



**COPPE/UFRJ**

PRODUÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) MODIFICADO COM  
GLICEROL E DERIVADOS

Aldo Batista Soares Júnior

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Rio de Janeiro  
Agosto de 2010

PRODUÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) MODIFICADO COM  
GLICEROL E DERIVADOS

Aldo Batista Soares Júnior

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO  
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA  
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE  
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinado por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

---

Prof. Márcio Nele de Souza, D.Sc.

---

Dr. Paulo Luiz de Andrade Coutinho, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

AGOSTO DE 2010

Soares Júnior, Aldo Batista

Produção do Poli(tereftalato de etileno) Modificado com Glicerol e Derivados / Aldo Batista Soares Júnior. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

VIII, 79 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 75-79.

1. Policondensação no estado fundido. 2. Poli(tereftalato de etileno). 3. Glicerol. I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais, Aldo e Régia.  
À minha avó, Dulce.

## AGRADECIMENTOS

A toda minha família, que desde o princípio acreditou na minha capacidade de vencer qualquer obstáculo, sempre me apoiando e ajudando em todas as etapas de superação e crescimento, especialmente aos meus pais, Aldo e Régia, aos meus irmãos Michael e Patrícia, ao meu tio Aluízio e à minha avó Dulce por todas as orações e palavras de sabedoria nos momentos mais difíceis.

Aos meus orientadores José Carlos e Príamo Melo, pela atenção e recursos a mim disponibilizados ao longo do desenvolvimento desta dissertação. A todos os profissionais do LMSCP que me ajudaram na realização deste trabalho: Grazielle, Sônia, Ricardo e principalmente ao grande Matheus, pela enorme paciência e disponibilidade. Aos amigos do LMSCP que, além da ajuda profissional, tornaram esses dois anos ainda mais agradáveis, divertidos e que desejo levar a amizade para a vida toda: Aline Faria, Bárbara, Marina, Fredão (peça fundamental para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho), Elisabeth e Luíza

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, pela estrutura disponibilizada para a realização do estudo e, cujos colegas, professores e funcionários deram sempre o suporte necessário.

Aos amigos da turma de mestrado de 2008, principalmente Felipe, Guillermo, Karen, Gisele, Marco Túlio, Lia e Lívia, pelo companheirismo e cumplicidade em todos os momentos.

Aos membros da banca examinadora por participarem desta etapa final do trabalho.

Às pessoas especiais que eu tive o prazer de Deus ter colocado em meu caminho: Sílvio, Ana Beatriz, Haline, Hermano, Leonardo, Stêfani, Rafael, Relter e Sidnei, por todos esses anos de amizade, que embora não estavam por perto, muitas vezes ajudaram de alguma forma.

Enfim, a todos os amigos, que são pessoas maravilhosas e que não daria para escrever sobre todos porque senão a dissertação ficaria extensa demais...

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) MODIFICADO COM  
GLICEROL E DERIVADOS

Aldo Batista Soares Júnior

Agosto/2010

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Programa: Engenharia Química

Estudos mostram que a modificação química do PET, através da inserção de ramificações curtas e longas ao longo da cadeia principal, pode resultar em melhora expressiva das características reológicas, das propriedades ópticas e das propriedades de processamento do material. Nesse contexto, o presente trabalho propõe o uso do glicerol (propano-1,2,3-triol) e de um derivado do glicerol (3-oxialil-1,2-propanodiol) na produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno) como uma alternativa ao uso do etilenoglicol, utilizando a rota de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etilenoglicol (EG). Os resultados mostraram que os comonômeros foram incorporados com sucesso, sem modificações expressivas das condições de reação. A inserção do glicerol e do derivado do glicerol provocou o surgimento de ramificações e grupos laterais de cadeia, respectivamente, que promoveram melhorias nas propriedades da resina, tais como: aumento na taxa de reação, diminuição da cristalinidade e aumento de massa molar. Foi possível observar que o aumento no teor do comonômero provocou a redução das temperaturas de fusão e cristalização da resina. Entretanto, foi observado que a inserção dos comonômeros afetou negativamente a estabilidade térmica da resina.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PRODUCTION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) MODIFIED WITH  
GLYCEROL AND DERIVATIVES

Aldo Batista Soares Júnior

August/2010

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Príamo Albuquerque Melo Jr.

Department: Chemical Engineering

Experimental studies have shown that the chemical modification of PET resins, through insertion of short and long chain branches along the chain backbone, can lead to improvement of the rheological, optical and processing properties of the final material. For this reason, this work proposes the use of glycerol (propane-1,2,3-triol) and a derivative of glycerol (3-oxialil-1,2-propanediol) in the production of resins based on poly(ethylene terephthalate) as an alternative to the use of ethylene glycol. Reactions were performed through the well-known transesterification route of dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG). The results showed that the comonomers were successfully incorporated without significant modifications of reaction conditions. The inclusion of glycerol and glycerol derivative gives rise to branches and side-chain groups, respectively, which promoted improvements in the properties of the resin, such as increasing the reaction rate, decreasing the crystallinity and increasing the molar mass. It was noted a reduction of melting and crystallization temperatures of the resin as the concentration of comonomer increases. However, it was noted that the insertion of comonomers negatively affects the thermal stability of the resin.

## SUMÁRIO

1.Introdução .....	1
2.Revisão Bibliográfica .....	4
2.1. Propriedades e Aplicações .....	4
2.1.1. Degradação Térmica do PET .....	5
2.1.2. Estrutura Morfológica .....	6
2.2. Processos de Síntese do PET .....	8
2.2.1. Etapa de Pré-Polimerização .....	9
2.2.2. Etapa de Policondensação .....	10
2.2.3. Etapa de Policondensação no Estado Sólido .....	12
2.3. Concorrentes e Substitutos do (PET).....	12
2.3.1. Substitutos do PET a Partir de Fontes Renováveis .....	14
2.3.2- PET Ramificado .....	19
2.3.3. O Uso do Glicerol para a Produção de PET Ramificado .....	21
2.4- O Glicerol na Indústria de Polímeros .....	24
3.Metodologia Experimental .....	27
3.1- A Unidade Experimental .....	27
3.2- Procedimentos de Reação .....	30
3.2.1- Reagentes .....	30
3.2.2- Polimerização .....	30
3.3- Técnicas de Caracterização.....	32
3.3.1- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR).....	32
3.3.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). .....	33
3.3.3- Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
3.3.4- Viscosimetria .....	35
3.3.6- Espalhamento de Raios-X (DR-X) .....	37
3.3.7- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) .....	38
4.Resultados e Discussão .....	39
4.1 – Reação Padrão de Produção do PET .....	39
4.2 – Efeito do Glicerol nas Propriedades do PET .....	44
4.3 – Efeito do 3-Oxialil-1,2-propanodiol nas Propriedades do PET .....	57
4.4 – Efeito do Isopropilenoglicol nas Propriedades do PET .....	65
5.Conclusões e Sugestões .....	72
6.Referências Bibliográficas.....	75

# CAPÍTULO 1

## Introdução

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é o membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres. Ao longo dos anos, observou-se um extraordinário crescimento do mercado de PET devido à versatilidade de suas propriedades e da enorme gama de possíveis aplicações, incluindo principalmente a produção de fibras têxteis e de recipientes para bebidas carbonatadas, mas também a fabricação de filmes para fotografia, de embalagens e de componentes automotivos (ROSU *et al.*, 1999).

Apesar da importância comercial e tecnológica do PET, no entanto, é ainda essencial que se desenvolvam *grades* (materiais à base de PET com propriedades e usos finais distintos) com propriedades melhoradas e que sejam reduzidos os custos de produção e processamento, para que seja possível aumentar mais ainda a participação desta resina no mercado de polímeros (OLIVEIRA, 2006). Por exemplo, a utilização do PET em alguns segmentos comerciais, como na fabricação de materiais extrudados, de tubos e de produtos moldados a sopro é limitada pela baixa resistência do fundido e alta cristalinidade (YIN *et al.*, 2007).

Estudos mostram que a modificação química do PET, através da inserção de ramificações curtas e/ou longas na cadeia principal, pode levar ao melhoramento expressivo das características reológicas, das propriedades ópticas e das propriedades de processamento do material (YIN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2005). Por essa razão, o uso de aditivos e comonômeros multifuncionais, como o trimetilpropano, o pentaeritritol e o ácido trimérico, durante a produção do PET, já vem sendo investigado na literatura (LI *et al.*, 2005). Alguns estudos têm demonstrado que polímeros à base de PET que apresentam estruturas moleculares ramificadas e/ou reticuladas apresentam de fato melhores propriedades de processamento (ZHOU *et al.*, 2008).

É importante também enfatizar que a inserção de grupos laterais na cadeia polimérica pode também permitir a modificação química posterior das resinas e a

consequente modificação de propriedades finais importantes. Um exemplo disso é a utilização do 1,2-propanodiol (isopropileno glicol, IPG) como comonômero na reação de produção de PET. O uso do IPG como comonômero insere radicais metila na cadeia principal do PET, promovendo expressivo aumento na massa molar do polímero e significativa diminuição da cristalinidade, como estudado por PEREIRA *et al.* (2007).

O glicerol (1,2,3-propanotriol) é um álcool trifuncional que possui estrutura química particular e grande disponibilidade, devido principalmente ao desenvolvimento da indústria de biodiesel. Por esses motivos, oportunidades para a conversão desse composto em produtos de maior valor agregado têm sido perseguidas nos últimos anos. O glicerol já é usado para a produção de diversos materiais poliméricos, como resinas alquídicas e poliuretanos (DUTRA *et al.*, 2002), e pode constituir uma alternativa tecnicamente interessante e economicamente viável para substituir fontes de hidroxilas na produção de diversos outros polímeros, inclusive o PET. Além disso, o glicerol é uma matéria-prima renovável, o que confere um caráter ecologicamente correto a produtos que possam ser produzidos a partir dele. Apesar disso, o mercado de glicerol é muito limitado e qualquer aumento na produção de biodiesel pode causar declínio brusco dos preços. Por tudo isso, espera-se que o glicerol se transforme em importante plataforma química em futuro próximo (WERPY *et al.*, 2009).

Baseado no cenário apresentado nos parágrafos anteriores, esse trabalho tem por objetivo estudar a viabilidade do uso do glicerol como comonômero na produção da resina PET, visando a modificar algumas propriedades de interesse, como cristalinidade e massa molar média. Para isso, foram realizadas diversas reações para produção de resinas de PET modificadas com glicerol, usando para isso a rota de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG), onde o EG foi substituído por teores crescentes de glicerol e por um derivado do glicerol. Os polímeros obtidos durante os ensaios foram caracterizados de diversas maneiras, com o objetivo de avaliar de que forma a adição do comonômero influencia as propriedades finais dos materiais obtidos.

Na literatura aberta não há relatos sobre o uso do glicerol como comonômero, em grandes quantidades, durante a produção do PET, sendo reportado apenas o uso do glicerol em concentrações muito pequenas como um aditivo (ROSU *et al.*, 1999; YIN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2005; HUDSON *et al.*, 2005). Portanto, não há informações disponíveis na literatura a respeito da influência do glicerol sobre o andamento da

reação de polimerização ou sobre as propriedades finais do material obtido, quando são utilizadas grandes concentrações desse material no meio reacional.

A adição no meio reacional de compostos derivados do glicerol que contêm apenas duas hidroxilas (como o Isopropilenoglicol) tem como objetivo permitir o uso de concentrações ainda mais elevadas de comonômeros, uma vez que o uso do glicerol é limitado pela produção de polímero reticulado infusível. A produção de PET totalmente reticulado pode não ser interessante, pois esse material não pode ser posteriormente utilizado para a produção de garrafas e fibras, por exemplo. Por isso, são feitos também testes de polimerização na presença do 3-oxialil-1,2-propanodiol, disponível comercialmente.

Essa dissertação está organizada em seis capítulos, incluindo essa introdução. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão da literatura a respeito dos trabalhos publicados sobre o PET, incluindo discussões sobre as principais propriedades e aplicações, as principais rotas químicas de produção e os comonômeros que vêm sendo utilizados para modificar e melhorar algumas propriedades finais de interesse, incluindo aqueles obtidos a partir de rotas químicas sustentáveis. Apresentam-se, ainda, os estudos relacionados à utilização do glicerol nas polimerizações do PET, como alternativa ao etilenoglicol como fonte de hidroxila. No Capítulo 3 é apresentada a metodologia utilizada para a realização das polimerizações e as técnicas utilizadas para a caracterização dos produtos obtidos. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os ensaios realizados no laboratório e os resultados das caracterizações dos produtos finais obtidos. No Capítulo 5 são apresentadas as conclusões sobre o estudo realizado e discutidas algumas sugestões para trabalhos futuros. Finalmente, no Capítulo 6 são apresentadas as referências utilizadas nesse trabalho.

O presente trabalho foi realizado integralmente no Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos do Programa de Engenharia Química da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, e integra a linha de Modelagem, Simulação e Controle de Sistemas de Polimerização.

# CAPÍTULO 2

## Revisão Bibliográfica

### 1. A Resina PET

O poli(tereftalato de etileno), mais conhecido pela sigla PET, é um polímero termoplástico, com estrutura parcialmente alifática e aromática, semicristalino e membro comercialmente mais importante da família dos poliésteres (KARAGIANNIDS *et al.*, 2008). De acordo com regras da IUPAC, sua nomenclatura correta é poli(oxitereftaloíla de oxietileno) (ODIAN, 2004).

O PET foi desenvolvido em 1941 por dois químicos britânicos, John Rex Whinfield e James Tennant Dickson; porém, sua fabricação em grande escala teve início apenas nos anos 1950 nos EUA e Europa, quando foi utilizado principalmente para a fabricação de fibras têxteis. Só a partir dos anos 1970 o PET começou a ser utilizado na fabricação de embalagens. Já no Brasil, a resina PET só começou a ser comercializada na década de 1970, quando inicialmente foi utilizada na forma de fibras. Somente a partir de 1993, a resina passou a ser fortemente utilizada na fabricação de embalagens. (ROMÃO *et al.*, 2009).

#### 2.1. Propriedades e Aplicações

A resina PET pode ser usada em enorme número de aplicações, pois é bastante versátil. Com a adição de cargas e aditivos, o uso de métodos para orientação das cadeias (uni e biaxial) e a aplicação de tratamento térmico, esse polímero pode ser produzido com muitas propriedades diferentes, apropriadas às exigências específicas das máquinas de transformação e do produto final (MONTENEGRO, 1996). As aplicações das resinas PET podem ser classificadas genericamente em termos da viscosidade intrínseca, como mostrado na Tabela 2.1.

**Tabela 2.1.** Aplicações de PET como função da viscosidade intrínseca (DUH, 2001).

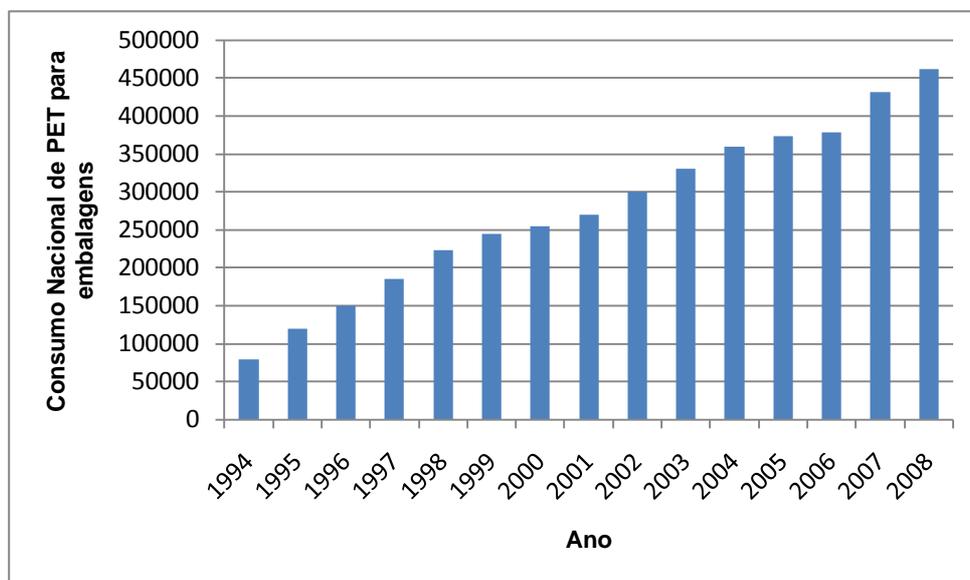
Aplicações	Viscosidade Intrínseca (dL g <sup>-1</sup> )
Fibras têxteis e filmes	0.57 – 0.65
Garrafas	0.72 – 0.85
Bandejas	0.85 – 0.95
Reforço de pneus e plásticos de engenharia	0.95 – 1.05

Algumas das vantagens do PET em relação aos demais termoplásticos, que justificam sua grande e crescente utilização, são: excelente estabilidade térmica, facilidade de processamento, alta resistência química, alta estabilidade hidrolítica (devido à presença de anéis aromáticos), propriedades mecânicas atrativas a altas temperaturas, propriedades de barreira a gases, leveza, aparência nobre (brilho e transparência) e baixo custo de produção (ROSU *et al.*, 1996; ROMÃO *et al.*, 2009; GARCIA, 2007; ODIAN, 2004). No final dos anos 1990 a aplicação mundial de PET era distribuída da seguinte forma: 67% para a produção de fibras têxteis, 24% para a produção de embalagens processadas por injeção-sopo, 5% para a produção de filmes biorientados e 4% para polímeros de engenharia, sendo atualmente um dos termoplásticos mais produzidos do mundo (HUDSON *et al.*, 2000; ROSU *et al.*, 1996; MACDONALD, 2002). Já no cenário nacional, 71% da aplicação é destinada à indústria de embalagens, sendo a maior parte para a produção de embalagens para bebidas carbonatadas. Porém, é importante salientar que o uso do PET nos mercados de óleo comestível e água mineral está se desenvolvendo a altas taxas de crescimento (ROMÃO *et al.*, 2009; MONTENEGRO, 1996). A Figura 2.1 mostra a evolução do consumo nacional de PET para a produção de embalagens do ano 1994 até o ano 2008.

