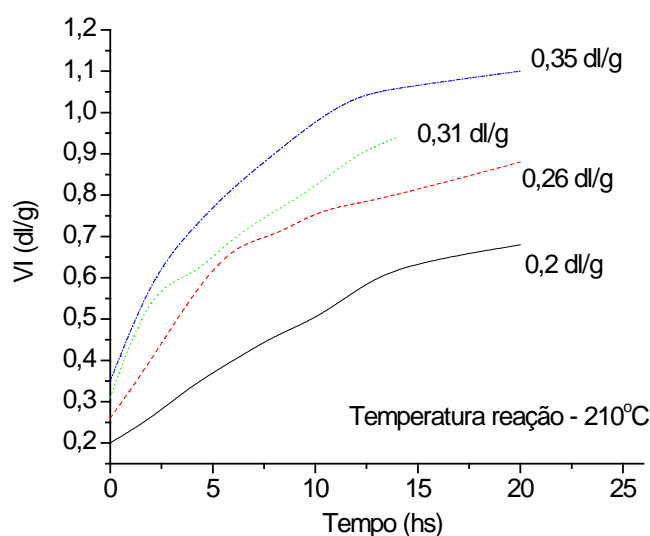


Figura 2.9 - Evolução da VI inicial em função da VI pré-polímero [41]

Bamford et al. [47], utilizaram de uma equação de segunda ordem para ajustar seus dados experimentais:

$$-\frac{dC}{dt} = 2kC^2 \quad (2.55)$$

Nota-se que a equação acima proposta, em 1969, é semelhante à equação de Duh de 2002, onde é incluído o parâmetro C_i de grupos inativos.

A equação de Layman assume uma relação linear entre da VI com o tempo para a reação de pós condensação do PET:

$$\frac{d[\eta]}{dt} = k \quad (2.56)$$

Esta equação descreve a cinética de SSP com variação de VI em função do tempo para as primeiras horas de reação, 8 horas. Após esse período, a curva de reação se distancia da linearidade, mas mesmo assim esta é muito usada em indústrias devido sua simplicidade. Já a equação de Walas [49] obedece à lei das potências, é considerada equação padrão e tem sido largamente usada para estudo de reações de pós condensação no estado sólido de PET e Nylon:

$$\frac{d[\eta]}{dt} = kt^n \quad (2.57)$$

Onde t é o tempo e n é o fator de potência, número adimensional. Griskey e Lee [50] obtiveram o valor de n igual a - 0,5 em SSP de Nylon 66 e 610 e Jabarin [20] obteve n igual 0,5 em seu trabalho experimental com diversos PET comerciais. A equação de Layman é um caso particular da equação acima, onde n é igual a zero. Como pode-se ver nas figuras 2.10 e 2.11, as equações citadas acima foram testadas para duas situações, ou seja, para um tempo de reação de pós-condensação no estado sólido até 10 horas e/ou 21 horas, para isso os parâmetros das equações como, (k) constante de reação, C, concentração dos grupos finais, C_i, concentração dos grupos inativos e fator de potência n foram ajustados e as equações comparadas com dados experimentais da SIMCO, fabricante de equipamentos específicos para SSP [51]. Observa-se que, dentre as equações, a que mais se aproxima nas duas situações com os dados da SIMCO é a equação de Duh.

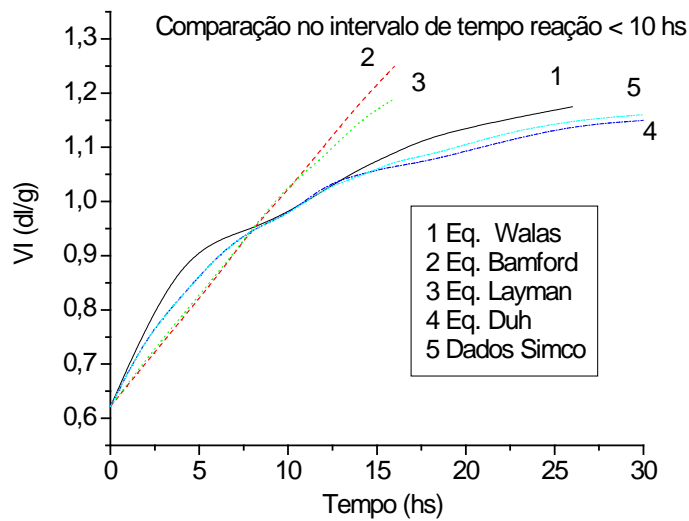


Figura 2.10 - Comparativo das eq(s). com dados da Simco [52]

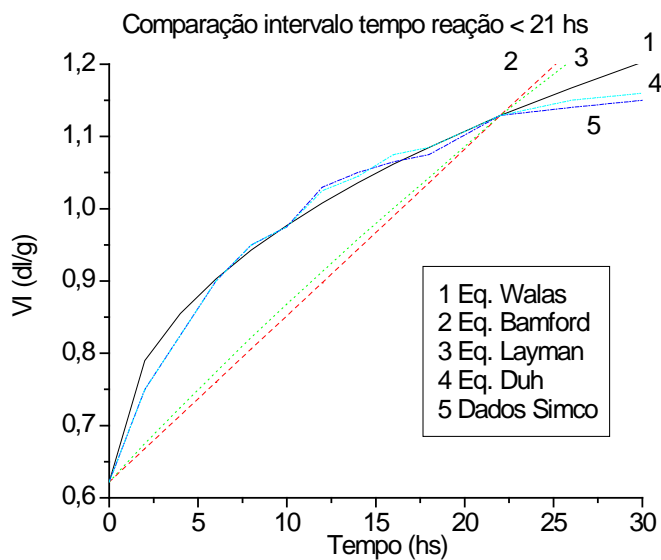


Figura 2.11 - Comparativo das eq (s). com dados da Simco [52]

Para os experimentos do trabalho citado [52], foi usado um pré-polímero de VI 0,574 dl/g, na forma de “pellets” com CEG em 18 $\mu\text{mol/g}$ e grupos finais metil em 3 $\mu\text{mol/g}$. A reação foi conduzida em temperaturas de 190, 200, 210, 220°C e os dados de taxa de reação k ($\mu\text{mol/g})^{-1}(\text{h})^{-1}$, energia de

ativação E (cal/mol), grupos finais metil C_{ai} ($\mu\text{mol/g}$) e equações de VI em função de tempo para as temperaturas citadas acima foram determinados. Para comprovar seu modelo proposto usando informações citadas acima, o autor utilizou os dados experimentais de Chang [28] para partículas 1/8 " e 1/16 " na forma de cubo e temperatura de 220°C de reação. Na figura 2.12, observa-se a influência da VI inicial do pré-polímero sobre a VI final ao utilizar um pré-polímero com VI inicial de 0,27 dl/g em SSP a 210°C ; a curva tende a uma assintótica em 0,85 dl/g. Ao utilizar esta mesma amostra como pré-polímero com VI inicial 0,758 dl/g e submetida novamente à reação de SSP a 210°C , a VI final chega a atingir 1,35 dl/g. À medida que o número final de carboxilas aumenta no pré-polímero, a razão entre carboxilas e hidroxilas também aumenta e os valores de taxa de reação k variam assim como os grupos finais metil. Duh [41] explica que existe uma faixa de número de carboxilas finais (CEG) adequada no pré-polímero, de modo a facilitar difusão de subprodutos da reação de pós-condensação no PET na forma de "pellets". O aumento na resistência de difusão favorece a reação de esterificação gerando como subproduto água, que possui coeficiente de difusão duas vezes maior que do etileno glicol [53], inibindo a reação de transesterificação.

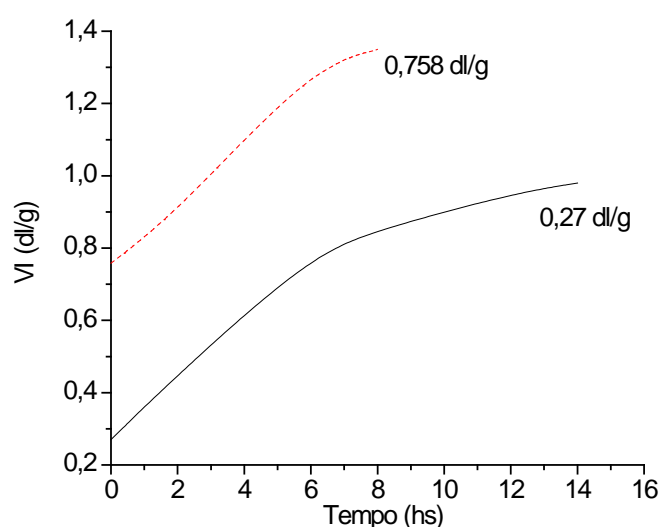


Figura 2.12 - Influência da VI inicial do pré-polímero sobre a taxa de SSP [52]

Duh [54] em trabalho recente procura mostrar o efeito do número de carboxilas finais e a concentração de catalisador sobre a reação de esterificação e transesterificação no SSP. Para isto são preparadas amostras de pré-polímeros com diferentes concentrações de CEG (0 até $120 \text{ mol}/10^6 \text{ g}$) e diferentes concentrações de catalisador (0 até 300 ppm de Sb). A reação de SSP foi realizada em leito fluidizado com pré-polímero na forma de pó com VI inicial em $0,25 \text{ dl/g}$ e chegou-se a uma VI final de $0,60 \text{ dl/g}$. O tempo requerido de SSP aumenta com aumento do CEG e com a diminuição da adição de catalisador. A taxa de esterificação para o polímero com VI de $0,60 \text{ dl/g}$, com variações de concentração de catalisador (0, 20, 100, 210 e 300 ppm) aumenta com aumento dessa concentração. Os valores plotados coincidem para adições de 210 e 300 ppm de Sb, indicando que a presença em excesso do catalisador, acima de 210 ppm, não aumenta as taxas de transesterificação e de esterificação, figuras 2.13 e 2.14.

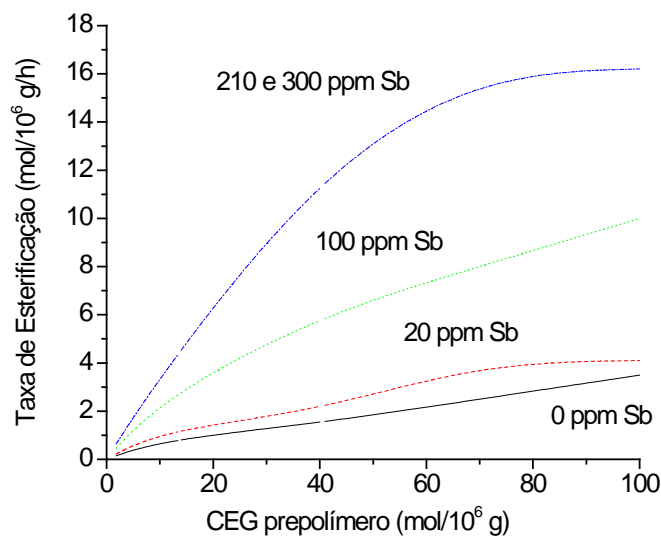


Figura 2.13 - Taxa de Esterificação em função conc. (s) CEG e Sb [54]

A taxa de transesterificação, na figura 2.14, em função do CEG apresenta comportamento inverso ao de esterificação, ou seja, esta aumenta com a diminuição do CEG do pré-polímero, atingindo valor máximo para CEG igual a zero. Com concentrações de catalisador de Sb em 100, 210 e 300 ppm, um aumento no CEG do pré-polímero de 10 para 40 ($\text{mol}/10^6 \text{ g}$) diminui acentuadamente a taxa de transesterificação na concentração de 100 ppm em relação às demais concentrações 210 e 300 ppm de Sb. Similar à taxa de esterificação, as curvas da taxa de transesterificação para concentrações de 210 e 300 ppm coincidem, mostrando também o nível de saturação do catalisador Sb.

Para a taxa global de SSP, esterificação e transesterificação, observa-

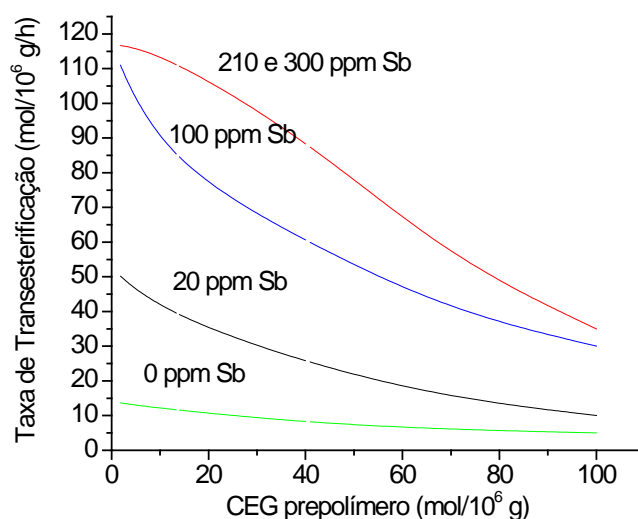


Figura 2.14 - Taxa de Transesterificação em função de conc. (s) CEG e Sb [54]

se o mesmo comportamento da taxa de transesterificação, ou seja, a reação de SSP aumenta com a diminuição do CEG do pré-polímero atingindo valor máximo para este número igual a zero e as maiores taxas são obtidas com concentrações de 210 e 300 ppm de catalisador.