### 2.1.1. Degradação Térmica do PET

O PET é susceptível à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou oxigênio (GARCIA *et al.*, 1997). Os principais produtos de degradação são o acetaldeído, o benzoato de vinila, o ácido tereftálico, o ácido 4-formilbenzóico e os dímeros lineares. Como produtos secundários de degradação, podem ser citados o monóxido de carbono, o metano, o etileno, a ceteno, o 1,4-dioxano, o tolueno, o

benzaldeído, o tereftalato de divinila, o ácido benzóico e oligômeros cíclicos com até três unidades méricas. De forma generalizada, a degradação térmica do PET se inicia com a formação de oligômeros cíclicos por volta de 300°C, que por sua vez se decompõem a temperaturas próximas de 400°C (HOLLAND *et al.*, 2001).



**Figura 2.1** - Evolução do consumo de PET para a produção de embalagens no Brasil (retirado do site <http://www.abipet.org.br/oqepet.php>).

### 2.1.2. Estrutura Morfológica

A estrutura molecular do PET é regular e apresenta polaridade média, o que favorece o empacotamento das cadeias, formando regiões cristalinas. Porém, os grupamentos aromáticos volumosos (reponsáveis pela formação de segmentos rígidos) reduzem consideravelmente a velocidade de cristalização, diferentemente da fração alifática, que é responsável pela formação de segmentos flexíveis (RABELLO *et al.*, 2008). Dessa forma, o PET pode existir tanto como um material amorfo (transparente) quanto como um material semicristalino (opaco), dependendo das condições de processamento e da sua história térmica. Ambas as formas são desejáveis na indústria, dependendo da aplicação a que se destina. O PET semicristalino pode ser obtido submetendo o polímero, a partir do estado fundido, a um processo de resfriamento lento, para que as cadeias tenham tempo de se rearranjar de forma organizada. Para obter o PET no estado amorfo, é necessário submeter o polímero, a partir do estado fundido, a um processo de resfriamento rápido (*quenching*), para que as cadeias não

tenham tempo de se organizar (RABELLO *et al.*, 2008). Normalmente, deseja-se que as fibras tenham alto teor de cristalinidade, aumentando a resistência à deformação, enquanto baixa cristalinidade é normalmente desejada para filmes e embalagens, para aumentar a transparência e a flexibilidade.

O processo de cristalização do PET pode ocorrer também durante o aquecimento do polímero, a partir do estado sólido, pois a temperaturas acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), as cadeias adquirem mobilidade e podem se rearranjar e formar regiões cristalinas. Tal fenômeno é conhecido como cristalização a frio. A cristalização a frio constitui um grande problema prático na indústria de embalagens de PET. Quando ocorre durante o reaquecimento das pré-formas e antes do sopro, a cristalização parcial das pré-formas durante o processamento as torna inadequadas ao processo de injeção-sopro, uma vez que as regiões cristalizadas fazem com que o material perca a maleabilidade necessária ao processo. A Figura 2.2 mostra pré-formas que sofreram processo de cristalização a frio (o fenômeno pode ser visualizado pela perda de transparência das formas). A Figura 2.3 mostra a imagem de uma garrafa PET após a etapa de sopro, a partir de uma pré-forma que cristalizou parcialmente durante o aquecimento. Contudo, a cristalização a frio é importante durante a fase de sopro-estiramento, pois o material semicristalino possui melhores propriedades mecânicas e de barreira. Para evitar a cristalização, na produção de *grades* de PET voltados à produção de garrafas, são normalmente utilizados comonômeros, como ácido isoftálico e ciclohexanodimetanol, que perturbam a regularidade das cadeias do PET, tornando mais difícil a cristalização (RABELLO *et al.*, 2008).



**Figura 2.2** - Pré-formas de PET amorfa, parcialmente cristalina e cristalina (da esquerda para a direita) (RABELLO *et al.*, 2008).

Os polímeros amorfos são rígidos e vítreos no estado sólido. Nessa condição, as cadeias estão dispostas aleatoriamente no espaço e entrelaçadas, sem que seja possível mudar sua conformação. Esse estado vítreo se mantém quando o polímero se encontra abaixo da temperatura de transição vítrea. Nesse estado, os únicos movimentos que acontecem são o alongamento de flexão e a rotação das ligações macromoleculares. Acima da Tg, o polímero amorfo se torna maleável e pode ser facilmente moldado (KARAGIANNIDIS *et al.*, 2008).



**Figura 2.3** - Garrafa produzida a partir de uma pré-forma que estava parcialmente cristalizada (RABELLO *et al.*, 2008).

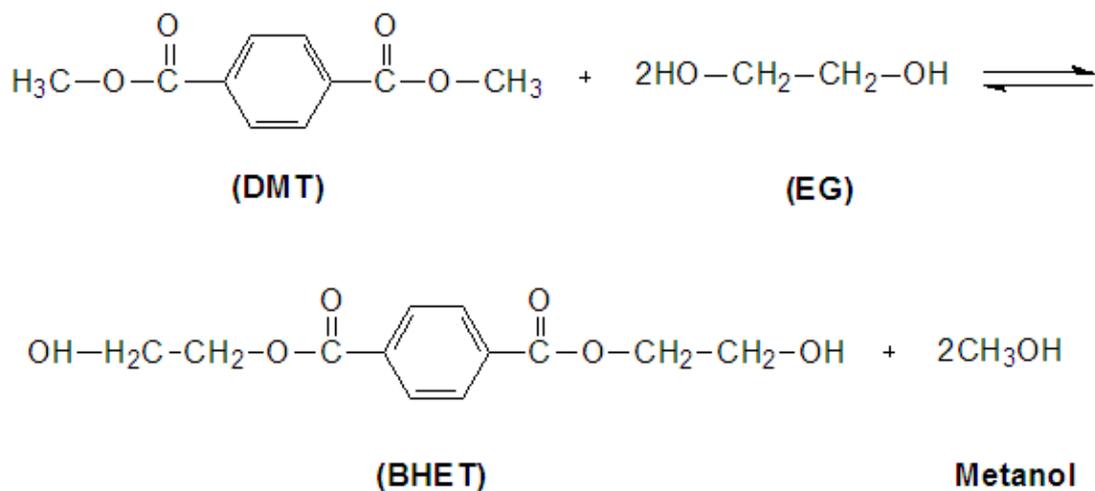
## **2.2. Processos de Síntese do PET**

Os processos usados para a síntese do PET são normalmente divididos em três etapas: a pré-polimerização, a policondensação e a polimerização no estado sólido. Nessas etapas, é importante controlar de forma apropriada as principais variáveis do processo, como o perfil dinâmico de temperaturas e o tipo e concentração do catalisador. O controle adequado dessas variáveis é de fundamental importância para determinar a estrutura do polímero e, conseqüentemente, as propriedades e usos finais da resina. Particularmente, importante é a minimização da ocorrência de reações laterais, que podem comprometer a estrutura molecular e as propriedades finais do produto (ODIAN, 2004).

### 2.2.1. Etapa de Pré-Polimerização

Esta etapa consiste fundamentalmente na fabricação do bis-2-hidroxietil-tereftalato, que é o monômero precursor do PET; mais conhecido pela sigla BHET. Existem, tradicionalmente, duas rotas principais para promoção dessa etapa: a rota de esterificação direta do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG) e a rota de transesterificação do tereftalato de dimetila (DMT) com o etileno glicol (EG)

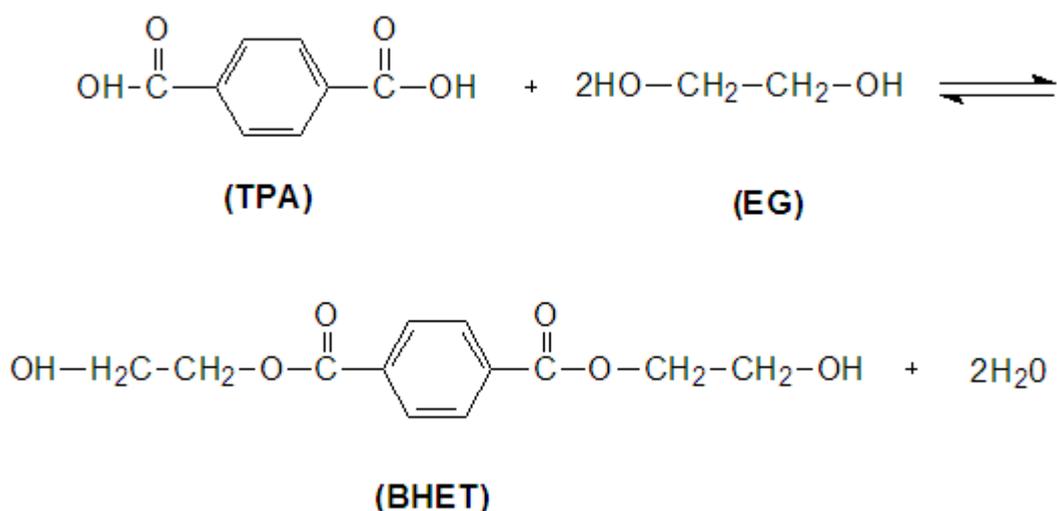
A rota de transesterificação foi por muito tempo a rota preferida para a produção do BHET, devido à maior facilidade de se obter o DMT no grau de pureza adequado ao processo, diferentemente do TPA. Nesta etapa as reações são conduzidas na presença de um catalisador numa faixa de temperatura crescente que varia de 170 a 210 °C, com o metanol sendo removido continuamente. Ao final da reação são obtidos oligômeros com grau de polimerização entre 25 e 30 (ROMÃO *et al.*, 2009). Os catalisadores mais comumente utilizados são os acetatos de manganês ou de zinco (MACDONALD, 2002). O esquema da reação de transesterificação é mostrado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** - Esquema da reação de transesterificação do DMT com o EG.

A rota de esterificação direta tornou-se mais atrativa recentemente, graças ao desenvolvimento de processos mais adequados à purificação do monômero TPA e tende a tornar o processo com DMT ultrapassado. A rota de esterificação direta é a rota utilizada atualmente pela empresa do grupo Mossi & Ghisolfi (M&G), líder do mercado sul-americano de produção de PET. Nesta rota a reação é heterogênea, autocatalítica e realizada numa faixa de temperatura que vai de 240 a 260 °C. Devido à dificuldade de

solubilidade do TPA no EG, é preciso trabalhar com excesso de EG e em temperaturas mais elevadas do que as aplicadas na rota de transesterificação, para ser possível alcançar a solubilidade desejada do TPA (ROMÃO *et al.*, 2009; ODIAN, 2004). O esquema da reação do processo de esterificação direta é mostrado na Figura 2.5. O ácido tereftálico pode ser obtido a partir da oxidação do p-xileno, enquanto o etilenoglicol é usualmente sintetizado a partir do eteno, sendo ambos no Brasil produtos da indústria petroquímica (GARCIA *et al.*, 1997). O etilenoglicol, no entanto, pode ser também produzido com auxílio de catalisadores a partir do etanol e monóxido de carbono, oriundos de fontes renováveis.



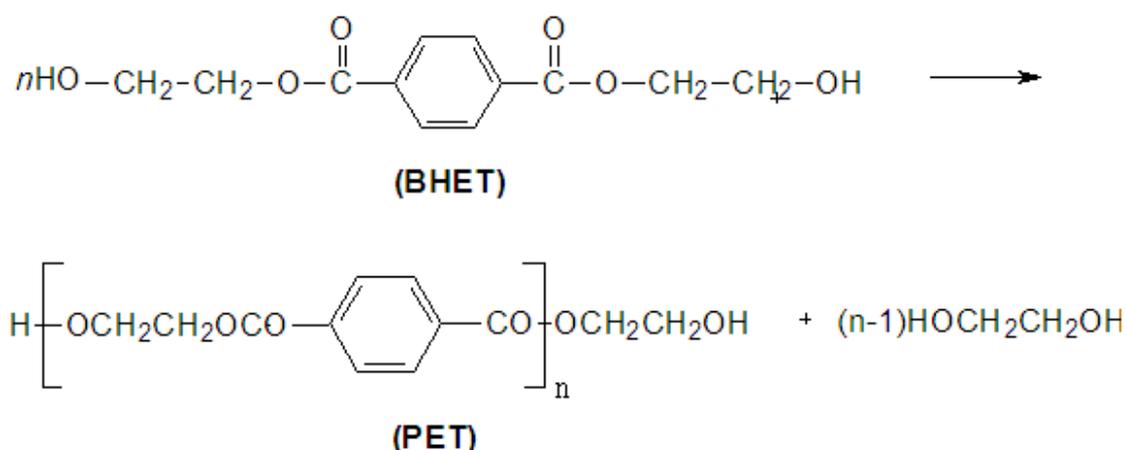
**Figura 2.5** - Esquema da reação de esterificação direta do TPA com o EG.

### 2.2.2. Etapa de Policondensação

Essa é a etapa em que o PET é realmente produzido. A partir dos oligômeros obtidos no primeiro estágio, a reação continua a temperaturas mais altas, que chegam a 280°C. O EG é removido continuamente sob vácuo crescente, que varia de 66 a 133 Pa, de acordo com o andamento da reação. Dessa forma, facilita-se a remoção do EG, ao mesmo tempo em que se evita a remoção de oligômeros de menor massa molar (ROMÃO *et al.*, 2009; OLIVEIRA, 2006). O catalisador utilizado neste estágio é quase sempre um composto à base de óxido de antimônio, por apresentarem estabilidade química na presença de estabilizantes à base de fósforo, não induzirem o aparecimento de cor no produto final e apresentarem baixo custo. Alternativas possíveis são

catalisadores à base de óxido de germânio, que apresentam alto custo e excelente atividade catalítica, e à base de titânio (como tetrabutóxido de titânio,  $Ti(OC_4H_9)_4$ , e complexos de Ti-P), que apresentam excelente atividade catalítica e permitem a redução da quantidade total de catalisador necessária (ODIAN, 2004; ROMÃO *et al.*, 2009).

Ao fim da policondensação são obtidos polímeros com grau de polimerização em torno de 100, com massa molar em torno de 33.000 g/mol, que já podem ser utilizados para a fabricação de fibras têxteis. Para aplicações que requerem elevado esforço mecânico e propriedades reológicas mais nobres, é necessário conduzir ainda a etapa de policondensação no estado sólido, o que aumenta o custo final da resina. O fator limitante desta etapa é o aumento pronunciado da viscosidade do meio, que dificulta a difusão do EG e reduz a taxa efetiva de reação (ROMÃO *et al.*, 2009). O esquema da reação é mostrado na Figura 2.6.



**Figura 2.6** - Esquema da reação de policondensação do BHET para obtenção do PET.

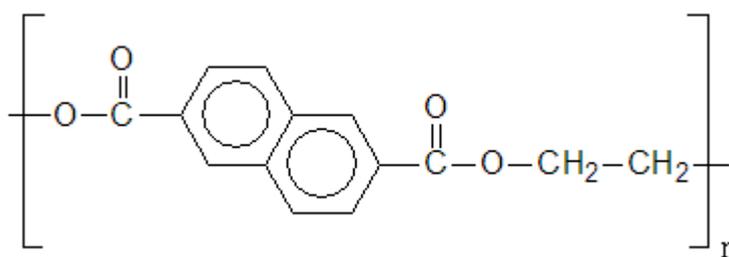
O catalisador utilizado na primeira etapa do processo pode provocar reações de degradação que modificam a cor da resina na segunda etapa do processo e durante o processamento. Portanto, antes de iniciar a segunda etapa, é comum adicionar estabilizadores à base de fósforo para complexar e inativar o catalisador usado na primeira etapa, minimizando dessa forma esses problemas (MACDONALD, 2002; ODIAN, 2004).

### 2.2.3. Etapa de Policondensação no Estado Sólido

Os produtos que são fabricados por injeção-sopro exigem como matéria-prima uma resina de PET com alta massa molar. Para isso, o polímero obtido na etapa de policondensação é submetido a um processo adicional de policondensação no estado sólido, quando a massa molar é elevada a valores superiores a 33.000 g/mol. A reação é realizada a uma temperatura maior que a temperatura de transição vítrea e menor que a temperatura de fusão por um período entre 10 e 30 h, de maneira que as partículas de polímero mantêm a individualidade em um estado amorfo. A reação é realizada sob alto vácuo ou com um sistema de atmosfera inerte, para remover os voláteis resultantes da polimerização. O material é mantido sob agitação forçada ou natural (em leito deslizante ou leito fluidizado) para evitar a sinterização (processo no quais as partículas começam a aderir umas nas outras) (ROMÃO *et al.*, 2009).

### 2.3. Concorrentes e Substitutos do (PET)

Alguns poliésteres podem apresentar propriedades semelhantes ou superiores às do PET, podendo substituí-lo em algumas aplicações. Porém, na maioria dos casos, o custo elevado dos reagentes impossibilita a produção em grande escala e a aplicação em áreas que demandam grandes quantidades de resina.

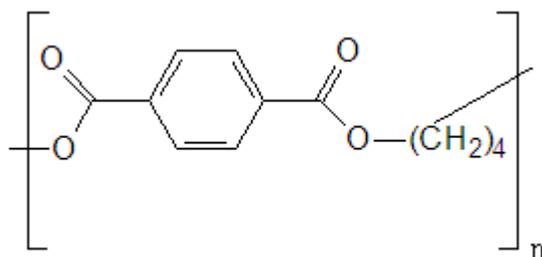


**Figura 2.7** - Estrutura do poli(naftalato de etileno).

O poli(naftalato de etileno) (PEN) é uma resina poliéster similar ao PET, tendo sido sintetizada pela primeira vez em 1948, embora só tenha se tornado comercialmente disponível em 1976, devido ao alto custo das matérias-primas. Na produção do PEN, o ácido tereftálico é substituído pelo ácido 2,6-naftaleno dicarboxílico (NDC), com o

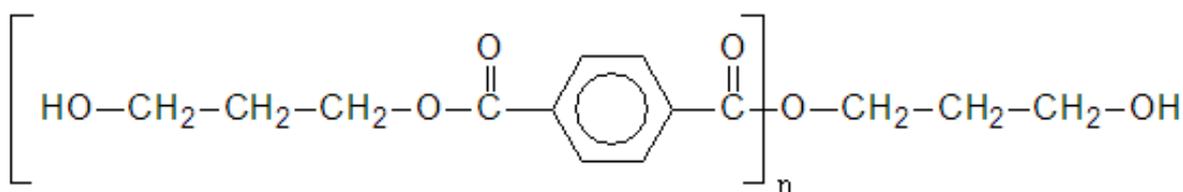
objetivo de melhorar as propriedades físicas em relação às do PET, devido à forte coesão intermolecular ao redor dos anéis naftila. A estrutura do PEN é mostrada na Figura 2.7 (SASANUMA, 2009). O resultado é um material cinco vezes menos permeável ao oxigênio e ao CO<sub>2</sub>, com capacidade de barreira ao vapor de água 3,5 vezes maior e com melhor resistência mecânica, térmica e química. Como os ciclos de moldagem do PEN são mais curtos, a resina pode ser utilizada como substituto do PET em muitas aplicações, como na produção de embalagens transparentes para produtos sensíveis à oxidação, de embalagens para produtos que precisam ser envasados à quente ou submetidos a esterilização por pasteurização ou ainda como substituto do vidro e do policarbonato em garrafas e jarras. O PEN é atualmente usado principalmente para a fabricação de filmes rígidos (MONTENEGRO *et al.*, 1996; NUNES *et al.*, 1998; DIAS *et al.*, 2001; SASANUMA, 2009). Contudo, o custo de produção do PEN é ainda um fator limitante para seu uso comercial em larga escala. Por isso, PEN é usado mais frequentemente na fabricação de blendas ou na copolimerização com outros monômeros, como forma de viabilizar o seu uso e melhorar algumas propriedades de interesse de outros polímeros, como o próprio PET. Vários pesquisadores destacam que o polímero originado da incorporação do PEN no PET pode no futuro dominar o mercado de cerveja, assim como o PET já faz hoje no mercado de refrigerantes (NUNES *et al.*, 1998).

O poli(tereftalato de butileno) (PBT), com estrutura mostrada na Figura 2.8, é produzido pela polimerização do 1,4-butanodiol e do ácido tereftálico, resultando em um polímero com estrutura semelhante à do PET, sendo diferenciado pelo maior número de grupos metileno presentes na unidade de repetição. O PBT apresenta excelentes propriedades globais, como a alta resistência ao impacto, os ciclos de moldagem mais curtos, a baixa temperatura de moldagem e a rápida cristalização. Por isso, esse polímero é largamente utilizado na indústria automobilística, de eletrônicos e de eletrodomésticos. O PBT é também concorrente do PET nas aplicações que requerem plásticos de engenharia, porém sua temperatura de uso é um pouco inferior à do PET, o que certamente limita o seu uso (ODIAN, 2004; DU *et al.*, 2010).



**Figura 2.8** - Estrutura do poli(tereftalato de butileno).

O poli(tereftalato de trimetileno) (PTT), com estrutura mostrada na Figura 2.9, é produzido a partir do ácido tereftálico purificado e do 1,3- propanodiol. A resina de PTT apresenta excelentes propriedades de estiramento-recuperação. Essa resina foi patenteada em 1940, apesar do alto custo do 1,3-propanodiol ter retardado a sua produção em escala comercial. O PTT é destinado principalmente à fabricação de fibras para a confecção de roupas esportivas, garrafas, tapeçarias e resinas especiais. Como a resina de PTT possui excelente durabilidade, suavidade e permanente resistência a manchas, seu uso é mais adequado que o do PET em muitas aplicações (PERVAIZ *et al.*, 2009; SASANUMA & SUZUKI, 2009).



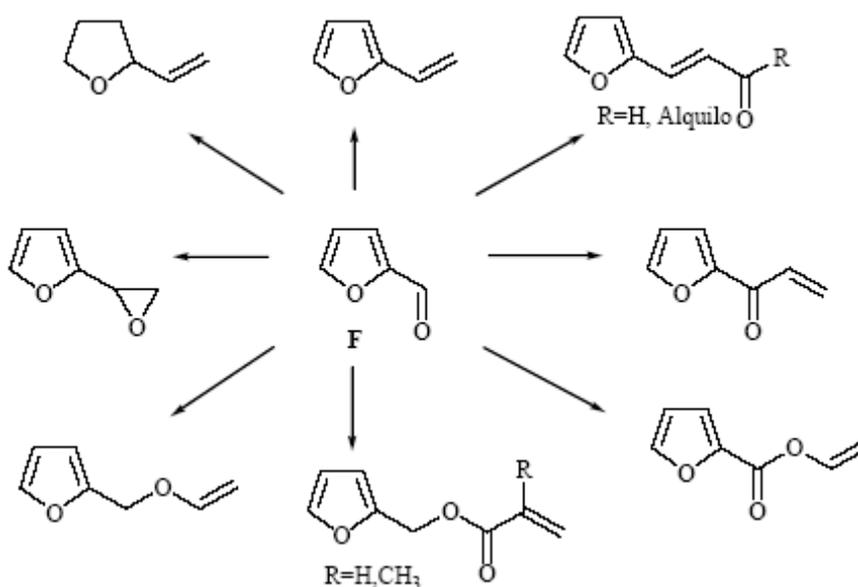
**Figura 2.9** - O poli(tereftalato de trimetileno) (PTT).

### 2.3.1. Substitutos do PET a Partir de Fontes Renováveis

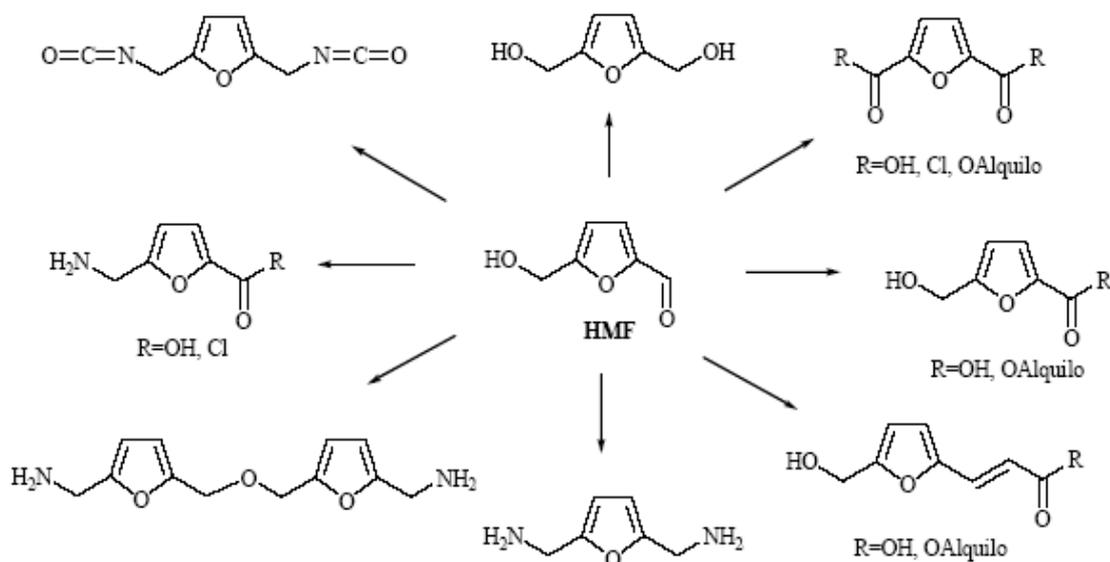
A crescente preocupação com a escassez de matérias-primas não renováveis, como o petróleo, e com o impacto ecológico causado por produtos e processos tem resultado em aumento contínuo do interesse pela produção de polímeros a partir de fontes renováveis (GANDINI e BELGACEM, 1999; BELGACEM e GANINI, 2009; GANDINI *et al.*, 2009). Nesse contexto, uma importante classe de polímeros é aquela que utiliza compostos furânicos como matérias-primas.

A partir da biomassa é possível produzir dois importantes compostos furânicos de primeira geração: o furfural (F) e o hidroximetil furural (HMF). Ambos os produtos podem ser obtidos a partir da desidratação em meio ácido de pentoses e hexoses, respectivamente. A partir desses compostos é possível criar uma série de derivados furânicos que simulam diversos outros compostos que hoje são produzidos a partir de matérias-primas de origem fóssil, constituindo assim uma importante alternativa aos reagentes fósseis produzidos atualmente.

A Figura 2.10 mostra alguns derivados que podem ser obtidos a partir do furfural, contendo grupos substituintes que podem polimerizar ou co-polimerizar por processos usuais de polimerização (GANDINI *et al.*, 2009). O furfural já é uma importante *commodity* há cerca de um século, sendo produzido principalmente a partir de resíduos agrícolas. O furfural encontra uma vasta gama de aplicações no refino de óleos, na produção de materiais poliméricos, na indústria farmacêutica e na agroquímica, alcançando uma produção mundial ao redor de 300.000 toneladas (GANDINI *et al.*, 2008; GOMES, 2009). A Figura 2.11 mostra os derivados obtidos a partir do HMF que contêm dois grupos substituintes, que podem ser usados em processos usuais de polimerização em etapas (GANDINI *et al.*, 2009; Gomes, 2009).

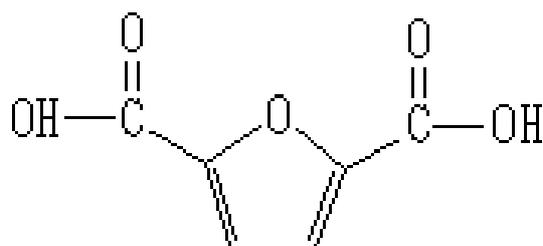


**Figura 2.10** - Monômeros derivados do furfural (GANDINI *et al.*, 2009).



**Figura 2.11** - Monômeros derivados do hidroximetil furural (HMF) (GANDINI *et al.*, 2009)

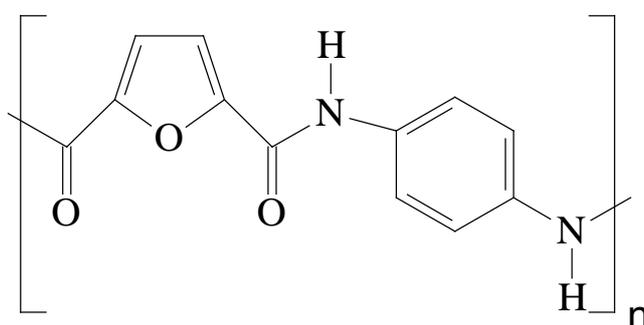
Ainda na década de 70, MOORE e KELLY (1978) desenvolveram estudos a respeito do uso de comonômeros furânicos para a produção de poliésteres, já preocupados com a futura diminuição da oferta de petróleo. Em seus estudos, MOORE e KELLY (1978) utilizaram diversos compostos furânicos como monômeors, incluindo o ácido 2,5 furanodicarboxílico (FDCA), que é o produto químico mais importante derivado da oxidação do HMF e cuja estrutura química é apresentada na Figura 2.12. Atualmente ainda não existe um processo que viabilize economicamente a produção em grande escala do HMF e, conseqüentemente, também a produção do FDCA. Contudo, os estudos nessa área estão avançando e a perspectiva da descoberta de um processo viável vem aumentando o interesse no desenvolvimento de materiais fabricados a partir do FDCA.



**Figura 2.12** – Estrutura química do FDCA.

O FDCA possui grande potencial para servir como matéria-prima em diversas aplicações industriais e de química fina, principalmente pela sua semelhança estrutural com o ácido tereftálico, que hoje é largamente utilizado na produção de vários poliésteres, como o PET e o PBT (MOORE e KELLY, 1978; WERPY *et al.*, 2004; GOMES, 2009). O uso do FDCA na produção de poliamidas também é interessante, como mostra o estudo realizado por MITIAKOUDIS *et al.* (1990), que resultou numa poliamida do tipo Kevlar, Figura 2.13, com elevada massa molar e ótima estabilidade térmica.

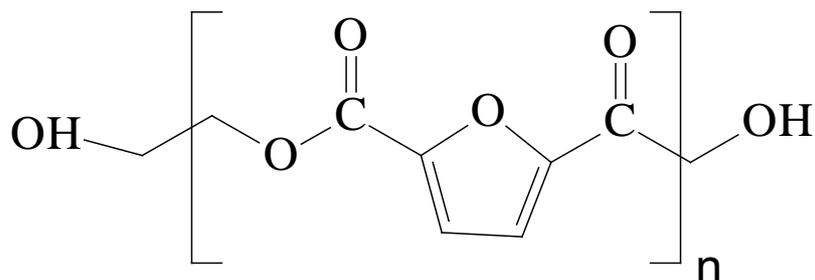
A perspectiva de produção em grande escala do FDCA também fez aumentar o interesse pela produção do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno), PFE, produzido a partir do FDCA e do etileno glicol. O PFE, Figura 2.14, é um polímero com propriedades comparáveis às do PET e pode ser produzido totalmente a partir de matéria-prima sustentável, tendo em vista os muitos estudos sobre o aproveitamento do glicerol para a produção de diversos compostos, incluindo o etilenoglicol. O interesse pela química do glicerol é devido, principalmente, à crescente disponibilidade desse produto e ao baixo custo provocado pelo constante crescimento da indústria de biodiesel. O PFE é termicamente estável até 300 °C e apresenta temperatura de fusão entre 210 e 215°C (GANDINI *et al.*, 2009). O FDCA é ainda bastante versátil, sendo possível produzir a partir dele uma série de derivados, como apresentado na Figura 2.15, através de transformações químicas relativamente simples (GOMES, 2009).



**Figura 2.13** – Poliamida furânica do tipo Kevlar.

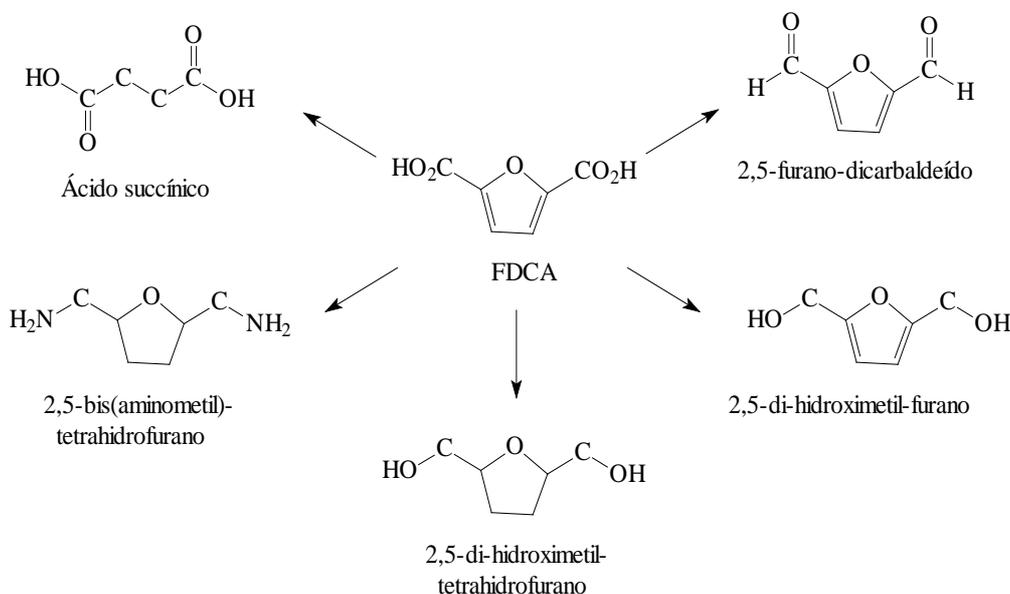
Uma outra alternativa para a produção de polímeros com propriedades semelhantes às do PET, a partir de matéria-prima originada de biomassa, é a substituição do ácido tereftálico pelo ácido vanílico (uma forma oxidada da vinilina),

Figura 2.16, que pode ter propriedades adequadas para o uso em embalagens (SCHUCHARDT *et al.*, 2001).