O processo de SSP com PET em leito fluidizado na forma de pó, com pré-polímero de VI igual a 0,2 a 0,45 dl/g e CEG < 10 $\text{mol}/10^6 \text{ g}$, leva à obtenção de um produto com ótima cor e alta pureza [54]. A concentração do

catalisador de polimerização pode ser reduzido de 250 para 100 ppm de Sb, com pequena perda na taxa de reação. Para o catalisador de Ti, a redução pode ser ainda maior, de 20 para 2 a 5 ppm, e isto sem considerar a qualidade do produto que, com a redução de catalisador de Ti, observa-se diminuição no amarelamento do PET. O Dióxido de Germânio, outro catalisador usado para melhoria na cor e claridade, também pode ser reduzido, já que este é extremamente caro. Compostos de fósforo poderiam ser eliminados na formulação. O aumento no CEG reduz a estabilidade nas degradações térmicas e hidrolíticas [55]. Outra vantagem deste processo é produzir PET com baixa concentração de acetaldeído gerado.

O processo de SSP para o PET em leito fixo, convencional e “MBR”, o material deve estar na forma granulada ou em “pellets”, uma vez que é inviável para o PET utilizá-lo na forma de pó. Nesse processo, na forma de “pellets” para o PET tomam lugar as reações de esterificação e transesterificação, onde a difusão das moléculas de etileno glicol (EG) e água é necessária. Chang [53] determinou para temperatura de reação de 230°C, a difusibilidade das moléculas de água e EG, $5,7 \times 10^{-6}$ e $3,7 \times 10^{-6}$ cm²/s, respectivamente. Cheng et al. [46], determinou que para temperatura de reação de 225°C, as difusibilidades da água e EG em $5,8 \times 10^{-6}$ e $2,6 \times 10^{-6}$ cm² /s, respectivamente. Pode-se notar que o valor de difusibilidade da água é o dobro daquele do etileno glicol (EG), daí a preferência de difusão da molécula da água em relação ao etileno glicol (EG) no PET. Os resultados experimentais de SSP no PET “pellets” mostram que há um intervalo ótimo de CEG entre 40 e 68 mol/10⁶g, atingindo taxas de reação elevadas para temperatura de 230°C e concentração de 5 ppm de Ti.

3 PROPOSTA DO PROJETO DE MESTRADO

O presente trabalho visou estudar o comportamento do PET reciclado na forma de “flakes”, processando-o em um reator tipo piloto, especificamente projetado e desenvolvido e utilizando-se de aquecimento, agitação e vácuo ou gás inerte de modo a obter incremento na viscosidade intrínseca do polímero. Para aumentar a viscosidade intrínseca (peso molecular) do PET “flakes” foram estudados os três principais processamentos que determinam esse incremento: pré-cristalização, desumidificação e pós-condensação no estado sólido SSP.

É importante salientar que existem diferenças físicas (forma da partícula e densidade aparente) e de processamento (taxa de aquecimento, cristalização e taxa de pós-condensação) entre PET virgem e o reciclado na forma de “flakes”. Portanto, este trabalho servirá de base para desenvolvimentos futuros quanto à otimização do processo de SSP para reciclado na forma de “flakes”.

Além disso, as tecnologias utilizadas comercialmente são de processos contínuos de grande escala, com tratamento do gás de fluxo. No processo desenvolvido, a tecnologia é de processo em batelada, em menores escalas, visando atender mercados de menor porte, com economia de custos operacionais devido à não utilização de tratamento do gás de fluxo.

O objetivo deste trabalho é construir um sistema compacto, na escala de laboratório, de pós-condensação no estado sólido para aumentar o peso molecular médio do PET reciclado na forma de “flakes” atingindo valores de VI (dl/g) para mercado de embalagens e fibras de reforços de pneus.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais de Processo

Matéria prima – foi utilizado de PET na forma de “flakes”, com granulometria em peneira de 4 a 9 mesh, oriunda das garrafas de líquidos carbonatados, material fora de especificação industrial da empresa de embalagens Engepack.

Moinho de facas – na obtenção dos “flakes” de PET foi usado um moinho de facas, cuja especificação encontra-se abaixo:

Tipo: KIE 250.

Potência: 5 cv.

Rotação: 1000 rpm.

Reator desenvolvido – O reator utilizado segue ao modelo “Stirred bed reator” [38] citado no item 2.3 e foi confeccionado em aço inox 304 com capacidade de 200 g de “flakes” de PET. O aquecimento do corpo do reator é feito através de resistências com controlador de temperatura e a agitação, com variador de velocidade magnético. O reator possui 2 tomadas com entrada e saída de produto, bem como 2 tomadas para entrada e saída para o fluxo de gás inerte/vácuo. Para isso, foi necessário ser criado internamente um distribuidor de gases (tipo chapéu chinês), e também ser confeccionada uma plataforma que proporciona a flexibilidade de se trabalhar com reator nas posições horizontal ou vertical. Este pode ser visto esquematicamente nas figuras 4.1, 4.2 e 4.3.

Agitador do reator – com intuito de melhorar a troca térmica e evitar o “stick point” nos “flakes”, foi usado um agitador com variador magnético de

velocidade e um sistema de pás com ajuste de ângulo. A especificação está abaixo:

Tipo: Bosch.

Potência: 400 W.

Rotação: 8-56 rpm.

Voltagem/frequência: 220V e 50/60 Hz.

Ângulos de pás de 45°/anti-horário: foram ajustados de modo a promover agitação no sentido de baixo para cima e simultaneamente, circulando nos “flakes” dentro do reator.

Bomba de vácuo – Um dos testes de SSP foi feito através de vácuo, e para tal foi usada uma bomba, com especificação abaixo:

Tipo: Edwards

Capacidade: $1 \cdot 10^{-1}$ mmbar.

Vazão: 14 l/min.

Voltagem/frequência: 110/220 V e 50/60 Hz.

Um desumidificador de ar modelo DS 508, da PIOVAN [56], foi utilizado no teste para reação de pós condensação no estado sólido, que consiste basicamente de um conjunto de equipamentos: soprador, aquecedor de ar e um conjunto de peneiras moleculares que se alternam na retirada de umidade da corrente de ar e uma malha de controle para temperatura e pressão do processo. Como utilidades, o conjunto exige água refrigerada a 15°C no máximo, ar comprimido de 6 a 8 bar e 2 filtros de ar. Para utilização deste equipamento foram necessário adaptações, que são descritas abaixo:

O reator construído foi adaptado ao circuito de gás (ar) do desumidificador, figura 4.4. Foram construídos dois dispositivos metálicos, com válvula borboleta para direcionar e ajustar a vazão do gás para o reator e uma entrada de gás de reposição no circuito do desumidificador.

O ajuste de gás foi feito obedecendo valor de $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, proporcional à vazão máxima do desumidificador. Os demais controles, temperatura e pressão, foram feitos automaticamente pelo desumidificador.

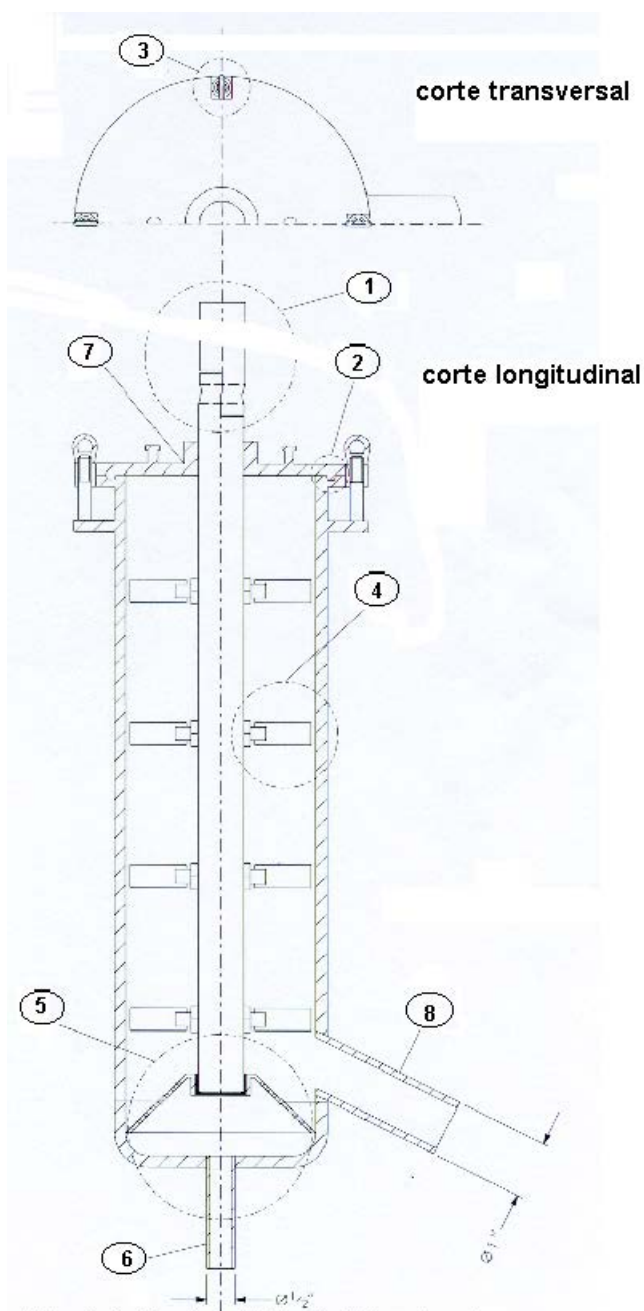
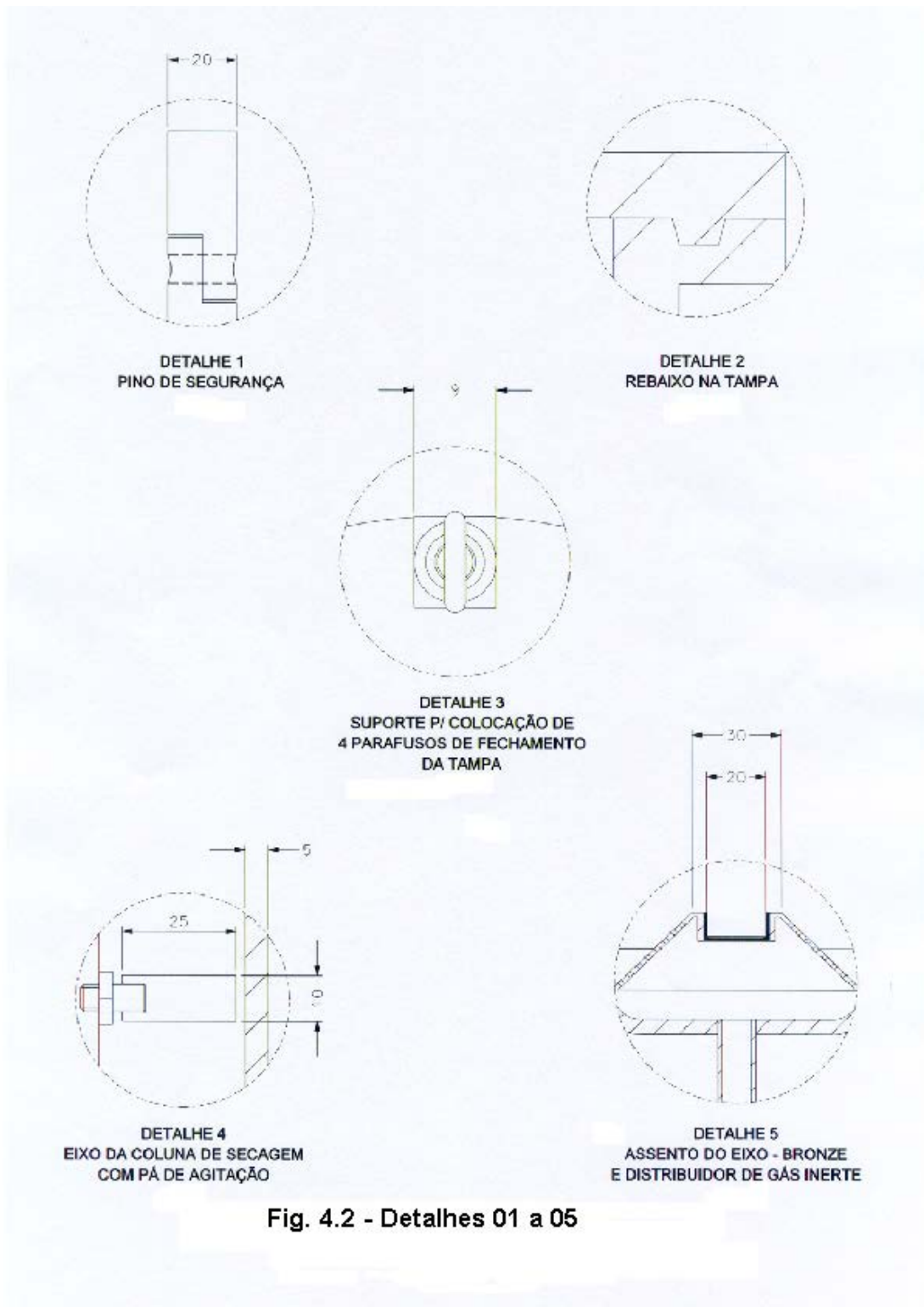


Fig. 4.1 - Reator SSP, detalhes 1 a 8.



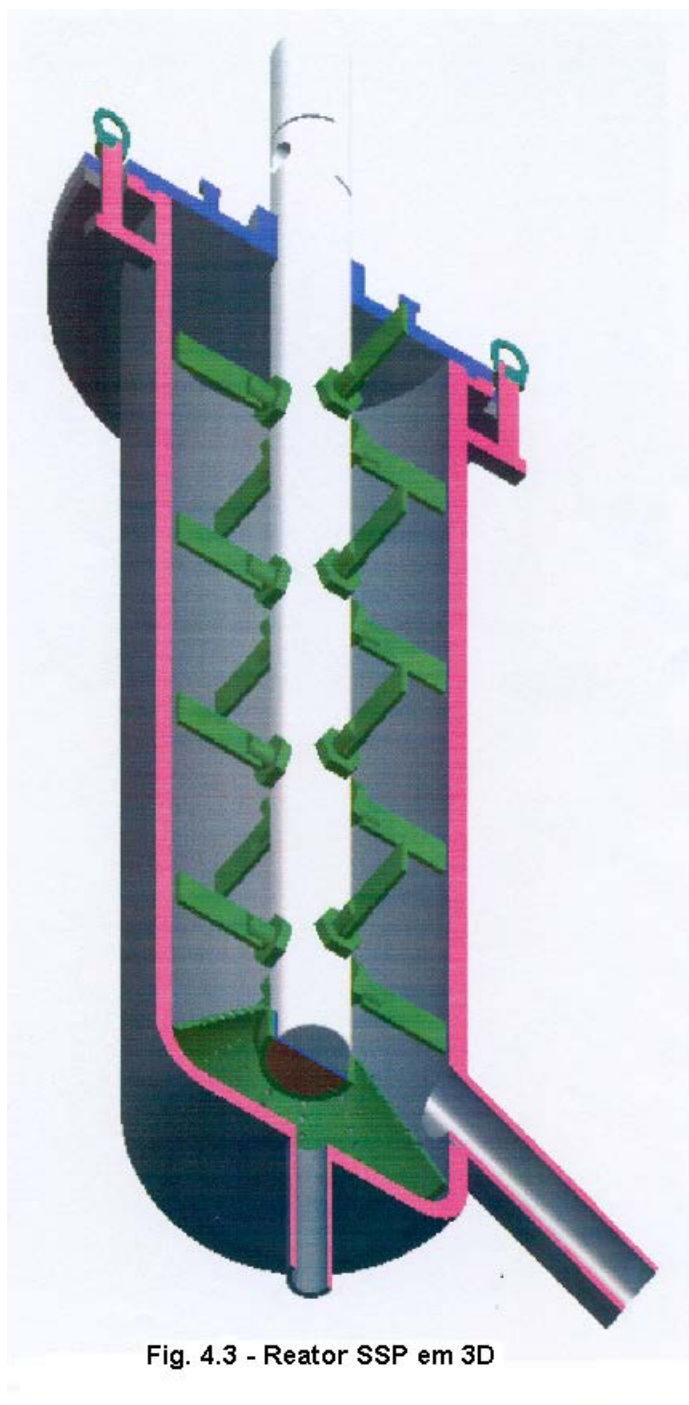


Fig. 4.3 - Reator SSP em 3D

Nas figuras 4.4 e 4.5 são apresentados os sistemas utilizados no SSP do PET “flakes”.

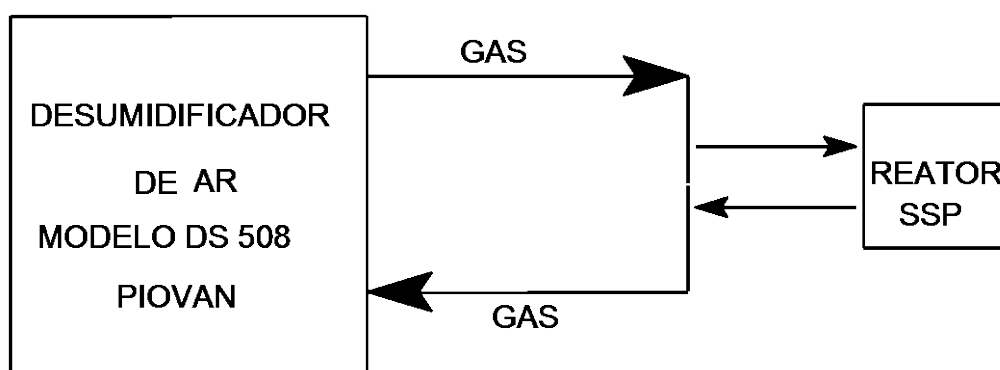


Figura 4.4 – Sistema SSP para PET “flakes” utilizando fluxo de gases (N_2 e CO_2)

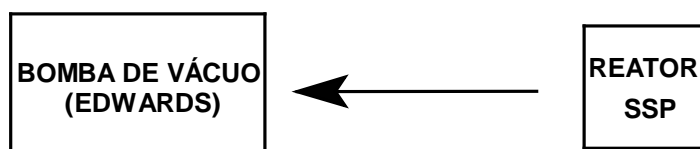


Figura 4.5 – Sistema SSP para PET “flakes” utilizando vácuo

4.2 Procedimentos de testes.

Plano de Amostragem – as etapas de cristalização, secagem e SSP nos flakes foram realizadas somente em uma etapa, com duração em média de 17 horas cada teste, que foi dividido em 2 etapas: 1^a. Cristalização e secagem e 2^a. SSP. Os parâmetros em cada etapa foram acompanhados e registrados em uma ficha como a tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Acompanhamento de processo:

Etapas	Crist./Secagem			SSP												
Horas																
Amostras																
Temp. reator (°C)																
Temp. gás (°C)																
Gás de uso																
Agit.(rpm)																
VI (Dl/g)																
Crist. (%)																
T.f. pico 1 (°C)																
T.f. pico 2 (°C)																
CEG (mmol/kg)																
Amarelamento IA																

Identificação das amostras: para evitar confusão ou troca de amostras foi criado um código que consiste no uso de números e letras como pode ser visto abaixo. Foram feitos 3 testes de SSP no PET “flakes”, e cada um apresentou 10 amostras.

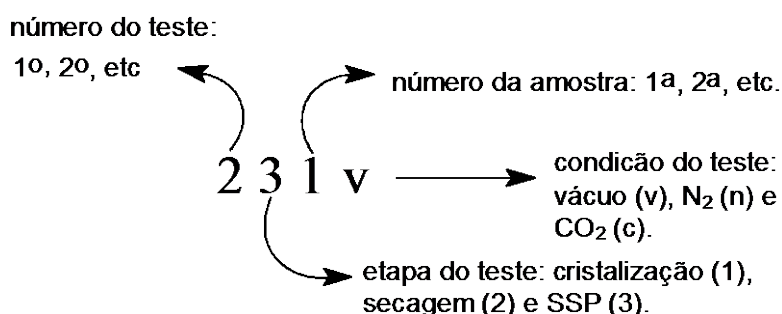


Figura 4.6 - Identificação de amostras

4.3. Análises requeridas.

As amostragens foram feitas obedecendo à tabela descrita anteriormente, ou seja, tabela 4.1.- Acompanhamento de processo.

A viscosidade intrínseca foi determinada visando o acompanhamento de processo do reator SSP. Com esta caracterização foi analisado o efeito das

variáveis temperatura, vácuo e agitação sobre a reação. Sua determinação foi feita através de uma mistura de solvente que consiste de fenol e 1,1,2,2-tetracloroetano (60/40 % em peso), a 25°C, usando um viscosímetro tipo Ubbelohde. Para cada amostra foram feitas 5 medidas e o cálculo das viscosidades foi feito através da equação de Billmeyer [57].

O número dos grupos carboxílicos finais (CEG) foi determinado por titulação com fenol-clorofórmio (1:1, vol/vol) a 80-100°C, para cada amostra foram feitas triplicatas. A solução alcalina utilizada foi hidróxido de potássio em álcool benzílico na concentração de 0,1 molar e o indicador foi o azul de bromofenol [58].

A cristalinidade foi determinada por equipamento DSC Perkin Elmer por compensação de potência. As amostras foram pesadas (10 mg +/- 2) e acondicionadas em recipientes adequados. A corrida foi programada para início a 60° C até 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para o cálculo de cristalinidade, foi utilizada a relação das entalpias de fusão da amostra (ΔH_{am}) e do PET totalmente cristalizado (ΔH_c) [59].

$$\text{Cristalinidade (\%)} = \frac{\Delta H_{am}}{\Delta H_{\text{PET } 100 \text{ (\%)} \text{ Cristalizado}}} \quad (4.1)$$

O índice de amarelecimento (IA) foi utilizado para determinação da variação de cor na fases de cristalização, secagem e SSP de PET “flakes”. Para isso foi utilizado um colorímetro modelo Spetraflash SS 600 [60]. Na preparação das amostras foi usada uma prensa hidráulica com sistema de aquecimento, à temperatura de 216°C e pressão de 150 kgf/cm².

5 RESULTADOS/DISCUSSÃO

5.1 Testes preliminares

Para um bom desempenho nos testes de pós condensação com “flakes” de PET foram necessários ajustes preliminares nos parâmetros de processo, como aquecimento do corpo do reator, aquecimento do gás de fluxo, ângulos e n.º de pás de agitação ideais, posição adequada de operação do reator (vertical/horizontal), vazão do gás de fluxo e aquecimento do gás de fluxo. Seguem abaixo alguns testes realizados:

Teste – posição adequada de operação do reator (vertical/horizontal)

O sistema construído permitiu a flexibilidade de operação do reator, nas posições horizontal e vertical. Para posição horizontal foi necessário ajuste no ângulo das pás de agitação para 0° em relação ao eixo vertical. Durante o teste foi observado que a ação da gravidade e a constante remoção dos “flakes” da parte inferior do reator alterou consideravelmente o tamanho médio das partículas dos “flakes”, ocasionando deposição na parte inferior do reator. Assim, a transferência de troca térmica entre as paredes e os “flakes” foram prejudicadas e não permitiu um contato perfeito entre o gás de fluxo e os “flakes” durante agitação. Neste caso optou-se pela posição vertical de operação do reator de SSP.

Teste – aquecimento no corpo do reator

Além do teste apresentado na tabela 5.1, foram realizados outros testes de aquecimento do corpo do reator em temperaturas distintas como 170°C , 180°C , 210°C , 220°C . Foi utilizado um sistema de aquecimento com controle de temperatura de um equipamento disponível (extrusora) no aquecimento do corpo do reator. Foram feitas leituras internas de temperaturas do reator e para checagem destas temperaturas foram utilizados dois termômetros, um de vidro e outro de contato.

Tabela 5.1 - Acompanhamento de temperaturas de aquecimento do corpo do reator.

Horário (hs)	Temperatura desejada (painel) 160°C	Medidas internas no reator	
		Temp. do corpo (°C) (termômetro de vidro)	Temp. do corpo (°C) (termômetro de contato)
08:45	157	195	172
09:00	159	228	189
09:10	Alterada temperatura desejada para 150°C	215	183
09:40	154	210	185
09:45	152	208	179
10:15	149	210	178
11:00	143	205	176

As temperaturas lidas pelos termômetros de vidro e de contato do corpo do reator atingiram valores muito acima da temperatura desejada (painel da extrusora) e isto para todos os testes envolvendo as temperaturas citadas acima. Neste caso optou-se por outra forma de aquecimento do corpo do reator.

Teste – aquecimento no corpo do reator por variador de tensão (variac) Como foi visto pelo teste anterior, a temperatura do corpo do reator, para valores lidos excedeu ao valor da temperatura desejada (painel), daí foi realizado outro teste utilizando como fonte um variador de tensão (variac). Para checagem de temperaturas internas do corpo do reator foi utilizado um termômetro de contato, e para controle e leitura da voltagem do variac foi usado um multímetro. Os dados obtidos estão na tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Acompanhamento de temperaturas de aquecimento do corpo do reator pelo variador de tensão (variac)

Horário (hs)	Variac (V)	Temperatura do painel (°C)	Temp (s). externas do reator (°C)		Temp (s) internas do reator (°C)		
			Topo	fundo	topo	meio	Fundo
10:20	220/132	250	315	322	221	245	237
10:35	210/123	222	285	291	205	231	227
11:15	205/121	226	285	293	202	238	225
11:40	200/118	236	288	298	210	227	219
12:30	195/114	215	273	281	197	223	216
12:45	190/114	210	266	272	193	212	207
13:00	180/108	212	245	268	140	213	205
13:15	160/98	182	221	232	165	180	173

Como o variador de tensão opera com fluxo constante de voltagem na saída para uma tensão fixa de entrada e mesmo ocorrendo valores distintos para temperaturas internas do reator nos pontos topo, meio e fundo, optou-se por esta forma de aquecimento para o corpo do reator, obedecendo a faixa de 160 a 195 volts.