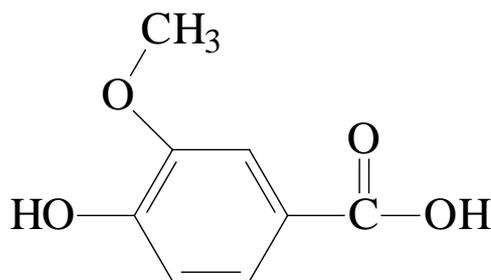


**Figura 2.14** – Estrutura química do poli(2,5-furanodicarboxilato de etileno).

Uma importante família de produtos derivados e/ou substitutos do PET é a dos poliésteres biodegradáveis. Vários autores têm reportado a introdução de derivados de compostos furânicos (OKADA *et al.*, 2007) e/ou de ácido succínico (TAKASHI *et al.*, 2001a, 2001b; CHEN e WU, 2008; TSAI *et al.*, 2008) na cadeia principal da resina de poliéster com o objetivo de tornar possível a biodegradação desses materiais. Nesse sentido, os polímeros resultantes da substituição parcial ou total do grupamento tereftalato pelo grupamento succinato têm recebido particular atenção da literatura, por causa das excelentes propriedades térmicas e mecânicas do material resultante, além do fato de que o ácido succínico pode ser produzido em grandes quantidades a partir de caldos de fermentação.



**Figura 2.15** – Derivados do FDCA (WERPY e PETERSOEN, 2004).



**Figura 2.16** – Estrutura química do ácido vanílico.

### 2.3.2- PET Ramificado

O uso do PET e de outros poliésteres similares, como o poli(butileno adipato) (PBA) e o poli(butileno succinato) (PBS), é limitado pela baixa resistência do fundido em algumas aplicações que exigem boas propriedades de alongação, como na moldagem a sopro e na produção de tubos e formas extrusadas (LI *et al.*, 2005; ROSU *et al.*, 1996; YIN *et al.*, 2007). Dessa forma, um melhor controle do comportamento reológico da resina fundida pode permitir uma mais diversificada aplicação tecnológica desses materiais (HUDSON *et al.*, 2000).

A modificação da arquitetura macromolecular é uma forma muito eficiente de promover mudanças nas propriedades finais dos materiais e aumentar o número de possíveis aplicações. Essas modificações podem ser feitas através do uso de comonômeros (LI *et al.*, 2005). Por exemplo, a utilização de comonômeros multifuncionais pode levar à formação de polímeros ramificados. Essas ramificações podem promover mudanças extraordinárias das características reológicas, do comportamento cristalino e das demais propriedades de processamento (YIN *et al.*, 2007; HESS *et al.*, 1999; YIN *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2005). As cadeias de polímeros lineares possuem maior mobilidade, quando comparadas com as cadeias de polímeros que apresentam ramificações longas. Dessa forma, não é surpresa que polímeros ramificados apresentem diferença nas propriedades em que o emaranhamento entre as cadeias seja um fator determinante, quando comparados com os seus lineares análogos (MCKEE *et al.*, 2005).

O PET ramificado, modificado através do uso de comonômeros multifuncionais, pode ser útil tanto para a fabricação direta de produtos moldados a sopro e extrusados quanto no uso como aditivo para o PET linear virgem ou reciclado, já que se espera que o PET ramificado possua resistência do fundido e viscosidade extensional superiores às

do PET linear (ROSU *et al.*, 1996; LI *et al.*, 2005). Contudo, o uso de comonômeros multifuncionais é limitado pela possível formação de estruturas reticuladas insolúveis e infusíveis, mesmo quando em concentrações não muito altas (HESS, *et al.*, 1999).

HESS *et al.* (1999) estudaram a produção de fibras usando PET não linear, modificadas com trimetilpropano. O estudo mostrou que as fibras produzidas com o PET ramificado apresentaram uma estrutura menos orientada e, conseqüentemente, com propriedades mecânicas inferiores, quando comparadas às fibras fabricadas a partir de PET linear nas mesmas condições. Contudo, quando se aplicaram velocidades de rotação maiores, foi possível obter fibras com o mesmo perfil de propriedades que as produzidas a partir de PET linear, com melhor absorção de corantes e menor tendência para se desfazer.

HUDSON *et al.* (2000) utilizaram alguns poliácidos (ácido trimésico, ácido benzeno-1,2,4,5-tetracarboxílico) e polióis (glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol e tripentaeritritol) como agentes reticulantes, em concentrações bem pequenas e variando de 0,0625 a 2 wt %, para a produção de PET ramificado. Algumas dessas reações foram realizadas na presença de álcool benzílico em concentrações que variaram de 0,0312 a 1 wt%. Por ser monofuncional, o álcool benzílico age como agente de terminação de cadeia, visando a produzir resinas dentro de uma faixa menor de massas molares. Dessa forma foi possível avaliar o efeito das ramificações sobre a viscosidade do polímero em solução e no estado fundido, minimizando a formação de gel. As reações realizadas na presença de ácido trimésico mostraram que quantidades bem pequenas desse comonômero, a partir de 0,5%, provocam aumento brusco de viscosidade do meio reacional, impedindo a continuidade da reação e indicando a formação de reticulações. Já nos polímeros onde foram usadas concentrações menores desse comonômero, não ocorreu reticulação e as análises mostraram que essas quantidades não foram suficientes para modificar significativamente o valor da viscosidade intrínseca. Apesar disso, a viscosidade do polímero fundido aumentou com o aumento da concentração de ácido trimésico. O aumento do teor de ramificações dificulta a interação entre as cadeias poliméricas, mostrando como pode ser complexo o efeito da presença dos comonômeros sobre as propriedades finais dos polímeros. O aumento do número de ramificações não é a única mudança que ocorre com a adição do comonômero multifuncional, pois o surgimento das ramificações pode provocar aumento expressivo na massa molar, que por sua vez exerce efeito contrário ao das ramificações sobre a

viscosidade. Os valores de viscosidade de polímeros ramificados foram muito menores que os valores estimados para polímeros lineares de massa molar equivalente, tanto no estado fundido quanto em solução (HUDSON *et al.*, 2000).

Nos estudos realizados com polímeros lineares é possível determinar a massa molar das resinas de forma rápida e econômica através do uso de uma relação de proporcionalidade existente entre a viscosidade intrínseca ( $\eta_{int\ rín\ sec\ a}$ ) e a massa molar (Mw), dada pela Equação 2.1, conhecida como equação de Mark-Houwink. É importante enfatizar que essa relação não é válida para polímeros ramificados. A desconsideração dessa informação pode provocar graves erros de interpretação. Quando se comparam os valores de Mw de polímeros ramificados, calculados através da Equação de Mark-Houwink, com os valores de Mw do mesmo material calculados pelo método de espalhamento de luz, os resultados mostram diferenças extremamente grandes (HUDSON *et al.*, 2000).

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad \text{Eq. 2.1}$$

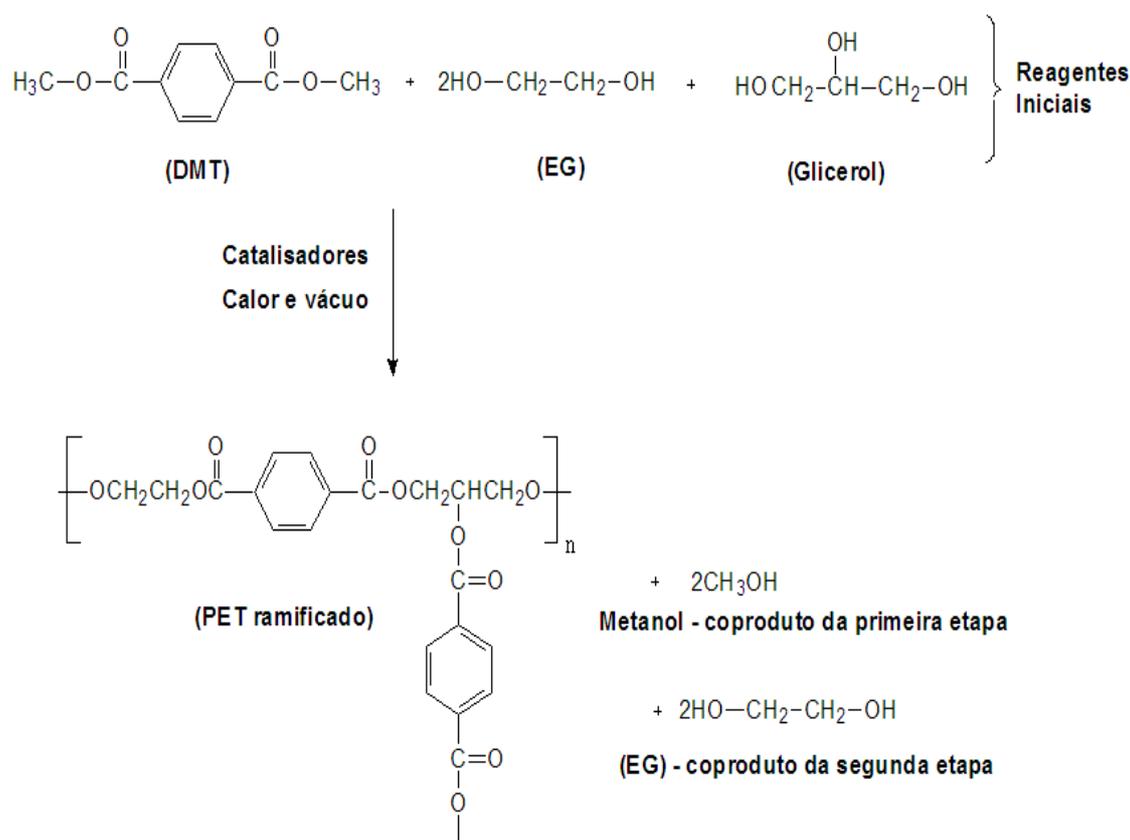
Em relação ao efeito das ramificações sobre as propriedades térmicas dos polímeros, a temperatura de fusão dos materiais ramificados apresenta a tendência de diminuir com o aumento das ramificações, uma vez que nesses casos há uma menor interação entre as cadeias, devido ao impedimento estérico oriundo das ramificações, o que facilita a fusão. Mais uma vez, o resultado contrário também poderia ser esperado, uma vez que o aumento das ramificações provoca aumento também na massa molar, que exerce efeito contrário sobre essa propriedade (HUDSON *et al.*, 2000). Em polímeros amorfos, a Tg tende a diminuir com o aumento do teor de ramificações, devido ao maior volume livre criado pelas irregularidades em volta das ramificações (HUDSON *et al.*, 2000). Já a temperatura de cristalização (Tc) pode ser afetada de duas formas, como será mostrado a seguir.

### 2.3.3. O Uso do Glicerol para a Produção de PET Ramificado

Na literatura aberta são encontrados poucos trabalhos que estudam a utilização do glicerol como agente modificador do PET. Nesses trabalhos o glicerol é utilizado em pequenas quantidades, em média abaixo de 1,5 wt %, atuando como agente ramificante

e/ou reticulante. A inserção do glicerol no meio reacional promove o surgimento de ramificações na cadeia polimérica, como mostrado no esquema da Figura 2.17. Essas ramificações são responsáveis por mudanças importantes nas propriedades finais do PET (ROSU *et al.*, 1996; YIN *et al.*, 2007; HESS *et al.*, 1999; ROSU *et al.*, 1996; HUDSON *et al.*, 2000, LI *et al.*, 2005).

Com a inserção de glicerol em concentrações inferiores a 1 wt% na receita usada para produção do PET, já é possível observar que a viscosidade do meio reacional aumenta mais rapidamente do que ocorre em uma reação típica de produção de PET puro. Esse aumento rápido é atribuído ao surgimento de ramificações longas na cadeia polimérica (YIN *et al.*, 2007). É esperado que o PET ramificado tenha maior resistência do fundido, quando comparado com o seu análogo linear (LI *et al.*, 2005). O aumento do teor de ramificações, além disso, também aumenta o número de grupos terminais por cadeia, o que pode levar a um aumento da velocidade da reação e diminuir consideravelmente o tempo de síntese (YIN *et al.*, 2007).



**Figura 2.17** - Esquema da reação de produção de PET ramificado utilizando glicerol como comonômero (ROSU *et al.*, 1996).

YIN *et al.* também observaram que o uso de pequenas concentrações de glicerol, entre 0,1 e 0,2 wt%, provoca aumento da temperatura de cristalização do PET, indicando maior facilidade de cristalização. Em concentrações um pouco maiores (0,5 e 1,0 wt%) o valor da temperatura de cristalização diminuiu, mostrando que o processo de cristalização começa a ficar mais difícil. As temperaturas de fusão das resinas diminuíram com o aumento da concentração de glicerol e os picos referentes à fusão, nas análises de DSC, se mostraram mais largos. O alargamento dos picos sugere uma maior heterogeneidade na forma dos cristais, cristais menores e menos perfeitos que os do PET linear, devido à menor mobilidade das cadeias, oriunda do aumento das ramificações e/ou reticulações. As análises de raio-X mostraram que não ocorrem mudanças significativas na forma dos cristais. YIN *et al.* também observaram que as baixas concentrações de glicerol utilizadas já foram suficientes para promover melhorias satisfatórias nas propriedades mecânicas da resina.

O glicerol é estequiometricamente inserido na cadeia macromolecular do PET, como mostra o estudo feito por LI *et al.* (2005). Em seu trabalho, LI *et al.* usaram concentrações de glicerol que variaram de 0 a 1,2 mol% e, diferentemente do que foi observado por YIN *et al.* (2007), a viscosidade intrínseca do polímero aumentou com o aumento da concentração de glicerol. Também diferentemente do que foi observado por YIN *et al.*, eles observaram que a inserção do glicerol (em todas as concentrações utilizadas nos experimento) tornou mais fácil a cristalização do PET, não ocorrendo mudança significativa na temperatura de fusão das amostras. Isso mostra mais uma vez a complexidade da influência do glicerol nas propriedades do polímero, principalmente sobre a cristalização. A presença das ramificações provoca dois efeitos distintos sobre a cristalização: i) as ramificações reduzem a taxa de nucleação e a densidade de nucleação, o que diminui a taxa de cristalização, pois é necessário tempo mais longo para excluir os pontos de ramificações dos núcleos; ii) porém, as ramificações também resultam em aumento do volume livre, o que favorece a cristalização devido à maior liberdade de movimento das cadeias poliméricas (LI *et al.*, 2005). YIN *et al.* (2007) explicam que, quando se trabalha com concentrações baixas de glicerol, o efeito que favorece a cristalização prevalece e ocorre um aumento na taxa de cristalização; no entanto, quando se trabalha com concentrações mais altas de glicerol, os maiores teores de ramificações dificultam a mobilidade das cadeias e a cristalização se torna mais difícil.

ROSU *et al.* (1996) utilizaram o glicerol (2-7 mol wt%) para a produção de PET ramificado. Para minimizar as reações de reticulação, as reações com glicerol foram conduzidas até conversões mais baixas ou foram utilizados álcoois monofuncionais como agentes de terminação de cadeia. O acompanhamento da evolução da massa molar da resina ao longo da reação mostrou que a massa molar aumenta com o aumento da proporção do comonômero e também aumenta significativamente com o aumento do tempo da segunda etapa de polimerização. O tempo de reação deve ser controlado quando se deseja obter uma resina PET sem a formação de gel. Como era esperado, nas reações realizadas na presença do dodecanol o aumento de massa molar foi mais lento e não foi observado a formação de gel. Para as condições estudadas, não foram observadas mudanças significativas do grau de cristalinidade, embora o aumento do teor de ramificações tenha provocado diminuição na taxa de cristalização.

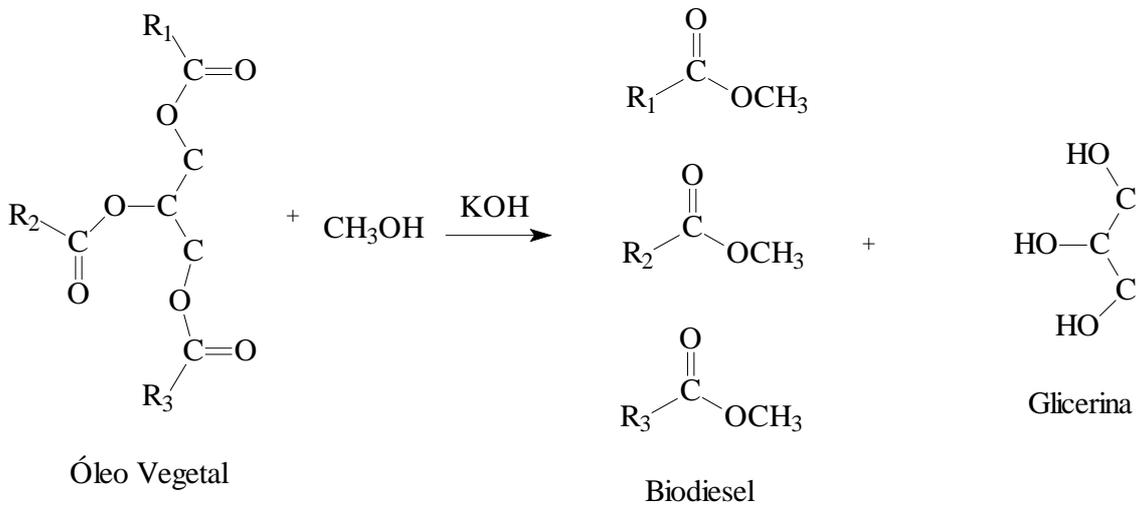
#### **2.4- O Glicerol na Indústria de Polímeros**

O aumento da demanda mundial por combustíveis oriundos de fontes renováveis, principalmente devido às mudanças climáticas causadas pelo aquecimento da atmosfera, tem estimulado o crescimento de fontes alternativas de energia. Dentre as alternativas viáveis, a produção de biodiesel tem obtido grande destaque, principalmente no Brasil (MOTA *et al.*, 2009).