Teste – ajuste dos ângulos das pás e do número adequado de pás de agitação dos “flakes”

A trajetória perfeita para os “flakes” internamente no reator seria movimento circular com sentido ascendente na forma de espiral e o retorno dos “flakes” ao fundo pelo meio do reator. Isto foi conseguido através do ajuste no ângulo da pá de 45° em relação ao eixo vertical e a instalação de 2 conjuntos de pás com 2 pás em cada conjunto.

5.2 Avaliação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ com gás N₂

Pode-se observar que a VI, em função do tempo, apresentou oscilações e patamares de estabilidade, como mostra a figura 5.1. O teste de SSP com gás N₂ foi realizado como os demais na tabela 5.3, onde está

registrado as condições utilizadas. Para etapas, cristalização e secagem foi utilizado ar seco oriundo do desumidificador DS 508 da PIOVAN. Pelo desenho da figura 4.5, observa-se que o circuito do gás é fechado e mesmo com introdução do gás N₂ na fase de pós-condensação, não garante a saída do ar remanescente das fases anteriores, cristalização e secagem. Portanto a presença do ar e as paradas de processo para amostragens do produto causaram a queda de temperatura de reação formando patamares ao longo do gráfico, mostrado na figura 5.1.

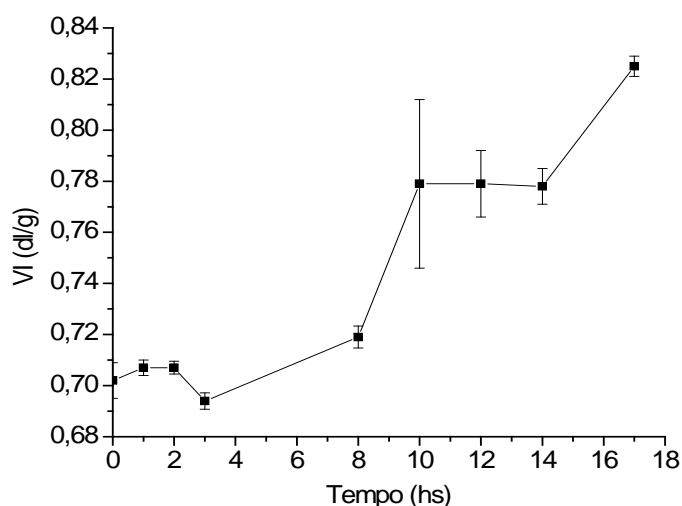


Figura 5.1 - SSP PET "flakes", N₂, 1,2 m³/h, 220°C

Tabela 5.3 - Acompanhamento de processo de SSP, teste N₂.

Etapas	Crist./Secagem				SSP									
	0010	01	02	03	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
Amostras	411n	421n	422n	423n	431n		432n		433n		434n			435n
T. Gas (°C)	180	190	200	210	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
T. Reator (°C)	195	195	205	205	210	210	210	210	210	210	210	210	210	210
V. Gas (m ³ /h)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Gas de uso	Ar	Ar	Ar	Ar	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂
Agit. (rpm)	58	58	58	58	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
[η] (dl/g)		0,71	0,71	0,70	0,72		0,78		0,78		0,78			0,83
Cristalinidade	40,4			41,3	35,2				38,8					40,5
T. F. pico 1 (°C)	130,1			178,5	187				206,9					222,3
T. F. pico 2 (°C)	246,3			245,7	245,6				245,6					245,1
CEG (mmol/kg)				19,1									15,7	
Amarel. (IA) 1 ^a análise				1,74 1,96	4,96 1,96		2,32 1,96				3,9 1,96			
Amarel. (IA) 2 ^a análise			2,54 2,86						6,7 2,86					

Considerou-se para o teste de uso de N_2 como valores padrões iniciais de VI, CEG e padrão de amarelecimento (IA) do pré-polímero iguais a 0,702 dl/g, 25,1 mmol/kg e 1,96, respectivamente. Houve grandes dificuldades na determinação dos valores de amarelecimento (IA), devido à necessidade de ser ter os “flakes” totalmente planos, com superfície lisa, dessa forma foi repetido esta análise para várias amostras. Isso pode ter sido a causa para não se ter verificado uma tendência definida do índice de amarelecimento com a variação de temperatura e tempo de tratamento técnico utilizados.

5.3 Avaliação de viscosidade intrínseca $[\eta]$ no processo com gás CO_2

Para o primeiro teste de SSP com gás CO_2 , foi seguido o mesmo procedimento do teste utilizado para o gás N_2 , ou seja, com fluxo de ar seco nas etapas de cristalização e secagem. As amostras tornaram-se quebradiças ao longo do tempo e apresentaram cor amarelada. Para explicar esse efeito de degradação, foram consideradas duas hipóteses: a primeira seria a possível presença de ar seco na corrente de CO_2 , devido ao circuito fechado da corrente de gás, onde o ar seco remanescente das etapas anteriores, ou seja, cristalização e secagem, causou a degradação. Isto foi observado também no teste de SSP com gás N_2 . O processo de recuperação do gás de fluxo, no desumidificador DS 508 PIOVAN, utiliza peneiras moleculares tipo Sylobead™ MS H 542 [61] que atuam na retenção de umidade em correntes de ar, e de CO_2 em correntes de butano nas indústrias petroquímicas. Com isso, optou-se por uso de N_2 nas etapas de cristalização e secagem para esse teste, já que, pelo estudo de Mallow et al. [37] não há diferença significativa entre os gases N_2 e CO_2 no processo de SSP.

Para este segundo teste, a variação da $[\eta]$ ao longo do tempo mostrou-se melhor que o anterior, com taxa de reação superior, porém novamente os patamares nos valores são observados. Considerou-se também que isto se deve às amostragens que causam queda de temperatura na reação do PET, afetando a taxa. Os resultados obtidos estão na figura 5.2 e tabela 5.4 a seguir:

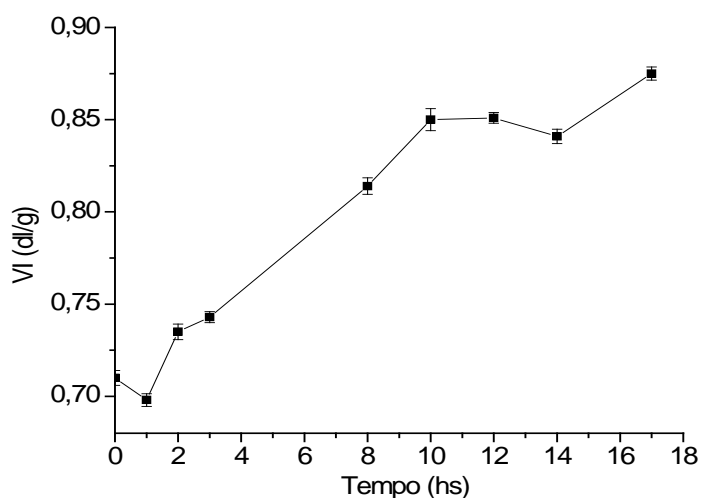


Figura 5.2 - SSP PET "flakes", CO₂, 1,2 m³/h, 230°C

Tabela 5.4 - Acompanhamento de processo, teste com CO₂.

Etapas	Crist./Secagem				SSP									
	0010	01	02	03	08	09	10	11	12	13	14	15	16	17
Amostras	811c	821c	822c	823c	831c		832c		833c		834c			835c
T. Gás (°C)	180	190	210	220	230	230	230	230	230	230	230	230	230	220
T. Reator (°C)	195	205	210	210	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
V. Gás (m ³ /h)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Gás de uso	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂	CO ₂
Agit. (rpm)	58	58	58	58	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
[η] (dL/g)	0,71	0,70	0,74	0,74	0,81		0,85		0,85		0,84			0,88
Cristalinidade	36,8			38,2	44,5						45,5			45,6
T. F. pico 1 (°C)	169,3			202,5	221,5		224,1							232,6
T. F. pico 2 (°C)	245,7			246,4	242,1		244,8							244,5
CEG (mmol/kg)						29,6								30,1
Amarel. (IA) 1.ª Análise				3,52 1,96	2,42 1,96		3,82 1,96				5,2 1,96			
Amarel. (IA) 2.ª análise			3,99 2,86											

Considerar para o teste de CO₂ como valores padrões iniciais de VI, CEG e padrão de amarelecimento (IA) do pré-polímero iguais a 0,702 dL/g, 25,1 mmol/kg e 1,96, respectivamente. As mesmas dificuldades comentadas anteriormente sobre as amostras para o índice de amarelecimento foram consideradas como causas para as oscilações nos valores.

5.4 Avaliação de viscosidade intrínseca $[\eta]$ no processo com vácuo

A variação da $[\eta]$ foi acompanhada em função do tempo em processo que foi usado vácuo, tendo-se mostrado mais estável que nos demais testes, sem oscilações e patamares, provavelmente devido à estabilidade na temperatura de reação. Neste teste, a troca térmica entre reator e “flakes” é feita diretamente pelas paredes do reator e mostra melhor eficiência que aquecimento via gás inerte. Além disso, neste caso, durante as amostragens, não foi desligado o aquecimento. O comportamento obtido pela curva é similar ao de outros trabalhos [20,41], cujos resultados podem ser vistos na figura 5.3 e tabela 5.5.

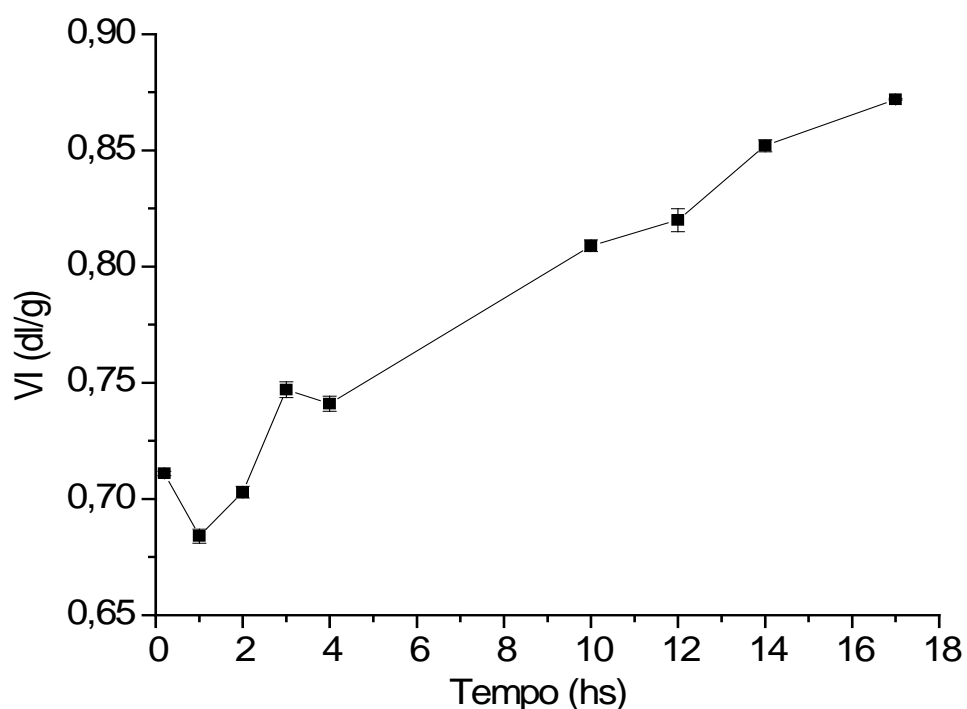


Figura 5.3 - SSP PET "flakes", vácuo (734 mmHg), 220°C

Tabela 5.5 - Acompanhamento de processo, teste com vácuo.

Etapas	Crist./Secagem				SSP									
	0010	01	02	03	04	08	10	11	12	13	14	15	16	17
Hora (s)	0010	01	02	03	04	08	10	11	12	13	14	15	16	17
Amostras	611v	621v	622v	623v	631v		632v		633v		634v			635v
T. Gás (°C)	180	180	190	210	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
T. Reator (°C)	195	195	200	210	220	220	220	220	220	220	220	220	220	220
V. Gás (m ³ /h)	1,2	1,2	1,2	1,2	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Gás de uso	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Agitação (rpm)	58	58	58	58	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8
[η] (dL/g)	0,71	0,69	0,70	0,75	0,74		0,81		0,82		0,85			0,87
Cristalinidade	33,3			37,9	39,9				41,2					42,1
T. F. pico 1 (°C)				178,1	210,7		225,6							235,7
T. F. pico 2 (°C)				246,1	245		245,1				19,4			242,9
CEG (mmol/kg)			24,1											
Amarel. (IA) 1. ^a Análise				4,39 1,96	2,83 1,96		5,09 1,96				3,55 1,96			
Amarel. (IA) 2. ^a Análise			6,98 2,86						7,0 2,86					

Considerar para teste de CO₂ como valores padrões iniciais de VI, CEG e padrão de amarelecimento (IA) do pré-polímero iguais a 0,702 dL/g, 25,1 mmol/kg e 1,96, respectivamente. As mesmas dificuldades comentadas anteriormente sobre as amostras para o índice de amarelecimento foram consideradas como causas para as oscilações nos valores.

Jabarin [20] mostrou em seu trabalho a influência do ar, temperatura e tempo na pós-condensação de PET (Goodyear VFR6014), 0,63 dL/g, como pode-se ver na tabela 5.6.

Tabela 5.6 - Influência do ar atmosférico na VI e análise térmica (pré-polímero Goodyear VFR-6014) [20].

Temperatura SSP (°C)	200	200	200	210	210	220	230
Tempo (hs)	4	6	8	4	8	4	8
Análise Térmica – DSC (pré-polímero Goodyear VFR-6014 0,63 dL/g)							
Temp. Fusão pico 1 (°C)	233			239		245	
Temp. Fusão pico 2 (°C)	254			254		254	248
SSP com Ar Atmosférico (pré-polímero Goodyear VFR-6014 0,63 dl/g)							
VI (dL/g)	0,71	0,73	0,74	0,69	0,65		

Os dados obtidos no teste da figura 5.1 e tabela 5.3, para tempos de 2 a 4 horas e temperaturas de gás entre 200 e 210°C e os dados de Jabarin, descritos na tabela 5.6, são similares para a mesma faixa de temperatura de SSP. Isto comprova a influência do O₂ na evolução da VI, que descrece à medida que a temperatura sobe de 200°C para 210°C.

O comportamento térmico para o PET foi analisado nas amostras obtidas sob as condições de SSP que se encontram nas tabelas 5.3, 5.6 (Jabarin), 5.4 e 5.5. Comportamento similar com presença de mais de um pico endotérmico estão em outros trabalhos [12,14,20] e estes são interpretados com base na distribuição de tamanhos de cristais ou todas estruturas são induzidas ao mesmo tratamento térmico. Pelos dados de Jabarin [20], tabela 5.6, a diferença entre os picos de fusão ($\Delta T^{\circ}\text{C}$) diminui à medida que a temperatura de SSP aumenta e o mesmo ocorre para o SSP dos testes neste trabalho, como mostra a figura 5.4.

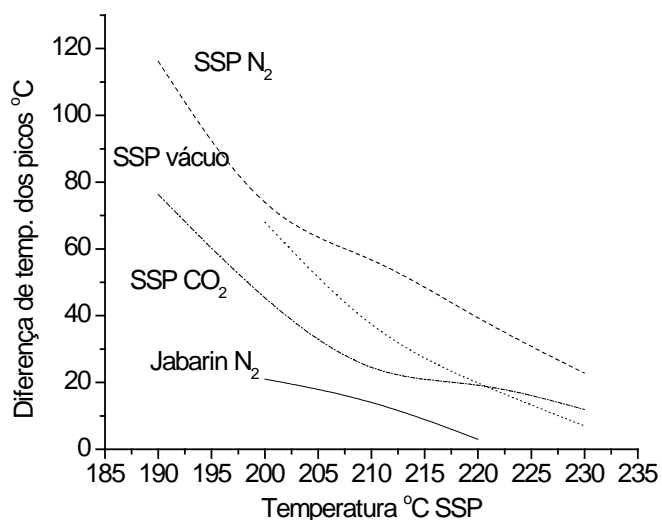


Figura 5.4 - Diferentes picos endotérmicos, Jabarin [20] e deste trabalho (N₂, CO₂, vácuo).

Dos diferentes processos empregados de SSP, tabela 5.7 e figura 5.5, Duh [41] obteve maior aumento de peso molecular, indicado pelo incremento em viscosidade intrínseca ΔVI (dL/g.h), atingindo 0,1025. Isto se deve a alguns aspectos como: CEG mínimo no pré-polímero de PET que favorece somente

reação de transesterificação, eliminando ou minimizando a interferência na reação de esterificação: a forma da partícula em pó reduz a resistência interna na difusão da molécula de etileno glicol; o processo de leito fluidizado permite um contacto perfeito entre a superfície da partícula e o meio. A avaliação econômica para obtenção do pré-polímero nestas condições, VI baixa 0,26 dL/g e CEG mínimo (0,1% grupos totais finais), implicaria na alteração do processo de fabricação do PET no estado fundido e a moagem dos “pellets” impediriam a sua viabilização. Kokkalas [32] obteve valor alto para ΔVI (dL/g.h), mesmo partindo de PET pós-consumo, 44 mmol/kg, 0,73 dl/g e utilizando da técnica de preparação de pré-polímero com alta área superficial [30], através de solventes (nitrobenzeno, tetraidrofurano e mistura tetraidrofurano com diclorometano). Esta técnica implicaria em um processo específico com uso de solventes exigindo manuseio e recuperação para sua viabilização econômica. Em outro trabalho, Duh, [54] novamente, utilizou o pré-polímero na forma de “pellets”, e catalisador de Ti em 5 ppm, 0,45 dl/g e obteve um valor ótimo de taxa de SSP para CEG entre 47-68 mmol/kg. No presente trabalho, o valor de ΔVI (dL/g.h) é o menor dentre os outros, porém o PET pós-industrial utilizado na forma de “flakes” não poderia ser considerado um pré-polímero, ou seja, nenhuma técnica foi usada para sua preparação antes do SSP.

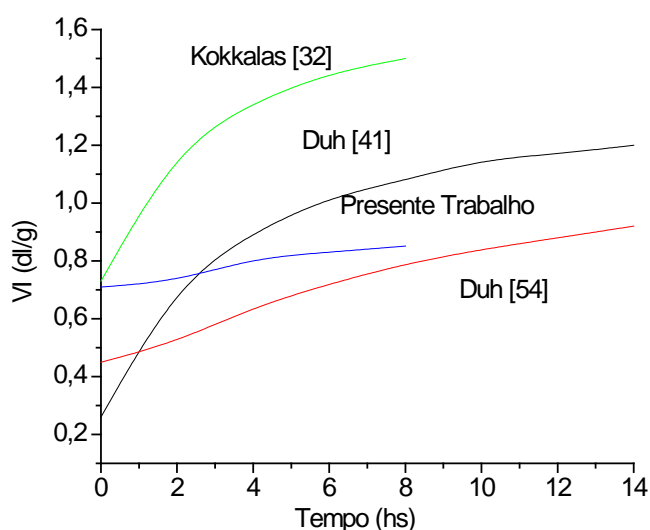


Figura 5.5 - SSP em diferentes trabalhos.

Tabela 5.7 - Dados dos trabalhos de diferentes processos de SSP

Trabalhos SSP	Partícula	Reator	VI (dL/g)	CEG mmol/kg.	Temp. SSP (°C)	Δ VI (dL/g.h) em 8 hs.
1- Duh [54]	"Pellets", 0,01g	Leito fixo, N ₂	0,45	47	230	0,0425
2- Duh [41]	Pó, 100-150 mesh	Leito fluid., N ₂	0,26	<= 1 % G.F.T.	230	0,1025
3- Kokkalas [32]	Alta área superficial, fibrosa	Leito fixo, vácuo 3-4 Pa	0,73	44	230	0,096
4- Trab. Presente	"Flakes", 4-9 mesh	Leito fixo, CO ₂	0,71	25	230	0,018

A análise dos mesmos processos comentados anteriormente de outra maneira, pode ser visto pela tabela 5.8 e figura 5.6, sem alteração. Parte-se de um mesmo valor $[\eta]$ inicial 0,72 dL/g e considerando 8 horas de SSP, as taxas de reação de SSP (Δ VI) para os trabalhos de PET na forma de "pellets" e pó são menores. Para o trabalho de Kokkalas, a taxa permanece a mesma, porém a um tempo superior a 8 horas. Isto mostra que, à medida que o peso molecular do PET aumenta, a mobilidade da cadeia diminui, diminui as taxas de reação, independente da forma de preparação do pré-polímero. A taxa de reação deste trabalho, Δ VI (dL/g.h), para o PET "flakes", permanece menor em relação aos outros trabalhos, enquanto a taxa de reação para o trabalho de Kokkalas foi a maior mesmo tendo partido de PET pós-consumo. A superioridade na taxa provavelmente deve-se à maior área superficial das amostras, que facilita consideravelmente a difusão das moléculas de etileno glicol e água na reação. Se considerarmos a área superficial das amostras em "flakes", como único parâmetro de influência para as mesmas condições de reação, poderia-se esperar que a taxa de incremento de reação Δ VI (dL/g.h) para PET "flakes" fosse maior do que a obtida e entre os valores obtidos para as amostras em "pellets" e em pó. Para otimizar o processo de PET "flakes" e atingir taxas maiores, seria necessário aumentar a temperatura de cristalização/secagem da temperatura até próxima àquela de "stick point" e

operar em leito fluidizado, que permitiria utilizar temperaturas mais elevadas (240°C, 250°C).

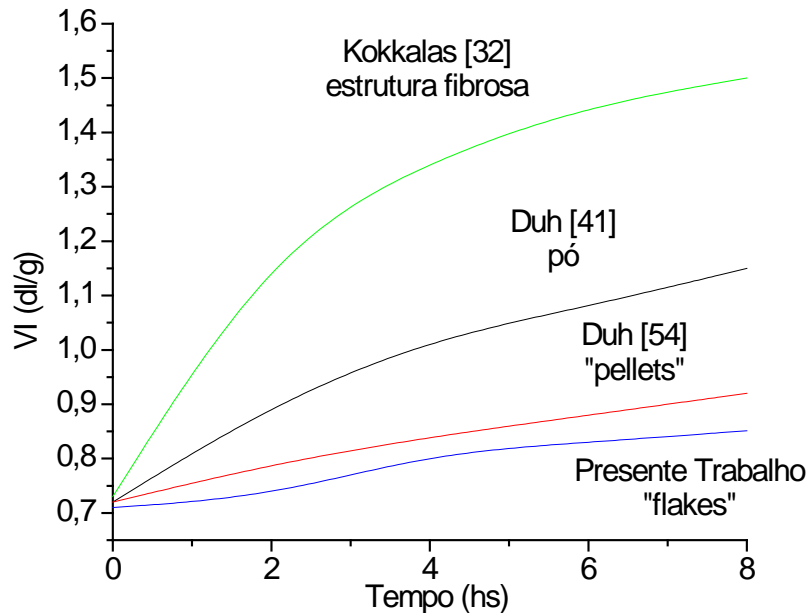


Figura 5.6 - Variação de VI em diferentes processos, para valores iniciais próximos a 0,72 dl/g

Tabela 5.8 - Dados de processo para diferentes SSP partindo de $[\eta]$ inicial próxima a 0,72 dL/g.

Trabalhos SSP	Partícula	Reator	$[\eta]$ (dL/g)	Temp. SSP (°C)	ΔVI (dL/g.h) em 8 hs.
1- Duh [54]	"Pellets", 0,01g	Leito fixo, N ₂	0,72	230	0,0425
2- Duh [41]	Pó, 100-150 mesh	Leito fluid., N ₂	0,72.	230	0,1025
3- Kokkalas [32]	Alta área superficial, fibrosa	Leito fixo, vácuo	0,73	230	0,096
4- Trabalho Presente	"Flakes", 4-9 mesh	Leito fixo, CO ₂	0,71	230	0,018

5.5 Avaliação do índice de amarelecimento

A degradação no PET provoca, além da queda na viscosidade intrínseca, o aumento no índice de amarelecimento causado pelo aparecimento de substâncias cromóforas, como citado no item 2.2, que são polialdeídos e moléculas insaturadas de ésteres polivinílicos. Como pode ser visto nas figuras 5.7, 5.8 e 5.9, o índice de amarelecimento das amostras no processo de SSP ao longo do tempo foi sempre superior ao padrão inicial de cor do PET pós-consumo, comprovando assim a ação do tempo e temperatura de SSP na alteração da cor. Os índices de amarelecimento obtidos neste trabalho não seguiram uma tendência definida de variação em função do tempo de reação, sendo que as oscilações neste parâmetro para os testes devem-se à preparação das amostras, como citado no item.4.3, que, com ação de pressão e temperatura da prensa houve degradação do material.