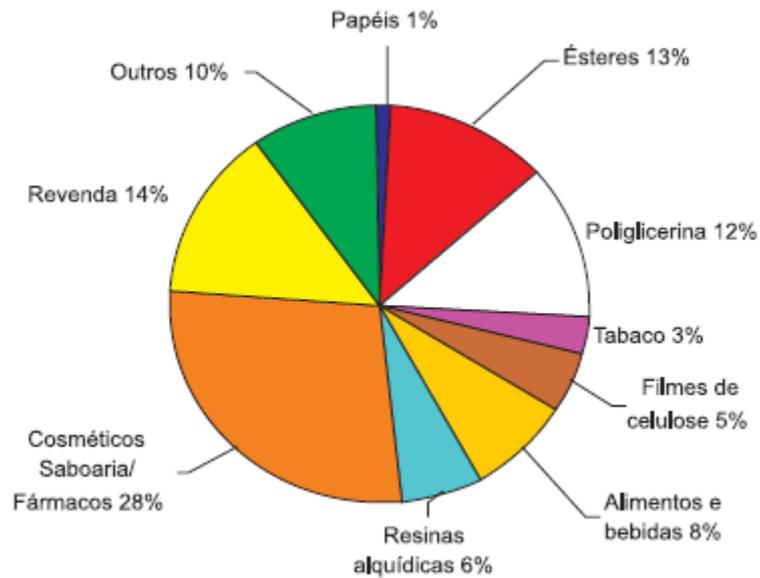
A principal rota para obtenção de biodiesel é aquela baseada na transesterificação de óleos vegetais com alcoóis, gerando como produtos aproximadamente 90% de biodiesel e 10% de glicerol (em base volumétrica), como mostrado no esquema da reação da Figura 2.18.

Atualmente, a utilização de glicerol no setor industrial é feita principalmente nos setores de cosméticos, de sabões e de fármacos, como mostrado na Figura 2.19. No entanto, o atual mercado de glicerol é muito limitado e não será capaz de absorver toda a produção vinda da indústria do biodiesel. Logo, é necessário encontrar novas aplicações que utilizem esse produto em grande escala como forma de viabilizar comercialmente o biodiesel (MOTA *et al.*, 2009). Com o aumento da produção de biodiesel e a diminuição do valor de mercado do glicerol, espera-se que o glicerol se torne um importante alicerce para as futuras bio-refinarias, como afirmado pelo

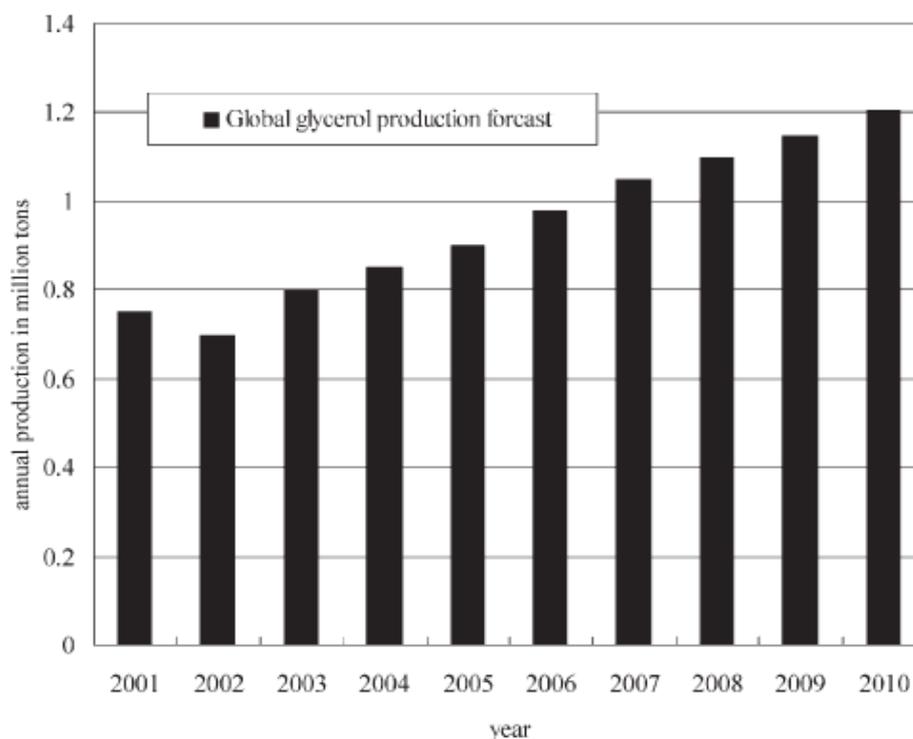
Departamento Norte Americano de Energia (USDOE) (WERPY e PETERSOEN, 2004). A Figura 2.20 mostra a estimativa mundial para produção de glicerol até 2010.



**Figura 2.18** - Reação de produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais, usando catálise básica (MOTA *et al.*, 2009).



**Figura 2.19** – Utilização do glicerol no setor industrial (MOTA *et al.*, 2009).



**Figura 2.20** - Projeção mundial para a produção de glicerol até 2010, estimada por Procter & Gamble (ZHOU *et al.*, 2007).

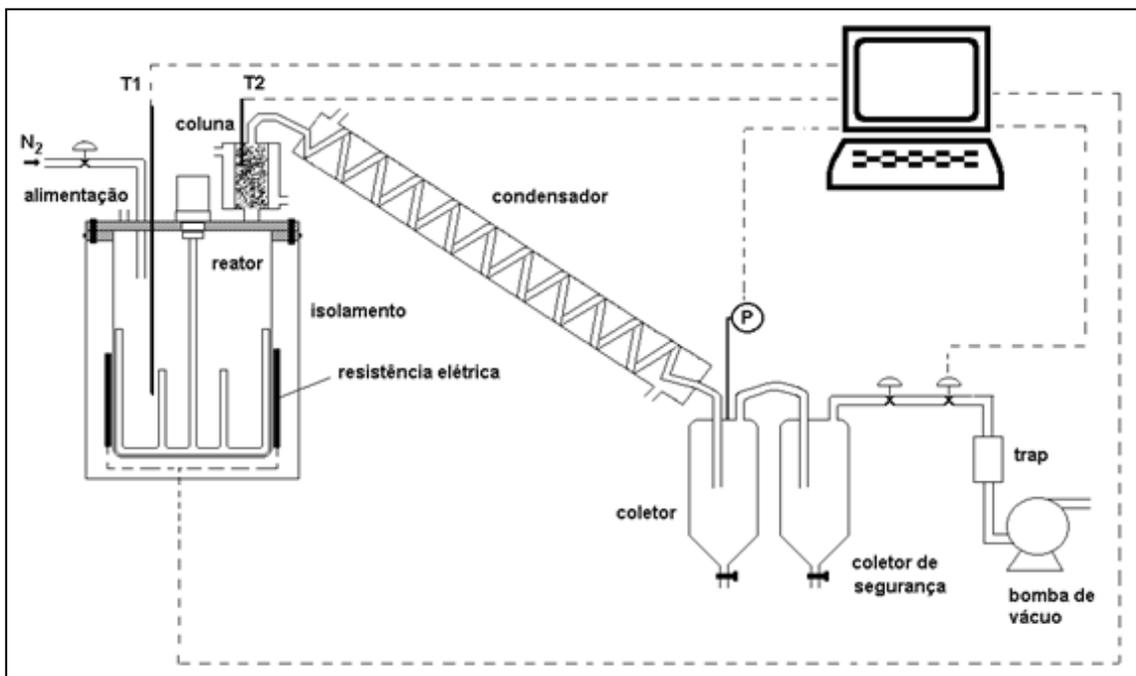
Um dos ramos da indústria que pode absorver uma boa parte dessa grande quantidade de glicerol disponível é a indústria de polímeros. Como pode ser visto também na Figura 2.19, a produção de resinas alquídicas já absorve 6% do glicerol do mercado, o que mostra que esse componente tem uso potencial nessa área. Na literatura podem ser encontrados diversos trabalhos que visam à utilização do glicerol na produção de polímeros, como na produção de poliésteres hiperamificados a partir da reação do glicerol com ácido adípico (STUMBE e BRUCHMANN, 2004), de copolímero reticulado de ácido cítrico e glicerol (PRAMANICK e RAY, 1988), de poliésteres de glicerol e ácidos dicarboxílicos (NAGATA, 1997), de resinas resultantes da policondensação do glicerol com ácido oxálico (ALKSNIS *et al.*, 1975), de poliesteramidas ramificadas a partir de ácido adípico, hexametildiamina, 1,4-butanodiol e caprolactama usando o glicerol como agente ramificante (ZHANG *et al.*, 2005), etc.

# CAPÍTULO 3

## Metodologia Experimental

### 3.1- A Unidade Experimental

A unidade experimental foi construída em aço inoxidável 316, sendo constituída basicamente por um reator semi-batelada de 1,8 L (vaso cilíndrico com 150 mm de altura e 120 mm de diâmetro), uma coluna de separação, um condensador e dois coletores, como mostrado pelo esquema da Figura 3.1. A Figura 3.2 mostra a vista frontal da unidade. Essa unidade foi originalmente desenvolvida e apresentada por OLIVEIRA (2006).



**Figura 3.1:** Esquema da unidade experimental utilizada para realizar as reações de policondensação.



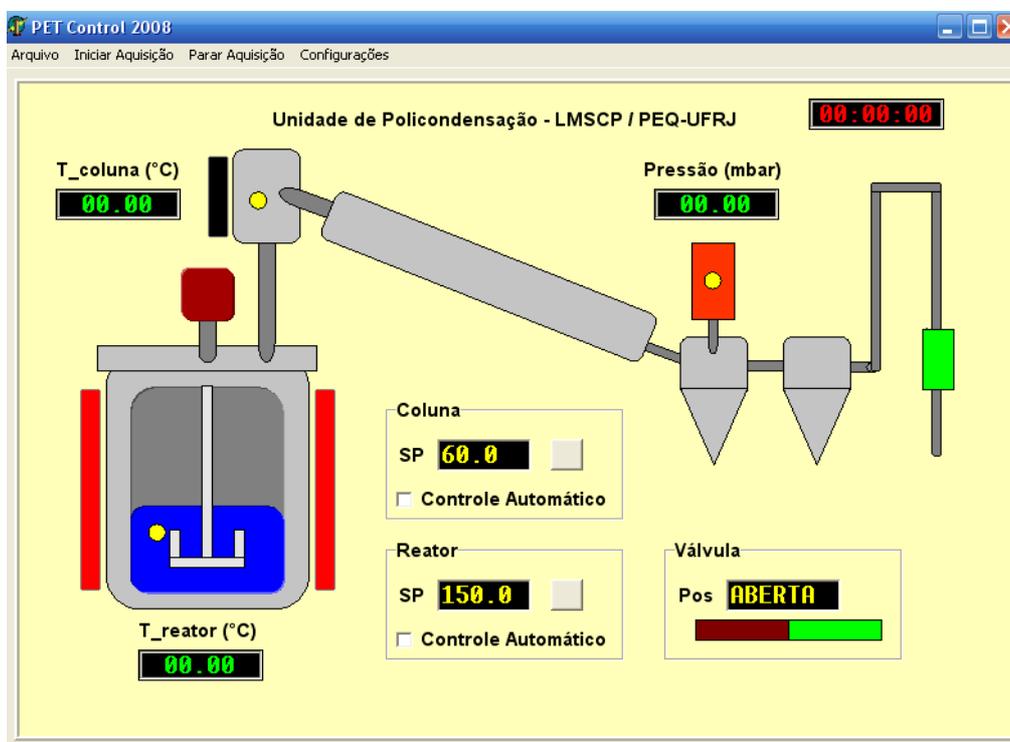
**Figura 3.2:** Vista frontal da unidade experimental.

Na tampa do reator existe um ponto para alimentação de nitrogênio, um poço para instalação de um termopar, que permite o acompanhamento do perfil de temperatura da reação, um orifício com tampa em rosca para a alimentação de reagentes e uma saída conectada a uma coluna de recheio, por onde são eliminados os subprodutos da reação na fase gasosa. A tampa do reator ainda possui uma abertura para introduzir a haste de agitação do tipo âncora, que é movida por um motor de rotação variável. O aquecimento do reator é feito por intermédio de uma resistência do tipo coleira posicionada na base do vaso de reação.

A coluna de separação tem a função de evitar que compostos oligoméricos de baixa massa molar fluam para o condensador, resultando em perdas de produtividade e causando problemas de entupimento das linhas de exaustão. A coluna de separação está conectada ao reator por intermédio de um tubo de  $\frac{1}{2}$ " e ao condensador por um tubo de  $\frac{1}{4}$ ". O recheio da coluna é constituído por pequenos segmentos de 0,5 cm de tubos de aço inoxidável de  $\frac{1}{4}$ ". No topo da coluna existe um poço para o posicionamento de um termopar e controle da temperatura de separação, realizado com auxílio de uma coleira de aquecimento que circunda a linha que conecta o reator à coluna.

O condensador está conectado à coluna de separação e ao primeiro vaso coletor de condensado, estando posicionado de forma inclinada entre esses dois equipamentos para tornar possível a exaustão do condensado líquido por gravidade. O condensador é constituído por um tubo espiralado circundado por uma camisa de resfriamento, por onde circula água a temperatura ambiente.

Os dois coletores de condensado possuem volume aproximado de 300 ml e permitem a amostragem dos subprodutos da reação através de uma válvula instalada no fundo dos vasos. No topo do primeiro coletor foi instalado um medidor analógico de vácuo, para monitoramento da pressão da reação. Uma válvula do tipo agulha e uma válvula solenóide foram instaladas na saída do segundo coletor para permitir o controle do vácuo. Na linha de exaustão de gases foram instalados um *trap*, para remoção de condensados voláteis, e uma bomba de vácuo da marca Edwards, modelo RV8. O *trap* é resfriado com nitrogênio líquido para evitar a passagem de condensado para a bomba.



**Figura 3.3:** Janela do programa de aquisição de dados da unidade experimental.

A unidade é ainda equipada com um sistema de aquisição de dados e controle que comunica o computador com a resistência elétrica e com os sensores de temperatura que permite o monitoramento e o controle dos perfis de temperatura do reator e da

coluna, como mostrado na Figura 3.3. O sistema de aquisição de dados foi desenvolvido em linguagem Borland Delphi 6 e instalado em um computador com memória de 1 GB e equipado com uma placa de aquisição de dados da marca ICPDAS, modelo PCI-1002H, fornecida pela SDC Engenharia e Sistemas.

### **3.2- Procedimentos de Reação**

As polimerizações foram realizadas em estado fundido na unidade laboratorial de policondensação descrita anteriormente em regime semi-batelada. Nas reações, parte do etilenoglicol (EG) usado na receita original do PET (OLIVEIRA, 2006) foi substituída pelo glicerol (GLY) e pelo 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM) (a substituição foi feita em porcentagem molar, com base na quantidade total de grupos hidroxila da receita do PET puro), sendo a razão molar entre esses reagentes a única variável manipulada durante as reações. Todas as demais condições reacionais foram mantidas constantes, de modo a evitar que a modificação de outros fatores experimentais pudesse promover mudanças estruturais na resina. Dessa forma, avaliam-se nesse trabalho apenas os efeitos causados pela inserção dos novos comônômeros nas propriedades finais da resina.

#### **3.2.1- Reagentes**

Os reagentes utilizados durante as reações foram o tereftalato de dimetila (DMT) fornecido pela Aldrich, e o etileno glicol (EG) e o glicerol (GLY) fornecidos pela VETEC. O 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM) foi fornecido pela Aldrich. O acetato de manganês, o ácido fosfórico e o glicolato de antimônio foram fornecidos pela Braskem. Todos os reagentes foram adquiridos como materiais de alta pureza (PA) e foram usados como recebidos, sem quaisquer purificações adicionais.

#### **3.2.2- Polimerização**

As reações de policondensação foram realizadas em duas etapas: a etapa de oligomerização e a etapa de policondensação em estado fundido, usando a rota de

transesterificação do DMT com EG. A Tabela 3.1 mostra resumidamente as condições operacionais aplicadas durante as reações.

**Tabela 3.1:** Sumário das condições experimentais aplicadas.

<i>Etapa</i>	<i>Oligomerização</i>	<i>Policondensação no Estado Fundido</i>
Temperatura (°C)	160 - 200	220 - 260
Pressão (mbar)	1000	900 - 10
Catalisador	Acetato de Manganês	Glicolato de Antimônio

Para cada experimento, o DMT era inicialmente pesado e fundido em estufa na temperatura de aproximadamente 160 °C. A mistura que continha EG e GLY ou GLYM era então pesada e dividida em duas partes. Cerca de 10% em peso da mistura inicial eram reservados para solubilizar o acetato de manganês em placa de agitação aquecida a aproximadamente 50 °C, enquanto os restantes 90% em peso da mistura eram aquecidos até 160 °C no reator sob agitação. O DMT fundido era então adicionado ao reator e o início da reação era considerado como o momento da adição da solução de catalisador. Durante toda a etapa de oligomerização era mantido um fluxo constante de nitrogênio no sistema, para garantir que a reação ocorresse sob atmosfera inerte e para facilitar a remoção do condensado. A temperatura do reator era elevada gradativamente, de acordo com o grau de avanço da reação, para evitar a evaporação dos reagentes e dos oligômeros de menor massa molar. O grau de avanço da reação era monitorado com auxílio das quantidades de condensado removidas dos vasos coletores. Ao longo de toda reação os subprodutos condensados eram recolhidos a cada intervalo de 15 minutos em frascos de vidro, para posterior análise de cromatografia gasosa e acompanhamento do andamento da reação. Considerava-se que a etapa de oligomerização estava terminada quando não se observava mais a remoção de quantidade significativa de condensado no primeiro vaso coletor (menor que 1 grama no intervalo de 15 minutos).