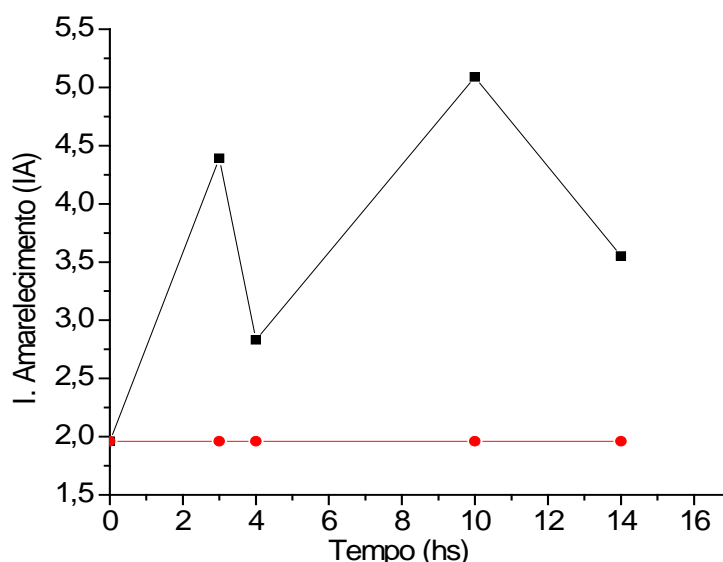


Figura 5.7 - I. Amarelecimento PET "flakes",
vácuo (734 mmHg), 220°C

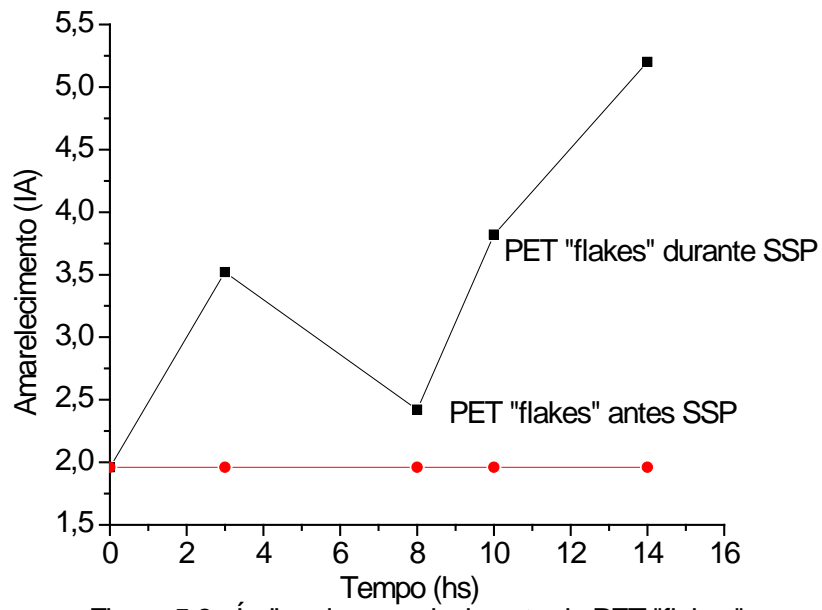


Figura 5.8 - Índice de amarelecimento de PET "flakes",
CO₂, 1,2 m³/h, 230°C

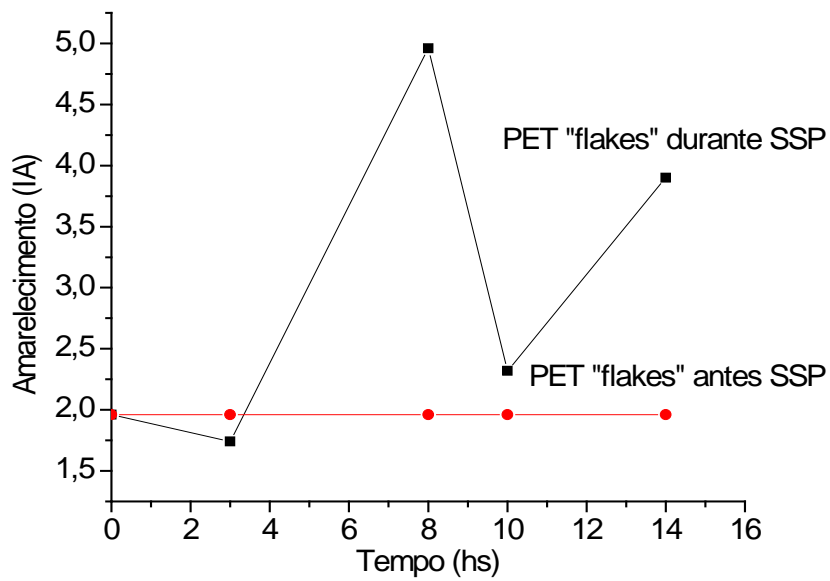


Figura 5.9 - I. Amarelecimento PET "flakes", N₂,
1,2 m³/h, 220°C

Teixeira [24], em estudo recente sobre um pré-polímero de PET virgem na forma “pellets”, grau garrafa com VI 0,862 dL/g, avaliou a variação de viscosidade intrínseca e o índice de amarelecimento após sucessivas reciclagens (6 vezes). Para o índice de amarelecimento e viscosidade intrínseca, figuras 5.10 e 5.11, observa-se um aumento no índice de amarelecimento e queda da $[\eta]$ ao longo das reciclagens durante as reações de SSP. Partindo de um índice de amarelecimento zero atingiu 14 logo na primeira reciclagem, sendo que tanto os processos sucessivos de reciclagem quanto os processos de polimerização no estado sólido provocam degradação visual de amarelecimento, com formação de substâncias cromóforas.

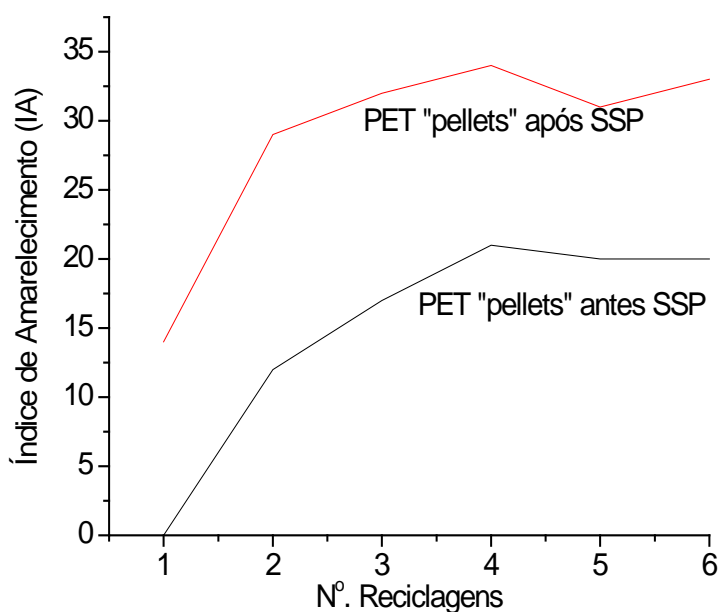


Figura 5.10 - Evolução no índice de amarelecimento com o Nº. Reciclagens [24]

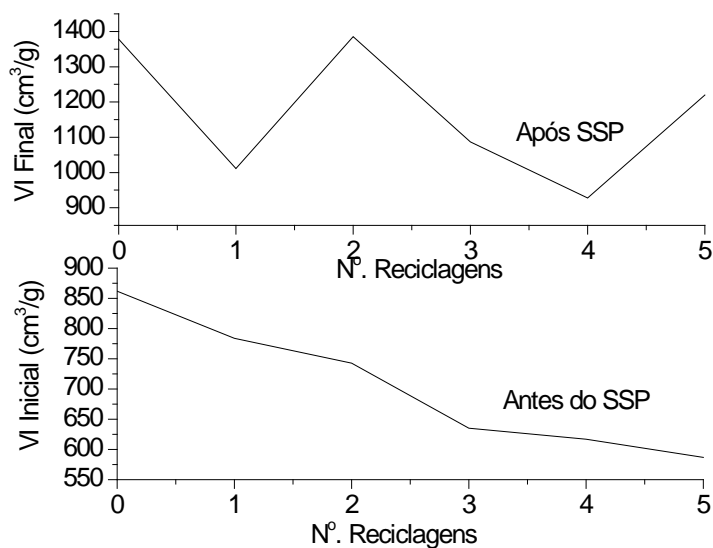


Figura 5.11 - Comportamento das VI iniciais/ finais X N.º Reciclagens [24]

5.6 Avaliação do grau de cristalinidade

Os graus de cristalinidade obtidos são mostrados nas figuras 5.12, 5.13 e 5.14 e tabelas 5.3, 5.4 e 5.5. Para os testes de SSP com CO₂ e vácuo, os valores foram crescentes ao longo das fases de cristalização, secagem e SSP. As taxas de cristalização são mais altas até a primeira amostra da fase de SSP, entre as fases de cristalização, secagem e pós-condensação, onde as temperaturas do reator e gás de fluxo são aumentadas. O comportamento do grau de cristalinidade ao longo do tempo para o teste com N₂ atinge logo no início um valor alto 40,36 %. Isto pode ser atribuído à alta temperatura de 190^oC [8], mas a partir disto os valores passam a oscilar com tendência a queda e retorna somente no final do teste. As variações no índice de cristalinidade assim como na VI, foram causados pelas variações de temperatura e entrada de ar atmosférico no circuito fechado do gás inerte, nos momentos de retirada das amostras. Jabarin [10] mostrou o comportamento térmico do PET em função de temperatura (isotermas) e peso molecular, onde a fração cristalizada é inversamente proporcional ao aumento nas temperaturas

de cristalização e peso molecular, figura 5.15. No processo de SSP a cristalização é dinâmica com variação de temperatura ao longo do tempo, diferente do estudo de Jabarin [10] e de outros que utilizam tratamento isotérmico.