A etapa de policondensação era conduzida logo após a etapa de oligomerização. Para cada experimento, ácido fosfórico (solução a 10% w/w em EG) era adicionado ao meio reacional com o propósito de desativar o catalisador da oligomerização (acetato de manganês). Dessa forma, é possível evitar a ocorrência de reações secundárias que conferem um tom amarelado à resina (OLIVEIRA, 2006). Após, aproximadamente, 10

minutos, o glicolato de antimônio (catalisador da policondensação) era adicionado na forma de uma solução em EG (2 % w/w). Neste estágio, vácuo era aplicado com o objetivo de remover o EG, subproduto da reação, deslocando o equilíbrio no sentido do crescimento da cadeia polimérica. O nível de vácuo era variado gradativamente de 900 mbar, no início da reação, até o valor de 10 mbar ao final do estágio de policondensação. Dessa forma, evitava-se a remoção de oligômeros de menor massa molar que poderiam solidificar e obstruir partes da unidade que trabalham a temperaturas menores que a do reator. A temperatura variou entre 220 °C no início até 260 °C no fim da reação. Admitia-se que a etapa de policondensação em estado fundido estava terminada quando não se observava mais a remoção de quantidade significativa de condensado no primeiro vaso coletor (menor que 1 grama no intervalo de 15 minutos). Assim como no primeiro estágio, ao longo de todo o segundo estágio de reação os subprodutos condensados eram recolhidos a cada intervalo de 15 minutos em frascos de vidro, para posterior análise de cromatografia gasosa. A receita utilizada em cada reação está descrita no capítulo 4.

### **3.3- Técnicas de Caracterização**

Os materiais poliméricos obtidos em cada experimento foram caracterizados por diversas técnicas, com o objetivo de identificar os efeitos causados pelo uso dos comonômeros nas distribuições de massa molar, na composição e nas características térmicas e reológicas d produto final.

#### **3.3.1- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)**

Os polímeros produzidos foram analisados por FTIR com o objetivo de verificar a composição química das cadeias poliméricas e confirmar a incorporação dos comonômeros nos produtos finais. Nas análises, foi utilizado um espectrômetro com transformada de Fourier da marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 6700. As análises foram realizadas em condições ambientes, com a amostra em forma de pó, usando 128 varreduras e resolução 4 em modo de transmitância na faixa de número de onda de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ , par

### 3.3.2- Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

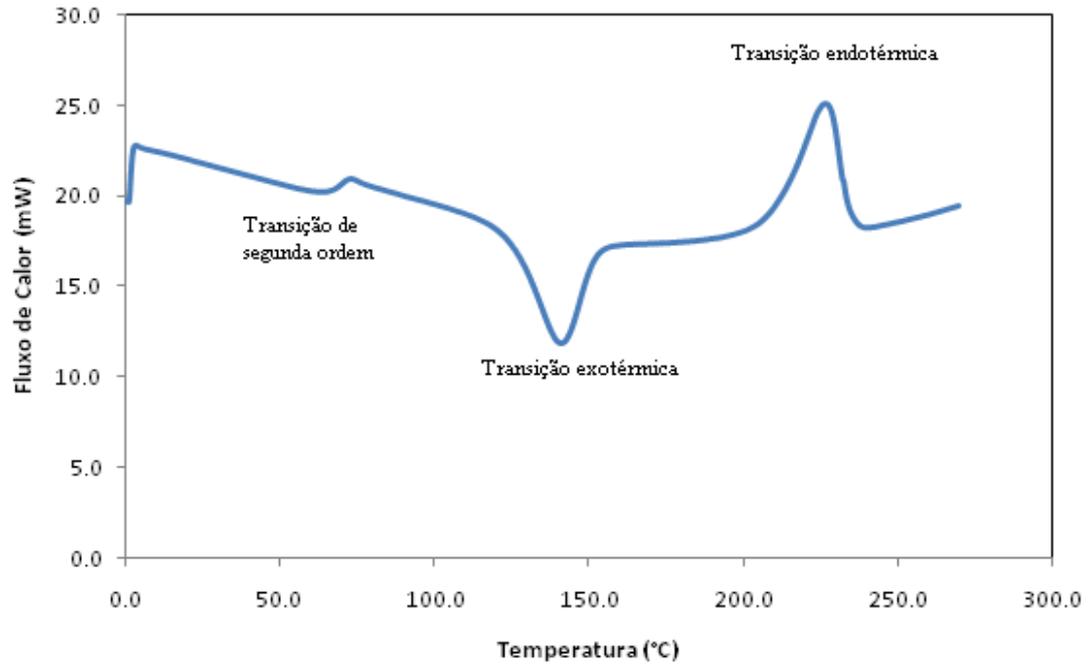
As análises de DSC foram realizadas com o objetivo de determinar as características térmicas e a cristalinidade dos polímeros produzidos. Quando uma substância sofre alguma transformação física ou química, ocorre liberação ou absorção de uma determinada quantidade de calor. A técnica de DSC mede, através de uma programação controlada de temperatura (aquecimento ou resfriamento), a energia envolvida na transformação analisada, tendo como referência um material termicamente inerte. Em uma curva de DSC típica, ilustrada na Figura 3.4, três tipos básicos de transformações podem ser usualmente detectados (MACHADO *et al.*, 2007): transformações endotérmicas (como a fusão), transformações exotérmicas (como a cristalização) e transições de segunda ordem (como a transição vítrea).

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC-7, mostrado na Figura 3.5. Para a realização das análises, as amostras foram pulverizadas e analisadas em cadinhos de alumínio fechados. Como referência, utilizou-se um cadinho de alumínio vazio. Os termogramas foram obtidos do segundo ciclo de aquecimento e resfriamento na faixa de temperatura de 0-270 °C, usando uma taxa de resfriamento e aquecimento constante de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. O primeiro ciclo de aquecimento teve como objetivo padronizar a história térmica das amostras.

O grau de cristalinidade ( $X_c$ ) de um polímero pode ser determinado por DSC como a razão entre a entalpia de cristalização do material e a entalpia de cristalização de uma amostra de PET 100% cristalino, como mostrado pela Equação 3.1 (LUCAS *et al.*, 2001):

$$X_c = (\Delta H_m / \Delta H_{m100}) \cdot 100 \quad (\text{Eq. 3.1})$$

onde  $\Delta H_m$  é o calor de cristalização da amostra analisada e  $\Delta H_{m100}$  é o calor de cristalização de uma amostra de PET 100% cristalino, igual a 137 J/g (OSSWALD *et al.*, 2006).



**Figura 3.4.** Curva típica de DSC de uma amostra de PET modificado que contém 5% de Glicerol.



**Figura 3.5** – Equipamento Perkin-Elmer, modelo DSC-7 utilizado para realizar as análises de Calorimetria Diferencial de Varredura.

### 3.3.3- Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas com o objetivo de estudar a degradação térmica dos materiais poliméricos obtidos, em função da temperatura. Para isso, mede-se a variação de massa de uma amostra em função do aumento contínuo da temperatura do meio a que a amostra está sujeita. A perda de massa está relacionada à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica (LUCAS *et al.*, 2001). Para conduzir as análises de TGA, foi utilizado um equipamento Perkin-Elmer, modelo TGA-7, mostrado na Figura 3.6. As amostras foram submetidas a valores crescentes de temperatura, na faixa de 50 °C até 900 °C, a uma taxa de aquecimento constante de 10 °C/min e sob atmosfera inerte de nitrogênio.



**Figura 3.6** - Equipamento Perkin-Elmer utilizado para realizar as análises de TGA.

### 3.3.4- Viscosimetria

As análises viscosimétricas dos polímeros produzidos foram realizadas com o objetivo de determinar a viscosidade intrínseca ( $\eta_{int}$ ) desses materiais. A determinação de  $\eta_{int}$  foi feita com auxílio da equação de Billmeyer (Eq. 3.2), que estabelece uma

relação entre a viscosidade intrínseca e a viscosidade relativa ( $\eta_R$ ) (Eq. 3.3), para condições fixas de concentração da solução e temperatura da análise.

$$\eta_{\text{int}} = \frac{0,25[\eta_R - 1 + 3\ln(\eta_R)]}{c} \quad (\text{Eq. 3.2})$$

$$\eta_R = \frac{t}{t_0} \quad (\text{Eq. 3.3})$$

onde  $t$  (s) é o tempo de escoamento de uma solução polimérica com concentração  $c$  ( $\text{g.dL}^{-1}$ ) em um tubo capilar em condições padronizadas de análise e  $t_0$  é o tempo de escoamento do solvente puro no mesmo tubo capilar e nas mesmas condições.

O procedimento adotado para realização das análises de viscosidade intrínseca foi desenvolvido por EVAGELISTA (2007).  $\eta_R$  foi determinada como o quociente entre os tempos de escoamento da solução polimérica com concentração conhecida ( $0,5 \text{ g.dL}^{-1}$ ) e do solvente puro, em um viscosímetro micro Ubbelohde Schott colocado em um banho termostático E-200, ilustrado na Figura 3.7, a  $30^\circ\text{C}$ . Para isso, foram preparados 10 ml de cada solução analisada, utilizando como solvente o Hexafluor-2-isopropanol (HFIP), fornecido pela Apollo Scientific e pureza de 99%. As soluções foram mantidas por aproximadamente 60 minutos no banho termostático, para garantir a solubilização completa do polímero. Após o tempo de solubilização, 8 ml da solução foram transferidos para o viscosímetro e ali mantidos por 10 minutos, para que o sistema atingisse a temperatura do banho. Os outros 2 ml foram utilizados previamente para lavar e ambientar o viscosímetro. A seguir, a solução foi sugada por uma bomba até a marca superior do viscosímetro e foi medido o tempo que o solvente puro e as soluções levavam para escoar da marca superior até a marca inferior do tubo capilar.



**Figura 3.7** - Banho termostático E-200, utilizado para realização das análises de  $\eta_{int}$ .

**Tabela 3.2:** Condições de operação aplicadas na CG para determinação da composição do condensado coletado.

<b>Descrição da condição de operação</b>	<b>Valor</b>
Temperatura do Injetor	200 °C
Temperatura do detector	220 °C
Temperatura do Forno	310 °C
Split	15
Gás auxiliar	N <sub>2</sub>
Fluxo da Coluna	1 ml/min
Fluxo do auxiliar	29 ml/min
Gás de Queima	H <sub>2</sub>
Gás Comburente	Ar sintético
Fluxo do Gás de Queima	40 ml/min
Fluxo do Gás Comburente	280 ml/min
Temperatura Inicial	70°C
Temperatura Final	180°C

### 3.3.6- Espalhamento de Raios-X (DR-X)

A técnica de DR-X analisa o espalhamento coerente da radiação de Raios-X por estruturas organizadas, permitindo realizar estudos morfológicos e determinar a estrutura cristalina dos materiais (BAUMHARDT NETO, 2007). A determinação da cristalinidade é possível através da relação entre as áreas dos picos cristalinos e a área

total do difratograma, como mostrado na Equação 3.4. Para realizar a decomposição dos difratogramas, foi utilizado o programa Fityk 0.8.7. As análises foram feitas utilizando o polímero na forma de pó em um equipamento da marca Rigaku, modelo Miniflex, com anodo de Cu. O ângulo de difração foi variado de 2° a 80°, mudando 0,05° a cada segundo.

$$X_c(\%) = \frac{\text{Área} \cdot \text{dos} \cdot \text{picos} \cdot \text{cristalinos}}{\text{Área} \cdot \text{total} \cdot \text{do} \cdot \text{difratograma}} \quad (\text{Eq. 3.4})$$

### 3.3.7- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

As análises de GPC foram realizadas com o objetivo de se obter a distribuição de massa molar das diversas resinas produzidas.

Foi utilizado para isto um cromatógrafo de permeação em gel da marca Viscotek, modelo: VE 2001 GPC SOLVENT/SAMPLE MODULE, equipada com duas colunas: GPC HFIP-803 e GPC HFIP-804, da marca Shodex Pak, fornecidas pela empresa Flowscience, e um detector refratométrico Viscotek, modelo: VE 3580.

No preparo das amostras para análise, pesou-se aproximadamente 2 mg de amostra do polímero em um tudo de ensaio que foram dissolvidos em 2 mL de HFIP. Para garantir a uma boa solubilização, a amostra foi deixada por um dia solubilizando. Antes da injeção no cromatógrafo foi feito uma microfiltração da amostra para evitar que partículas sólidas fossem injetadas no equipamento. A calibração do equipamento foi feita com padrões de poli(estireno), com massas molares na faixa de 2340 – 1,86×10<sup>6</sup> Da.

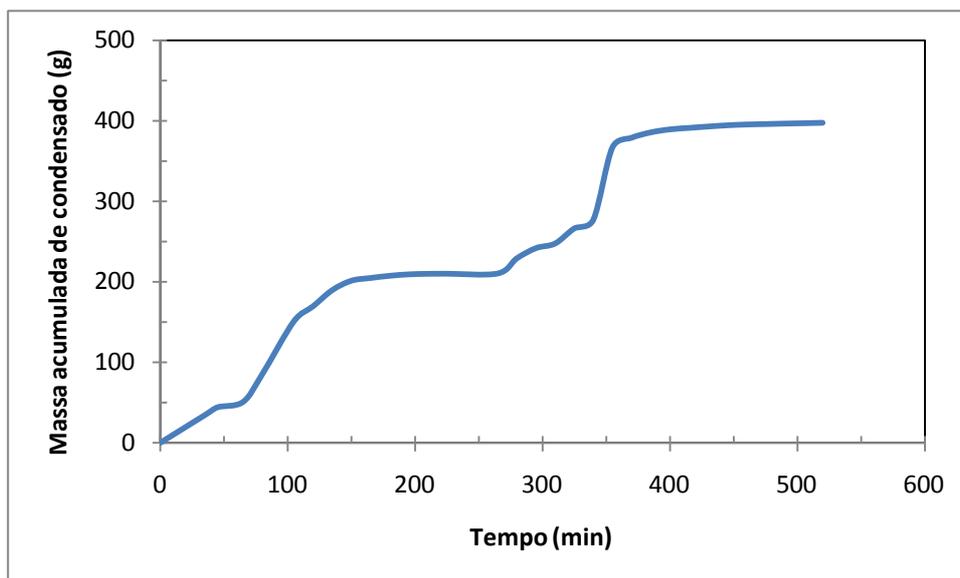
# CAPÍTULO 4

## Resultados e Discussão

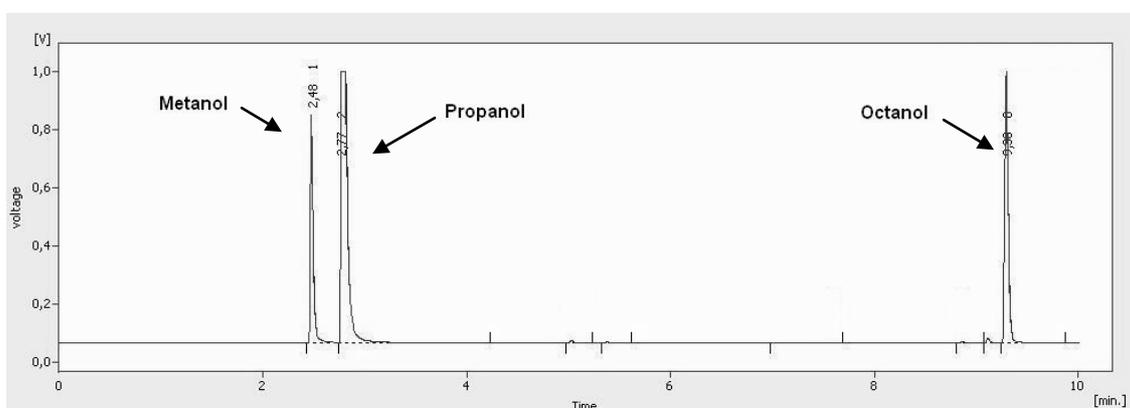
### 4.1 – Reação Padrão de Produção do PET

O objetivo fundamental dessa seção é apresentar o conjunto de resultados obtidos para uma reação de produção de PET homopolímero e as respectivas caracterizações do produto final, usados posteriormente como referências de comparação no trabalho. A reação analisada teve duração de 10 horas, como mostrado na Figura 4.1, que relaciona a massa coletada de condensados com o tempo de reação. A primeira etapa da reação teve a duração de aproximadamente 3 horas e 50 minutos e o restante da reação teve a duração de aproximadamente 4 horas e 30 minutos. Na primeira etapa foram coletados no total 209,85 g de condensado, enquanto que na segunda etapa foram coletados 187,32 g de condensados. De acordo com as análises cromatográficas, na primeira etapa da reação o principal condensado da reação é o metanol, enquanto na segunda etapa o principal condensado é o etileno glicol, como mostrado pelas cromatogramas das Figuras 4.2 e 4.3, respectivamente. Esses resultados estão de acordo com as reações de transesterificação do DMT com EG na primeira etapa e de policondensação do BEHT na segunda etapa. Como foram adicionados 700 g de DMT e 446 g de EG nessa reação, a massa de metanol coletada na primeira etapa corresponde a 91% da quantidade estequiométrica de metanol esperada, enquanto a massa de EG coletada na segunda etapa da reação corresponde a 84% da quantidade estequiométrica de EG esperada.

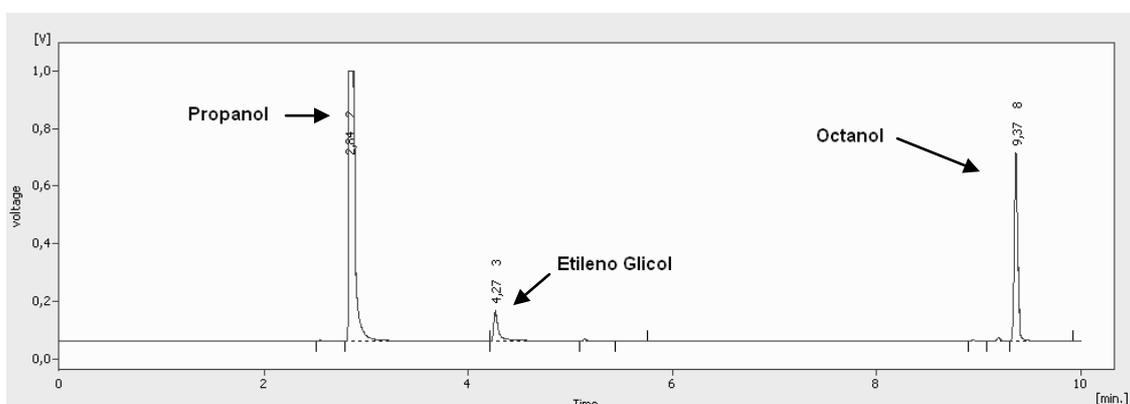
As curvas de DSC do produto obtido ao final da segunda etapa de reação (Figura 4.4) mostram que a fusão do PET puro acontece por volta de 245,1 °C e que a cristalização durante o resfriamento ocorre ao redor de 205,4 °C. Esses dados estão em perfeito acordo com os dados disponíveis na literatura (YIN *et al.*, 2007; ROSU *et al.*, 1999).



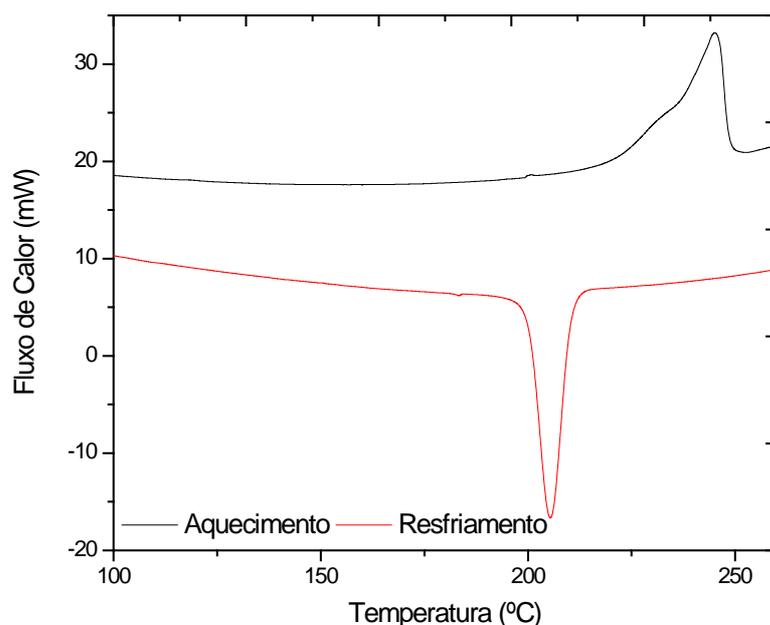
**Figura 4.1** – Massa acumulada de condensado em função do tempo na reação de produção do PET homopolímero (PET0).



**Figura 4.2** – Cromatograma da amostra de condensado coletada no início da etapa de oligomerização (PET0).



**Figura 4.3** – Cromatograma da amostra de condensado coletada ao fim da etapa de policondensação (PET0).

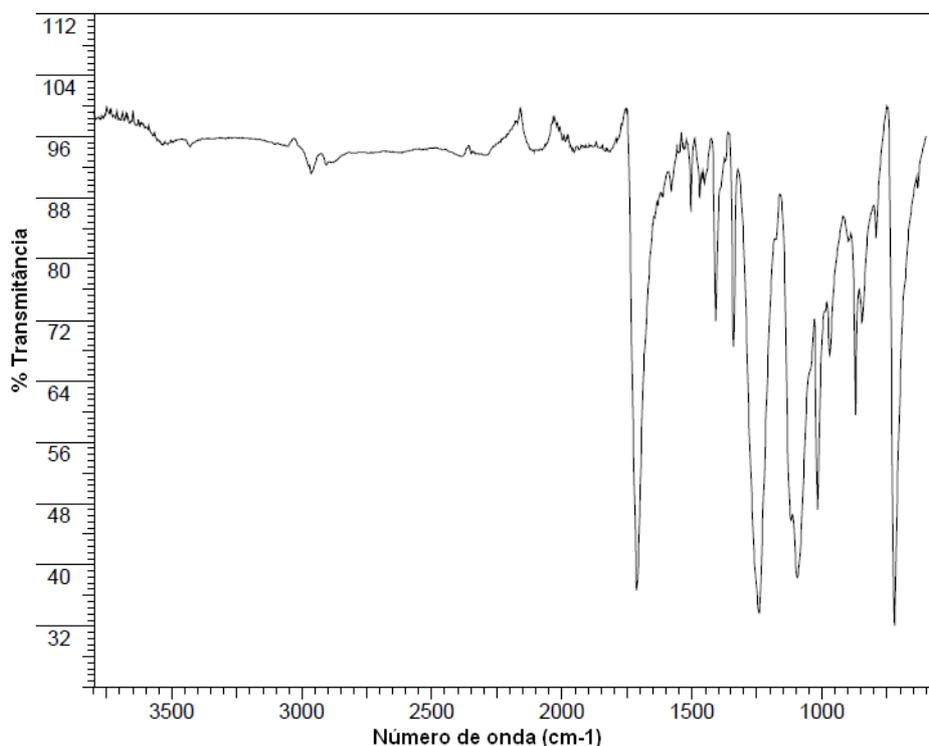


**Figura 4.4** – Curvas de DSC referentes ao segundo aquecimento e ao segundo resfriamento de amostra de PET homopolímero (PET0).

O espectro de infravermelho apresentado na Figura 4.5 mostra a existência de diversas estruturas funcionais típicas presentes na cadeia do PET. Destacam-se as bandas situadas em 1740 e 730  $\text{cm}^{-1}$ , que representam a vibração de deformação do grupo éster (-COO-), e as bandas situadas em 2872 e 2951  $\text{cm}^{-1}$ , que representam a vibração de deformação simétrica e assimétrica do grupo  $\text{CH}_2$  do etileno. A presença do anel benzênico no polímero pode ser identificada pela vibração de deformação do grupo (=C-H) observado a 3049  $\text{cm}^{-1}$  e do grupo (C=C) a 1503 e 15598  $\text{cm}^{-1}$  (NASEF, 2002).

A Figura 4.6 mostra a curva de TGA característica do PET homopolímero, sendo possível observar a perda de massa do polímero quando o mesmo é exposto a valores crescentes de temperatura. A perda de massa ocorre devido à eliminação de produtos voláteis originados do processo de degradação térmica. O gráfico mostra que o processo de degradação se inicia suavemente a partir de 200 °C, tornando-se mais acentuado ao redor de 430 °C. Esses resultados estão de acordo com estudos de degradação térmica do PET apresentados na literatura (SAMPERE *et al.*, 2003).

Segundo esses estudos, a degradação térmica se inicia com a formação de oligômeros cíclicos, que por volta de 400°C se decompõe gerando acetaldeídos e oligômeros.

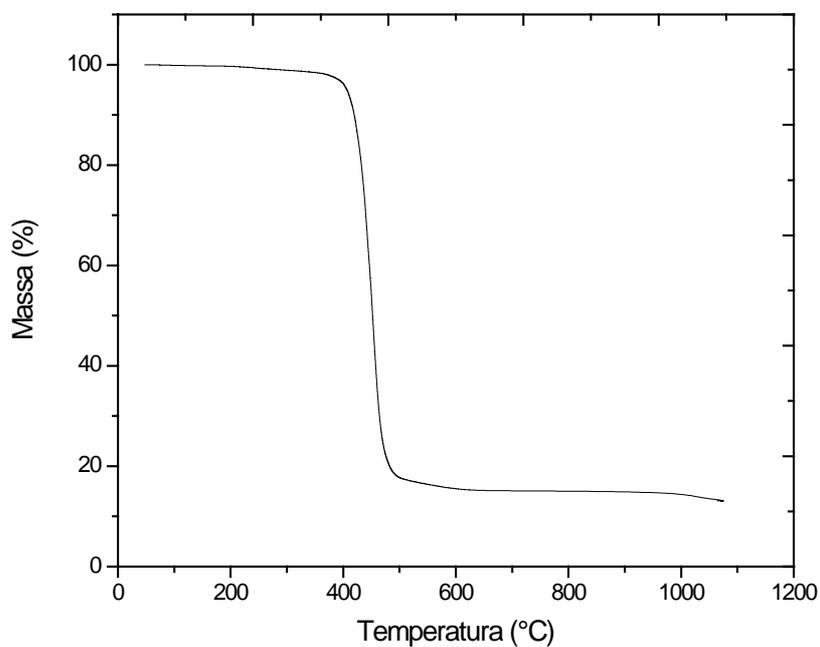


**Figura 4.5** – Espectro de infravermelho do PET homopolímero (PET0).

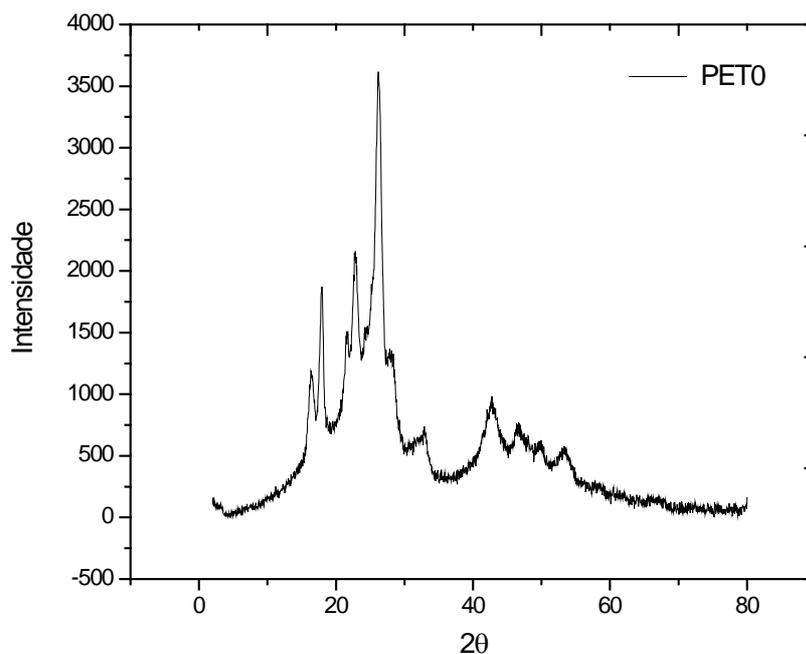
No difratograma da Figura 4.7 é mostrada a intensidade da radiação de raios-X como função do ângulo de difração  $2\theta$ . A Figura 4.7 mostra uma curva típica de um polímero semicristalino, onde os picos caracterizam a existência de regiões cristalinas e a banda larga existente abaixo deles está relacionada à fração de polímero amorfo. De acordo com o difratograma da Figura 4.7, a cristalinidade do PET homopolímero é igual a 34, 51%. Os dados obtidos estão de acordo com informações existentes na literatura (OLIVEIRA, 2006).

As análises viscosimétricas mostraram que a viscosidade intrínseca do PET homopolímero, nas condições experimentais adotadas, é igual a 0,29 dL/g. Este valor é típico de uma resina de baixa massa molar, como mostrado por OLIVEIRA (2006). Esse resultado já poderia ser esperado, uma vez que não foi conduzida a polimerização em estado sólido no presente trabalho. A Figura 4.8 mostra o cromatograma de GPC obtido para a resina final, que confirma a baixa massa molar do produto obtido, o cromatograma é referente a uma  $M_n$  de  $15 \times 10^3$  Da. Deve ser enfatizado que a baixa

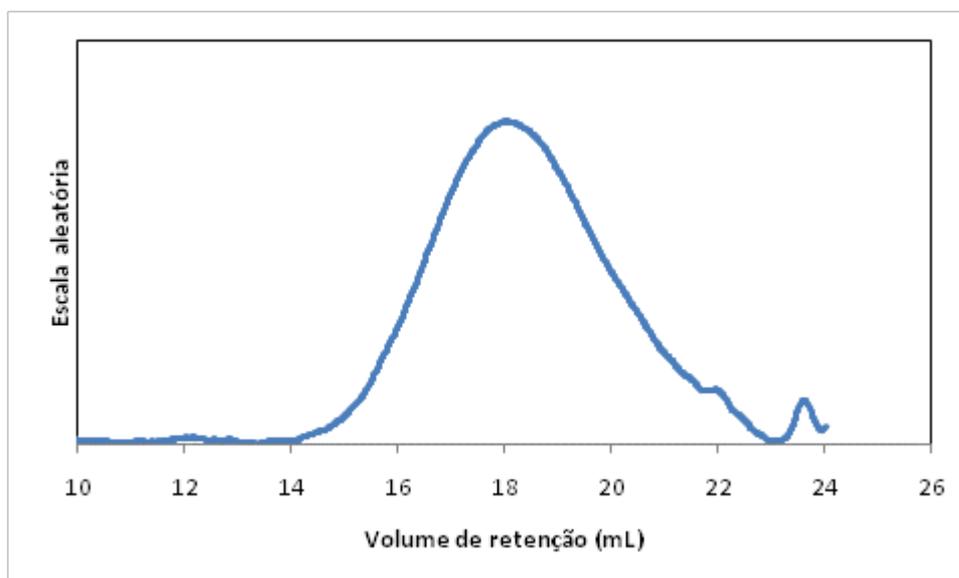
massa molar do material aqui produzido não caracteriza necessariamente um mal resultado, uma vez que ela pode ser aumentada com a polimerização em estado sólido e porque o principal objetivo perseguido é a comparação com os materiais produzidos quando parte do EG é substituído por glicerol e GLYM.



**Figura 4.6** – Curva termogravimétrica do PET homopolímero (PET0).



**Figura- 4.7** – Difratograma de raios-X do PET homopolímero (PET0).

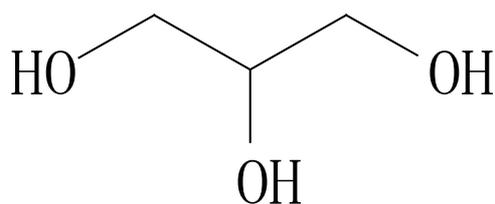


**Figura- 4.8** – Análise de GPC do PET homopolímero (PET0).

#### **4.2 – Efeito do Glicerol nas Propriedades do PET**

Nesta seção são apresentados os resultados referentes aos polímeros produzidos quando parte do EG é substituída por quantidades crescentes de glicerol. O glicerol (Figura 4.9) possui funcionalidade três, sendo capaz de inserir ramificações na cadeia principal do polímero. Essa mudança na arquitetura é capaz de modificar várias propriedades importantes do material obtido. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na Tabela 4.1. É importante enfatizar que a razão molar de hidroxilas foi mantida constante em todas as reações, de maneira que os resultados não foram influenciados pelo desbalanceamento da concentração relativa de grupos funcionais no meio reacional. As resinas foram denominadas pela sigla PET e um número que representa a porcentagem molar de EG que foi substituído pelo comonômero.

Comparando-se os espectros de infravermelho das resinas PET0, PET1, PET5 e PET15, observa-se a presença de praticamente as mesmas bandas de absorção, como mostrado na Figura 4.10.



**Figura 4.9** – Estrutura molecular do glicerol.

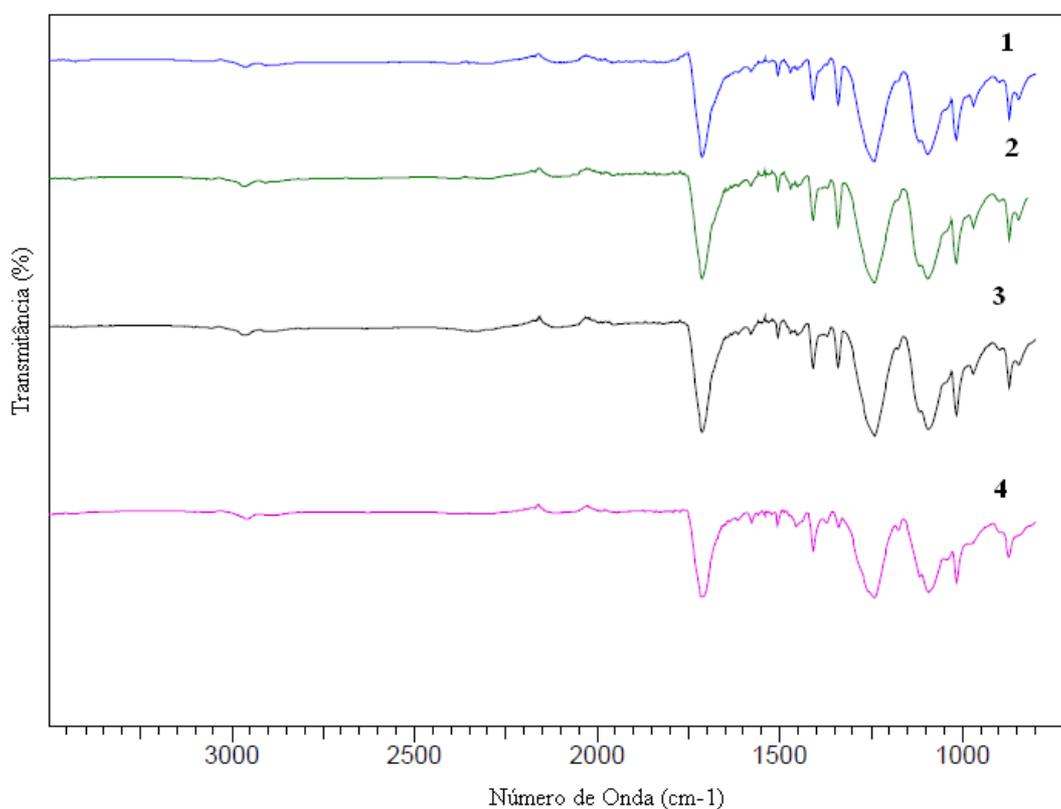
**Tabela 4.1** - Receitas utilizadas para estudar o efeito do glicerol sobre as propriedades finais das resinas à base de PET.