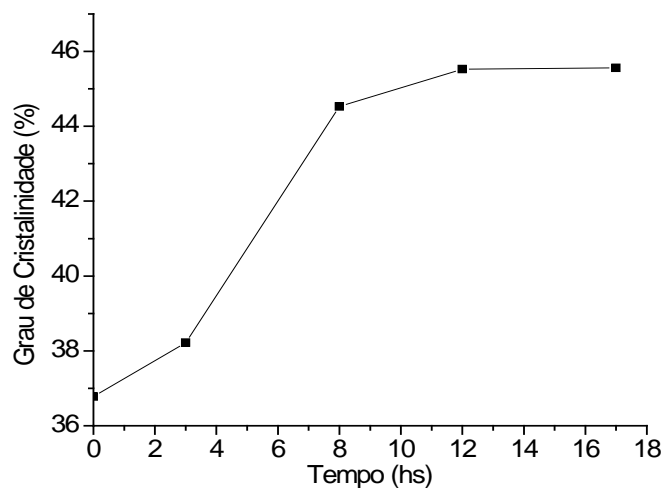


Figura 5.12 - G. Crist. (%), SSP PET "flakes", CO₂, 1,2 m³/h, 230°C

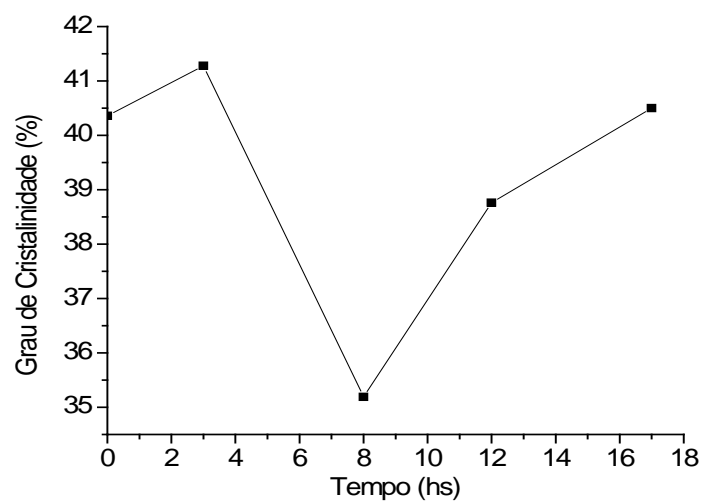


Figura 5.13 - G. Crist. (%), SSP PET "flakes", N₂, 1,2 m³/h, 220°C

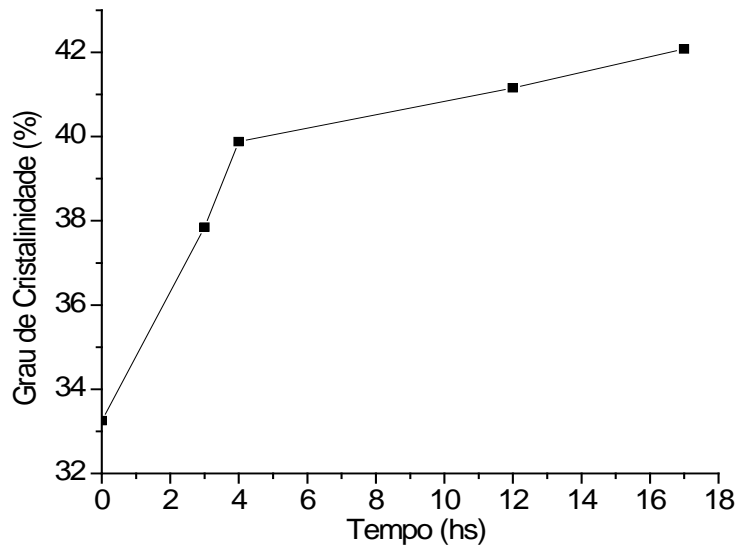


Figura 5.14 - G. Crist. (%) SSP PET "flakes",
vácuo (734 mmHg), 220°C

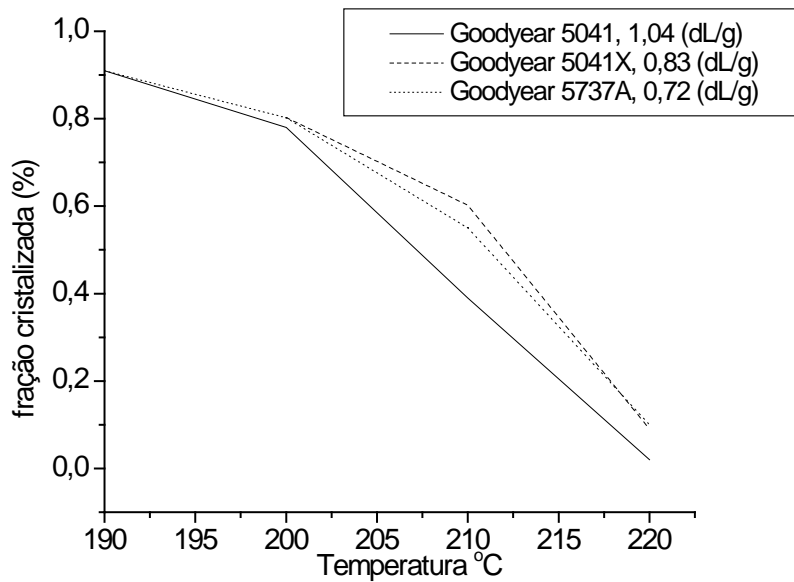


Fig. 5.15 - Cristalização de PET em função de temperatura e
peso molecular [10]

5.7 Avaliação do Número de Carboxilas Finais (CEG)

A reação de pós-condensação no estado sólido é conduzida principalmente pelas reações de esterificação e transesterificação. A temperatura de cristalização exerce influência na taxa de reação, por exemplo, amostras de PET cristalizadas a 190°C obtiveram maior taxa de pós condensação que as amostras cristalizadas a 220°C, uma vez que temperaturas mais elevadas resultam em cristais maiores, dificultando ainda mais a difusão da molécula de etileno glicol (EG) e a reação de transesterificação. [62]

Os de coeficiente de difusibilidade (cm^2/s) para as moléculas de água e EG obtidos em reações à 230°C por vários autores mostram valores superiores para água, que quase dobram, mostrando com isso a facilidade de saída da molécula de água da partícula e favorecendo a reação de esterificação [20,42,61].

Os valores de CEG do teste de SSP em N_2 obtiveram maior queda que o SSP a vácuo para o mesmo CEG inicial e tempo de 14 horas. Isto deveria resultar em maior taxa de reação, com valores superiores em VI, para o sistema de N_2 . Porém não foi o que ocorreu. Para explicar este resultado, o aquecimento do teste de vácuo é via reator enquanto teste de N_2 é via gás inerte, sendo o primeiro mais eficiente e resultando em maiores taxas de transferência de calor entre PET e as paredes do reator. Para o teste SSP N_2 durante as amostragens houve entrada de ar atmosférico, a VI passa a subir a partir da 10^a. hora, com isso foi necessário a inertização e desligamento do circuito fechado de gás durante amostragens causando queda de temperatura na reação, e isto ocasionou um prolongamento na fase de cristalização dificultando a reação de transesterificação, para confirmar esta hipótese somente através de análise de grupos hidroxilas finais.

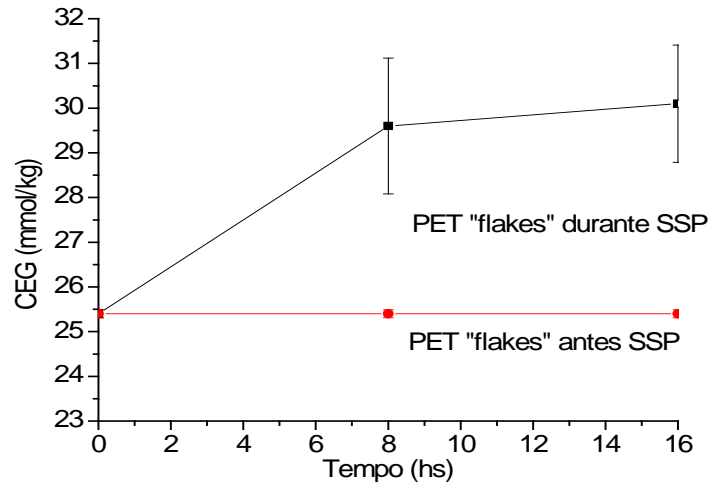


Figura 5.16 - CEG SSP PET "flakes", CO₂,
1,2 m³/h, 230°C

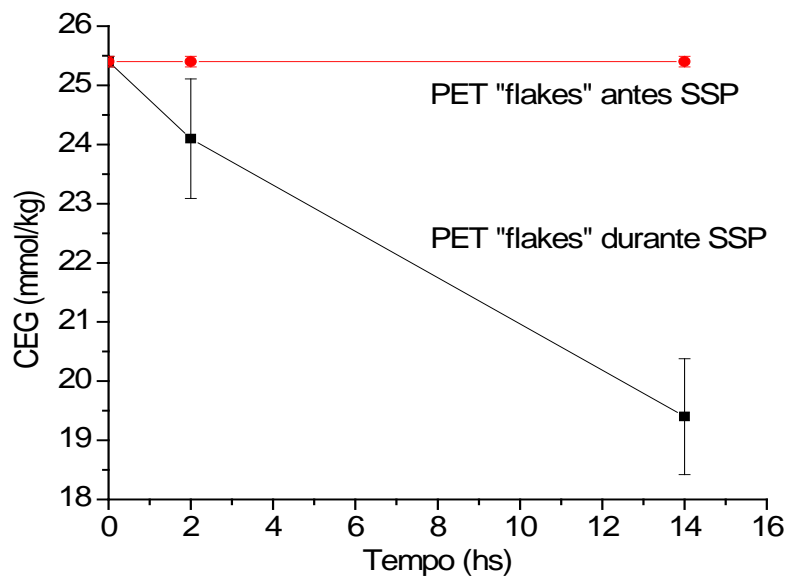


Figura 5.17 - CEG SSP PET "flakes", vacío (734 mmHg),
220°C

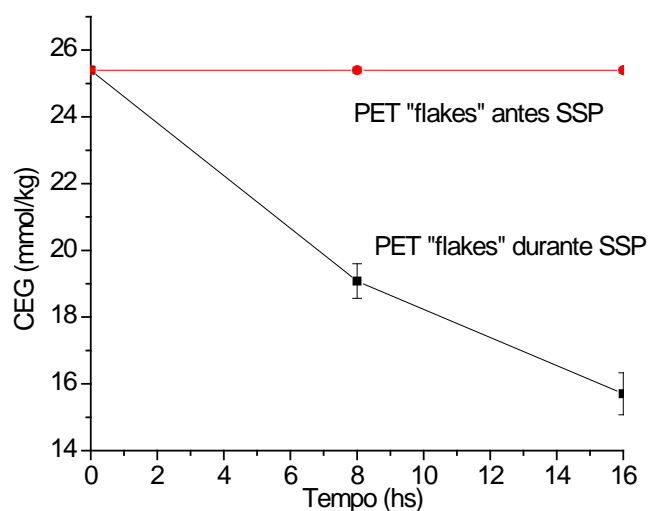


Figura 5.18 - CEG SSP PET "flakes", N₂,
1,2 m³/h, 220°C

5.8 Avaliação do uso do reator e do desumidificador no processo SSP do PET reciclado.

Foram realizados 8 testes de SSP com tempo médio de 17 horas cada, mas somente 3 testes foram conduzidos até o final, como descrito anteriormente, nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5, que compreendem as etapas de cristalização, secagem e SSP. Parâmetros como uso de gás, vazão, ajustes nas temperaturas do reator e gás foram feitos previamente, de modo a facilitar o bom andamento do teste.

O reator e o desumidificador de ar DS 508 utilizados nos processos de cristalização, secagem e SSP do PET pós industrial atenderam ao objetivo. Não foram realizados outros testes com temperaturas de reação de SSP 240°C e 250°C, devido à limitação do equipamento (230°C).

No processo de SSP, para ser técnica e economicamente viável, além da $[\eta]$ desejada, outros requisitos são necessários serem avaliados como, consumo de gás, energia elétrica, etc. A relação consumo de gás (kg) de N₂ por PET produzido é muito importante em SSP, em que é desejado um valor

mínimo na relação kg N₂/kg PET para propriedades finais desejadas no produto. A recuperação do gás inerte é necessária, por exemplo, Herron [40] propõe lavagem de subprodutos acetaldeído, etileno glicol e gases presentes na corrente, oriundos da reação de SSP. Em trabalho mais recente, Robinson et al., [3] propõem a remoção dos subprodutos acetaldeído, etileno glicol e ácido clorídrico da reação por oxidação. Isto é interessante pois além de remover os gases, o processo gera energia devido às reações exotérmicas da oxidação dos mesmos. Porém isto requer um sistema sofisticado de controles lógicos como, programa lógico de controle (PLC) ou (SDCD) e sensores e analisadores instalados “on line” de O₂/HCl na corrente. Os subprodutos gerados deste sistema de oxidação, CO₂ e água, não afetam o processo de SSP, pois o CO₂ é gás inerte de pós condensação e a água é removida por peneira molecular Tipo Sylobead™ MS H 542 [61]. Na tabela 5.9 pode-se observar uma comparação do presente trabalho com similares patentes [3, 63]. No presente trabalho não foi usado nenhum tipo de tratamento do gás de fluxo como forma de remoção dos subprodutos de reação de SSP, sendo que a falta desta etapa não afetou negativamente os parâmetros [η], cristalinidade (%) e CEG. A razão disto foi mostrado numa patente de Yau et al. [39] onde é produzido PET de boa qualidade, sem amarelamento, por processo de SSP em 300 a 7000 ppm de vapor de água ou álcoois no fluxo de gás (N₂), para obter VI final de 1,6 dL/g, utilizando um pré-polímero de 0,6 dL/g. Entretanto a desvantagem do processo de Yau et al., é o longo tempo de reação, da ordem de 37,8 hs a 49,4 hs, para obter o produto final.

Tabela 5.9 – Comparativo de dados do trabalho proposto com as patentes [3, 63].

Parametros	Patentes (2)	Trab. proposto
N.º total de etapas exigidas no processo	3 (exige transporte do PET entre as etapas)	1 (não é necessário transporte do PET)
N.º etapas para o SSP	2 estágios	1 estágio
Tempo total exigido nas etapas	9 horas	17 horas
Forma da matéria prima usada no processo	“flakes” e “flakes/Chunks”	opera nas duas formas
Sistema de Operação	contínuo e alta escala	batelada e baixa escala
Tratamento do gás de fluxo (N₂)	opcional, mas sugere vários, como Bepex®, Buhler®, etc	não é necessário
Custo	alto	baixo

6 CONCLUSÕES:

O modelo de reator utilizado atendeu ao seu propósito, realizar a reação de pós condensação no estado sólido em “flakes” de PET pós-industrial, onde houve queda no número de carboxilas finais e aumento na viscosidade intrínseca atingindo valores que ampliam o uso do PET pós-industrial, como, fibras de reforços em pneus e injeção de novas embalagens. Como mostrado anteriormente a peletização no PET aumenta o índice de amarelecimento e provoca queda na VI do PET. A obtenção do PET “flakes” com VI recuperada além ampliar o seu uso, evita a etapa de peletização que consome energia na reciclagem.

Para primeiro experimento o reator serviu como modelo de ensaios, onde as deficiências apresentadas serviram como suporte de resolução de problemas e melhoria em desenvolvimentos futuros. Para sua viabilização econômica são necessários, avaliação do consumo de gás N_2/CO_2 e redução no tempo de reação (altas taxas) durante o SSP e a partir disto avaliar a possibilidade de projetar um processo compacto contínuo de SSP para PET “flakes”.

A evolução da viscosidade intrínseca nos 3 testes, N_2 , CO_2 e vácuo durante o processo de SSP do PET, apresentou melhor para o vácuo, onde não houve queda na $[\eta]$. Houve uniformidade no aquecimento do material, mostrando que a troca térmica via reator é mais eficiente. Para os testes SSP N_2 e CO_2 houve influência das amostragens durante o processo com queda de temperatura de reação causando patamares constantes de viscosidade intrínseca, mas isto pode ser resolvido com melhoria na construção do equipamento. A evolução da viscosidade intrínseca mostrou melhor para teste de CO_2 em relação ao teste de N_2 , com valores superiores, como esperado pois a temperatura de reação foi superior para o CO_2 e a ausência de ar atmosférico com inertização na corrente de gás.

A degradação do PET foi avaliada pelo índice de amarelecimento, para os 3 testes as amostras apresentaram valores IA superiores ao padrão PET

“flakes” antes do tratamento. Isto mostra mudança na coloração superficial do material causada por polialdeídos.

Com a reação de esterificação na pós-condensação no estado sólido, normalmente, o número de carboxilas finais decresce. Isto é observado para os testes realizados, neste trabalho, com N_2 e vácuo, enquanto para o teste de SSP com CO_2 houve aumento para número de carboxilas finais, apesar do aumento em $[\eta]$. A causa provável para esse comportamento não foi analisada, podendo ser um dos estudos para trabalhos futuros.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O reator utilizado possui internamente uma tela perfurada (furos 1mm de diâmetro) para distribuição do gás no produto. Ao final de cada teste foi recolhido o material processado (PET) de dentro do reator e observou-se que no fundo do reator, abaixo da tela, ficava material (PET) proveniente da parte superior da tela, isto é ação da agitação, temperatura e cristalização nos “flakes” com o tempo tornam quebradiços e passam pela tela. Sugiro para um novo reator a adaptação de uma 2^a. tela de diâmetro inferior a 1 mm e o prolongamento do eixo de agitação fazendo com que se tenha 2 compartimentos de reação de SSP no reator, com isso pode-se avaliar melhor o comportamento de material moído em relação a VI, CEG e índice de amarelamento.

Houve muita perda de gases pela tubulação que liga os equipamentos desumidificador e o reator durante teste, devido a furos, a tubulação atual não é adequada. Sugiro uma tubulação fixa (aço inox) com isolamento de lã de rocha.

O sistema de aquecimento usado no corpo do reator é do tipo resistências com contacto direto, não foi eficaz causando variações internas de temperaturas e valores excedendo e muito o “set point” desejado. Sugiro aquecimento via banho de sais de potássio e sódio ou óleo térmico (mineral e sintético).

O reator utilizado não possui poço para medição de temperatura interna, sugiro a instalação de um, não para controle e sim leitura da variável.

O reator utilizado não possui amostrador, por isso houve a necessidade de paradas durante as amostragens, causando perdas de temperatura afetando o processo de reação e a qualidade do produto com a entrada de ar atmosférico.

Realizar testes mais longos com conjunto (reator e desumidificador) com injeção mínima de gás (N₂ e CO₂) para avaliar a evolução da VI, bem como outros parâmetros como cristalização (%), CEG, etc.

Desenvolver junto ao fornecedor PIOVAN, a possibilidade de aumento da temperatura de trabalho do equipamento, hoje limitada a 230°C, com isso poderia avaliar o efeito temperatura sobre o tempo de reação e incremento de VI.

Verificar a possibilidade a partir deste trabalho construir um sistema compacto de pós condensação no estado sólido contínuo para PET “flakes”.

Realizar para testes futuros análises de número de hidróxilas finais juntamente com número de carboxilas finais para poder avaliar melhor o comportamento cinético da reação de pós-condensação no estado sólido.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1- SHUYA, C.; MING-FA, S.; SHU-MAY, C.; SSP of PET, **Journal of Applied Polymer Science** 28, 3289-3300, 1983.

2- www.abepet.com.br, 2001.

3- ROBINSON, W. D. et al., In line for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) flakes for manufacturing plastics strap by removing non crystalline materials from recycled PET, U. S. Pat., 6.284.808 BI, 2001.

4- HOSOKAWA BEPEX, 333 NE Taft Street, Minneapolis, Minnesota 55413, Fax (612) 627 1444.USA, 2002.

5- WILLIAMM, W. D., **Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução**, Jr. 5^a. Edição, 2000.

6- SHARPLES, A., Introduction to Polymer Crystallization, Edward Arnold (Publishers), London, 1966.

7- ANTWERPEN, F. VAN e KREVELEN, D. W. VAN, Influence of crystallization temperature, molecular weight, and additives on the crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate), **Journal. of Polymer Science: Polym. Physics edition**: 10, 2423, 1972.

8-. BARANOV, V. G., KENAROV, A. V., VOLKOV, T. I., **Journal of Polymer Science, Part C**, 30, 271, 1970.

9- GUNTHER, B., ZACHMANN, A. G., **Polymer**, 24, 1008, 1983.

- 10- JABARIN, S. A., LOFGREN, E. A., Crystallization kinetics of poly(ethylene terephthalate) I. isothermal crystallization from the melt, **Journal of Applied Polymer Science**, 34, 85, 1987.
- 11- PEREZ-CARDENAS, F. C., DEL CASTILLO, L. F., VERA-GRAZIANO, R., **Journal of Applied Polymer Science** 43, 779, 1991.
- 12- RABEL, I. A. M., Morphology and crystallization of poly(ethylene terephthalate), **Polymer Internacional**, 35, 2, 1994.
- 13- ZHOU, C. e CLOUGH, S. B., Multiple melting endotherms of poly(ethylene terephthalate), **Polymer Engineering Science**, 28, 65-68, 1988.
- 14- MEDELLIN-RODRIGUEZ et al. Triple melting behavior of poly(ethylene terephthalate): molecular weight effects, **Internacional Programs Division of National Science Foundation INT: 9404668**, 1994.
- 15- POHL, H., The thermal degradation of Polyesters, **J. Am. Chem. Soc.**, 73, 5560-5661, 1951.
- 16- TODD, A., Marshall, I., A The thermal degradation of poly(ethylene terephthalate), **Trans. Faraday Soc.**, 49, 67-78, 1953.
- 17- MAC MAHON et al. **Chem. Eng., Data**, 4, 57, 1959.
- 18- RAVENS, D. A. S., WARD, I. M., Chemical reativity of poly(ethylene terephthalate), **Trans. Faraday Soc.**, 57, 150, 1961.
- 19- RAVINDRANATH, K, MASHELKAR, R. A., Reaction and kinetic of solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **AIChE Journal**, 30, 415, 1984.

20- JABARIN, S. A., LOFGREN, E. A., Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate): kinetic and property parameters, **Journal of Applied Polymer Science**, 32, 5315, 1986.

21- KORSHAK, VINOGRADOVA, S. V., **Polyesters**. New York, Pergamon Press, cap. 4, 6 e 8, 1989.

22- RAUWENDAAL, C., **Polymer Extrusion**, New York, Hanser Publisher, 522-526, 1994.

23- OCILEIDE, C. S., **Dissertação de Mestrado, Estudo Preliminar da Secagem de PET para fins de Reciclagem**, Programa de Pós Graduação UFSCar, São Carlos, 1997

24- TEIXEIRA, S., **Dissertação de Mestrado, Título: Reciclagem de PET via SSP e Análise de Dados por Redes Neurais**, Programa de Pós Graduação USP, São Paulo, 1998.

25- HEFFELFINGER, C. J. e KNOX, K. L., Polymer films, In the science and technology of polymer films, O. J. Sweeting, Ed., Wiley-Interscience, New York, vol. II, 587, 1971.

26- CRANK, J., PARK, G. S., **Diffusion in Polymers, Academic Press**, London and New York, 1968.

27- CHEN, F. C., GRISKEY, R. G., BEYER, G. H., Thermally induced solid state polymerization of nylon 66, nylon 610 e poly(ethylene terephthalate), **AIChE Journal** 15, 680, 1969.

28- CHANG, T. M., Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate), *Polymer Eng. Science* , 10 (6), 364-368, 1970.

- 29- KARAYANNIDIS, G. P. et al. Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft drink bottles II, **Journal of Applied Polymer Science**, 56, 405-410, 1995.
- 30- COHN, G., Preparation of ultra high molecular weight polyester, U. S. Pat., 4,792,573-A₁, 1988.
- 31- KARAYANNIDIS, G. P. et al. Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate) recycled from postconsumer soft drink bottles I, **Journal of Applied Polymer Science**, 50, 2135-2132, 1993.
- 32- KOKKALAS, D. E., BIKIARIS, D. N., KARAYANNIDIS, G. P., Effect of Sb₂O₃ catalyst on the solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied Polymer Science**, 55, 787, 1995.
- 33- HSU, L. C., Synthesis of ultrahigh molecular weight poly(ethylene terephthalate), **Journal of Macromolecules Science Physics**, B1 (4), 801-803, 1967.
- 34- MALLOW, F. et al., The effect of the type of purge gas on the solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied Polymer Science**, 69, 1789-1791, 1998.
- 35- PETUKHOV, B. V., **The Technology of Polyester Fibers**, Macmillan, New York, 1963.
- 36- JANSSEN, R., RUYSSCHAERT, VROOM, R., The determination of the DEG incorporated in poly(ethylene terephthalate), **Macromolecules Chem.**, 77,153, 1964.

37- MALLOW, F. K. et al. Modeling of solid state polymerization. II. Reactor design issues, **Journal of Applied Polymer Science**, 69, 1775-1788, 1998.

38-.CARACOTSIOS, M., Theoretical modeling of AMOCO phase horizontal stirred bed reactor for the manufacturing of polypropylene resins, **ISCRE**, 12, 1992.

39- YAU, C. C., CHERRY, C., Production of polyesters and polyester articles having good clarity, U. S. Pat., 5,393,871, 1995.

40- HERRON, D. J., Process for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), Pat., U. S. 4.161.578, 1979.

41- DUH, B., Reaction kinetics for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied Polymer Science**, 81, 1748-1761, 2001.

42- RINEHART, Polyester prepn. in low molecular preformed polyester solvent at rapid reaction rate and with reduced catalyst residue in product, U. S. Pat., 4.020.049, 1977.

43- DUH, B., Polycondensed polyester with colour clarity and stability contains Sb and Ti catalyst impurity at low level, U. S. Pat., 4.205.157 1980.

44- TANG, Z. L. et al., Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate): kinetics and mechanism, **Journal of Applied Polymer Science**, 57, 473-485, 1995.

45- CHALLA, G., The formation of poly(ethylene terephthalate) by ester Interchange 2. The kinetics of reversible melt-polycondensation, **Macromolecules Chem.**, 38, 105-137, 1960.

46- CHEN, S. A. et al., Kinetics of polyesterification III: Solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Polymer Science: part A: Polym. Chem.**, 25, 533, 1987.

47- BAMFORD, C. H. et al., Polymerization in solid phase polycondensation reaction, **Polymer**, 10, 661, 1969.

48- MOORE, L. D. et al., Solid state polymerization crystallizable polyester prepn., including opt., reported use of intermediate step combination, U. S. Pat., 4.446.303-A, 1984.

49- WALAS, S.M., Reaction Kinetics for Chemical Engineers; McGraw-Hill, New York, 129, 1959.

50- GRISKEY, R. G., LEE, B. I., Thermally induced solid state polymerization in nylon 66, **Journal of Applied Polymer Science**, 10, 105, 1966.

51- SINCO RICERCHE S. P. A., Catálogo, Representante Comercial de Tecnologia de SSP, Tortona, Italia, 2000.

52- DUH, B., Semi empirical rate equation for solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied Polymer Science**, 84, 857-870, 2002.

53- CHANG-KWON, K., Modeling on solid state polymerization of poly(ethylene terephthalate), **Journal of Applied Polymer Science**, 68, 837-846, 1998.

54- DUH, B., Effects of the carboxil end groups (CEG) on the solid state polymerization of poly(ethilene terephthalate), **Journal of Apllied Polymer Science**, 83, 1283-130, 2002.

55- ZIMMERMANN, H., KIM, N. T., Investigations on thermal and hydrolytic degradation of poly(ethilene terephthalate), **Polymer Eng., Science**, 20, 680, 1980.

56- www.piovan.com.br, acessado em 2003.

57- KIRBY, J. R., BALDWIN, A J., HEIDNER, R. H., **Anal. Chem.**, 37, 1306, 1965.

58- TOMITA, K., HIROAKI, I., Method of measurement of carboxil end groups of poly(ethilene terephthalate), **Polymer**, 14, 55, 1973.

59- BASHIR , Z. et al., Evaluation of three methods for the measurement of crystallinity of poly(ethilene terephthalate) resins, preforms and bottlles, **Polymer Eng., and Science**, 40, 11 2442-2455, 2000.

60- www.datacolor.com.br, acessado em 2003.

61- www.grace.com, acessado em 2003.

62- MALLOW, F. K. et al, Modeling of solid state polymerization I. Particle Models, **Journal of Apllied Polymer Science**, 69, 1233-1250, 1998.

63- VAN ERDEN, D. et al, In line for solid state polymerization of poly(ethilene terephthalate) flakes for manufacturing plastics strap by removing non crystalline materials from recycled PET, EP 0 856 537 A₂ (2001).