<b>Reação</b>	<b>DMT (g)</b>	<b>EG (g)</b>	<b>Glicerol (g)</b>	<b>Acetato de Manganês (g)</b>	<b>Solução de Ácido Fosfórico (g)</b>	<b>Solução de Glicolato de Antimônio (g)</b>
<b>PET0</b>	700	446,88	0	0,4	5,7	9,1
<b>PET1</b>	700	442,42	4,41	0,4	5,7	9,1
<b>PET5</b>	700	424,54	22,09	0,4	5,7	9,1
<b>PET15</b>	700	379,85	66,29	0,4	5,7	9,1

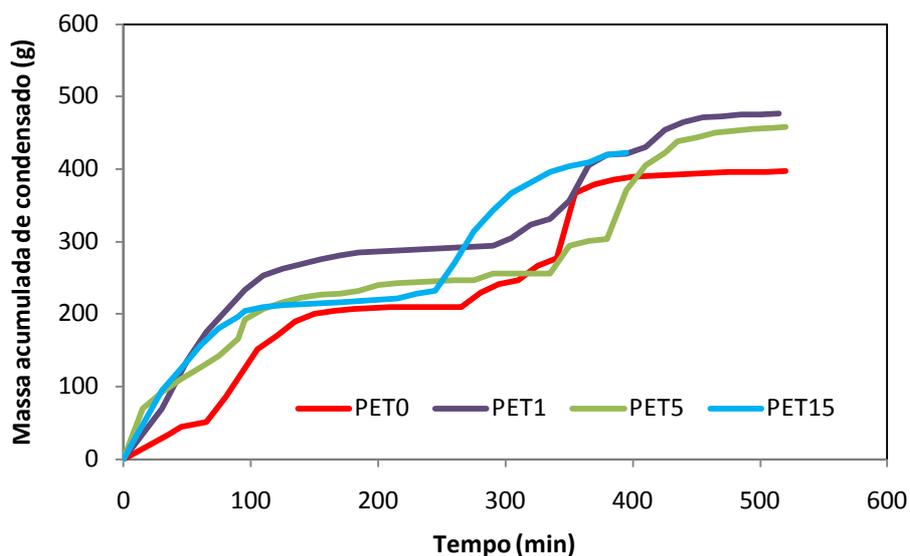
A Figura 4.11 mostra a evolução da massa de condensado ao longo de cada um dos experimentos descritos na Tabela 4.1. As curvas podem ser interpretadas em termos de três etapas distintas de reação. A primeira etapa corresponde à oligomerização, que se inicia com a alimentação de catalisador e se estende até o final do primeiro patamar, quando não ocorre mais a formação de condensado em taxas apreciáveis (menos de 1g de condensado em 15 min). A segunda etapa corresponde a uma zona de transição entre o fim da primeira etapa e o início da terceira etapa. A terceira etapa corresponde à etapa de policondensação, que se inicia novamente com a formação de condensado e se estende até o fim do experimento.

Na Figura 4.11 é possível observar que a adição de 1% de glicerol no meio reacional já é suficiente para provocar mudanças pronunciadas na dinâmica da reação. Os ensaios conduzidos na presença de glicerol alcançaram o final da primeira etapa sempre mais rapidamente que o ensaio realizado com a finalidade de produzir o PET homopolímero. Além disso, em todos os casos, os ensaios realizados na presença de glicerol resultaram em maior grau de avanço (produziram maior quantidade de condensado). Esse resultado não pode ser considerado óbvio, uma vez que a hidroxila

intermediária do glicerol, por estar ligada a um carbono secundário, sofre maior impedimento estérico, o que poderia limitar a reatividade desse grupamento hidroxila para a transesterificação. No entanto, é possível que o aumento da velocidade de reação possa ser explicado pela maior concentração local de grupos ésteres resultante da esterificação das muitas hidroxilas existentes no glicerol. Nesse caso, a presença de glicerol no meio reacional promove um efeito acelerador bastante benéfico à produção das resinas poliméricas. Na Figura 4.11 a reação de produção do PET15 foi interrompida antes da interrupção do fluxo de condensado por causa do aumento expressivo da viscosidade do meio, como observado através do aumento significativo da carga elétrica do agitador, ocasionado provavelmente pelo aumento da massa molar, como consequência das reações de reticulação, resultando em um material infusível e insolúvel. A produção de material infusível também limita a quantidade máxima de glicerol que pode ser incorporada durante a etapa de polimerização em fase fundida.



**Figura 4.10** – Espectros de FTIR das amostras PET0 (1), PET1(2), PET5(3), PET15(4).

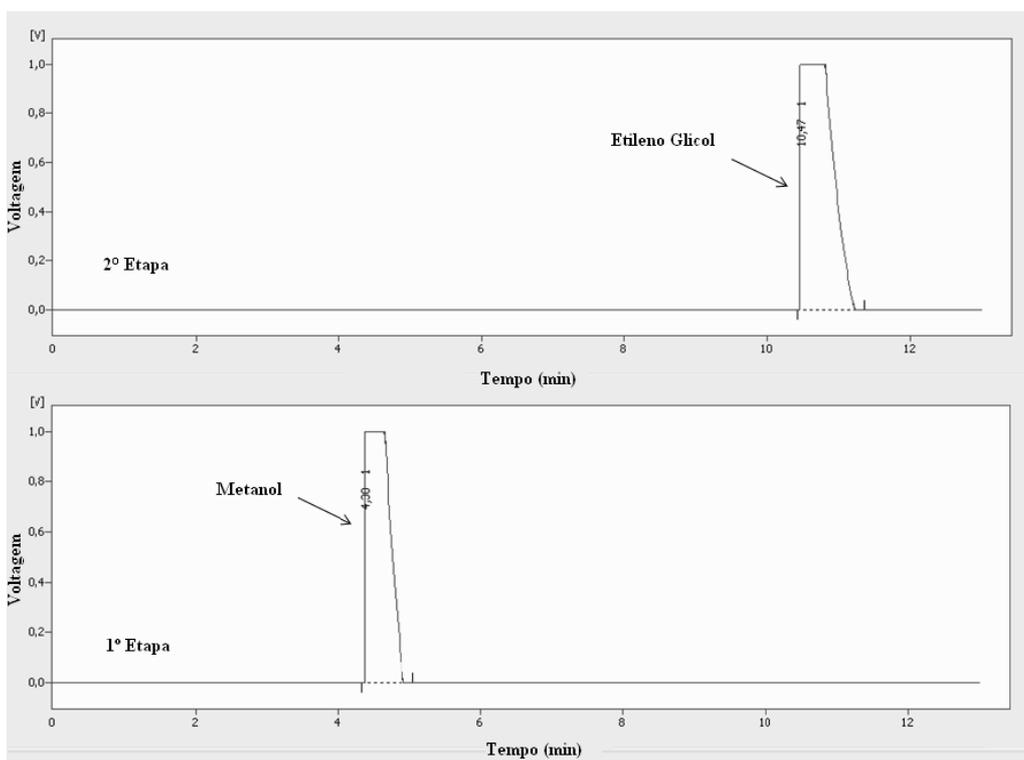


**Figura 4.11** - Massa acumulada de condensado em função do tempo, referente às reações de produção do PET0, PET1, PET5 e PET15.

Após o final da primeira etapa de reação, o catalisador de acetato de manganês era neutralizado e o catalisador de glicolato de antimônio era adicionado. As condições de temperatura e pressão eram também ajustadas no sistema de controle da unidade, como discutido no Capítulo 3. É importante salientar, no entanto, que o tempo necessário para elevar a temperatura da reação do valor ajustado para o final da primeira etapa até o valor ajustado para o início da terceira etapa variava, em função da dinâmica particular da operação de retirada de amostras e de ajuste da pressão de cada ensaio. Por essa razão, o intervalo de tempo entre a neutralização do catalisador da primeira etapa e a adição do catalisador da segunda etapa variava, provocando flutuação do tempo de transição entre as duas fases nos diferentes experimentos. Por esse motivo, foi admitido que a terceira etapa se iniciava no momento em que também se iniciava a formação significativa de condensado; dessa forma, a comparação entre as etapas de policondensação dos diferentes experimentos parece ser mais significativa.

De acordo com as análises cromatográficas realizadas com os condensados das etapas de oligomerização e policondensação das reações conduzidas com glicerol, durante a etapa de oligomerização é formado apenas o metanol como co-produto da reação e durante a etapa de policondensação é formado apenas o etilenoglicol como co-produto, assim como acontece na reação de produção de PET homopolímero. Os

cromatogramas referentes aos condensados da primeira e segunda etapa de reação de produção do PET5, são mostrados na Figura 4.12.

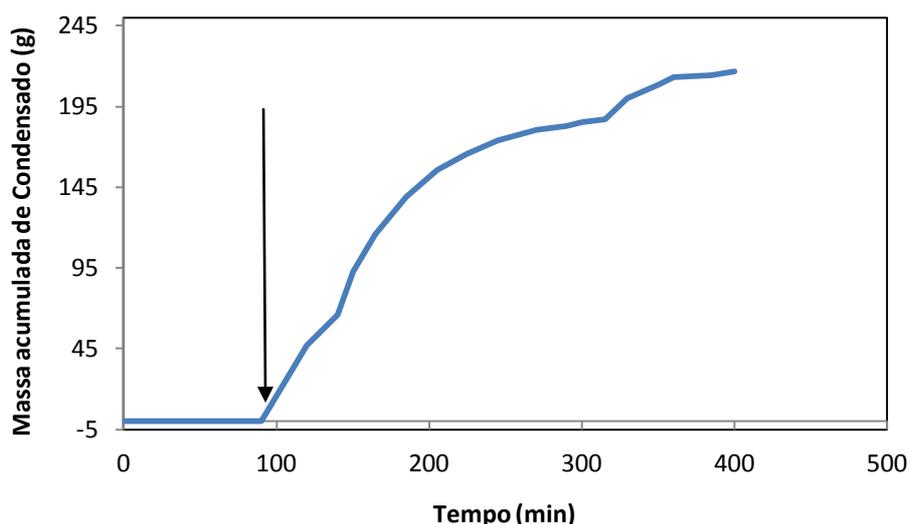


**Figura 4.12** - Cromatogramas das amostras de condensado coletados durante a primeira e segunda etapa de produção do PET5.

Para caracterizar a relevância do uso do catalisador de acetato de manganês na etapa de oligomerização, foi feito um ensaio sem a adição do catalisador. O ensaio foi realizado nas mesmas condições de preparação do PET5, como descrito na Tabela 4.1, porém sem adicionar o catalisador. O resultado mostrou que o glicerol não exerce atividade catalítica no sistema, já que não se observou a evolução de condensado na ausência do catalisador, como mostrado na Figura 4.13. Apenas após a adição do catalisador, depois de 90 minutos de iniciado o ensaio, observou-se o início da coleta de metanol. Portanto, o aumento das velocidades de reação na presença de glicerol não parece ser devido a qualquer atividade catalítica dessa substância, mas a questões relacionadas à cinética de reação e à reatividade dos grupamentos hidroxila do glicerol.

Análises de DSC dos produtos finais obtidos mostraram que a incorporação do comonômero na cadeia polimérica provocou mudanças significativas nas temperaturas características das transições térmicas. A Tabela 4.2 mostra as temperaturas

características de fusão, temperaturas características de cristalização e as entalpias de fusão das diferentes amostras. Observa-se na Tabela 4.2 que todas as propriedades térmicas diminuem continuamente com o aumento da concentração de glicerol. Essas mudanças ocorrem porque a existência de ramificações resulta em impedimento espacial que dificulta a aproximação entre as cadeias, tornando a cristalização menos provável e reduzindo a importância das forças de atração intermoleculares, que mantêm as cadeias poliméricas unidas e dificultam a fusão do material. Como o teor de ramificações aumenta com o conteúdo de glicerol, os efeitos são mais pronunciados quando as concentrações de glicerol são maiores.



**Figura 4.13** - Massa acumulada de condensado em função do tempo no teste de atividade catalítica do glicerol. A seta indica o momento de adição de catalisador.

**Tabela 4.2** - Propriedades térmicas das amostras modificadas com glicerol, obtidas através de análises de DSC.

<i>Amostras</i>	<i>Características térmicas</i>		
	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub>(°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J / g)</b>
<b>PET0</b>	245,07	205,40	57,39
<b>PET1</b>	245,13	209,03	54,15
<b>PET5</b>	226,73	170,03	37,32
<b>PET15</b>	*	*	*

\*O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e cristalização.

Do ponto de vista prático a diminuição da temperatura de fusão pode constituir uma grande vantagem operacional, pois é possível processar a resina polimérica a temperaturas menores, resultando em economia energética. Além disso, o uso de condições mais brandas de temperatura minimiza os processos de degradação, contribuindo com a melhoria da qualidade do produto final.

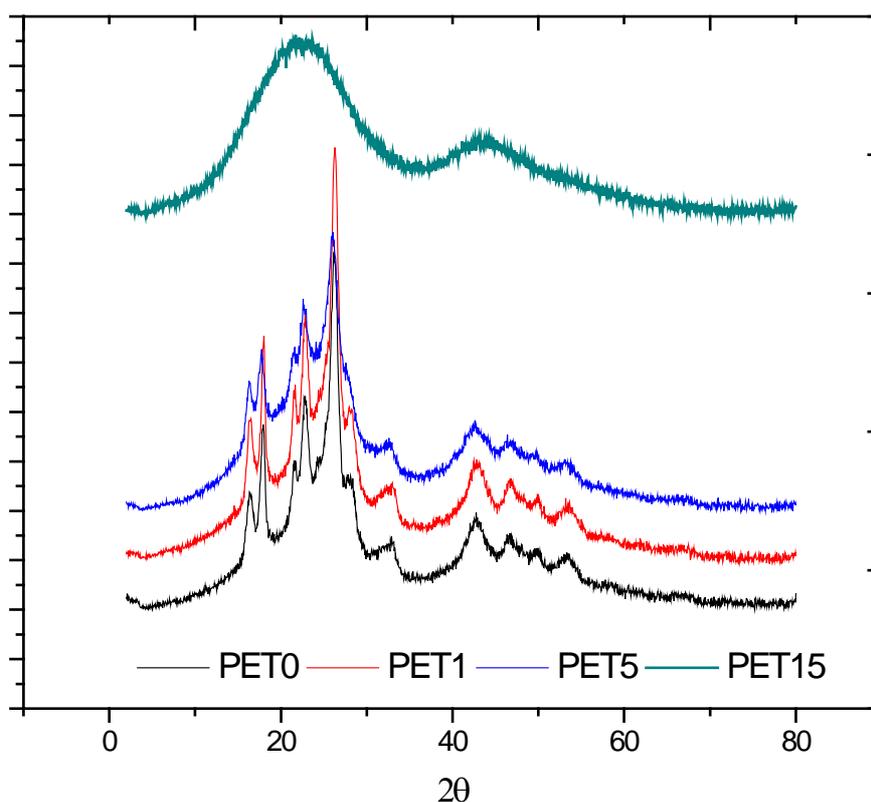
As cadeias poliméricas lineares, como as do PET homopolímero, possuem maior facilidade de empacotamento e de formação de regiões cristalinas, quando comparadas às cadeias poliméricas ramificadas. As ramificações diminuem a regularidade da molécula e podem limitar ou até impedir totalmente a formação desses cristais (O dian, 2004). O efeito das ramificações sobre a cristalinidade ( $X_c$ ) do PET produzido pode ser visto na Tabela 4.3, como avaliado por DSC e DRX. A Tabela 4.3 mostra que a cristalinidade diminui com o aumento da concentração de glicerol no meio, como já poderia ser esperado. Do ponto de vista prático, a maior dificuldade de cristalização do polímero na presença de glicerol pode ser interessante para aplicações que exijam grande transparência do produto final.

A Figura 4.14 mostra os difratogramas de DRX das diferentes amostras obtidas. As curvas referentes às amostras PET0, PET1 e PET5 são curvas típicas de polímeros semicristalinos, apresentando picos relacionados às regiões cristalinas e halos largos relacionados às regiões amorfas. Não se observam diferenças significativas nas posições dos picos, o que indica que não ocorrem mudanças significativas na estrutura dos cristais do polímero quando se usa o glicerol na reação. O difratograma da amostra de PET15 não apresenta quaisquer picos referentes às áreas cristalinas, apresentando apenas o halo largo característico de um material amorfo. A formação de uma estrutura amorfa no caso do PET15 pode ser compreendida em termos do processo de reticulação, que impede a movimentação das cadeias para a formação de regiões cristalinas organizadas.

**Tabela 4.3** – Cristalinidade dos produtos modificados com glicerol, avaliadas por DSC e DRX.

Amostra	Xc (%) - DSC	Xc(%) - DRX
PET0	41,89	34,51
PET1	39,53	35,09
PET5	27,24	26,77
PET15	0	0

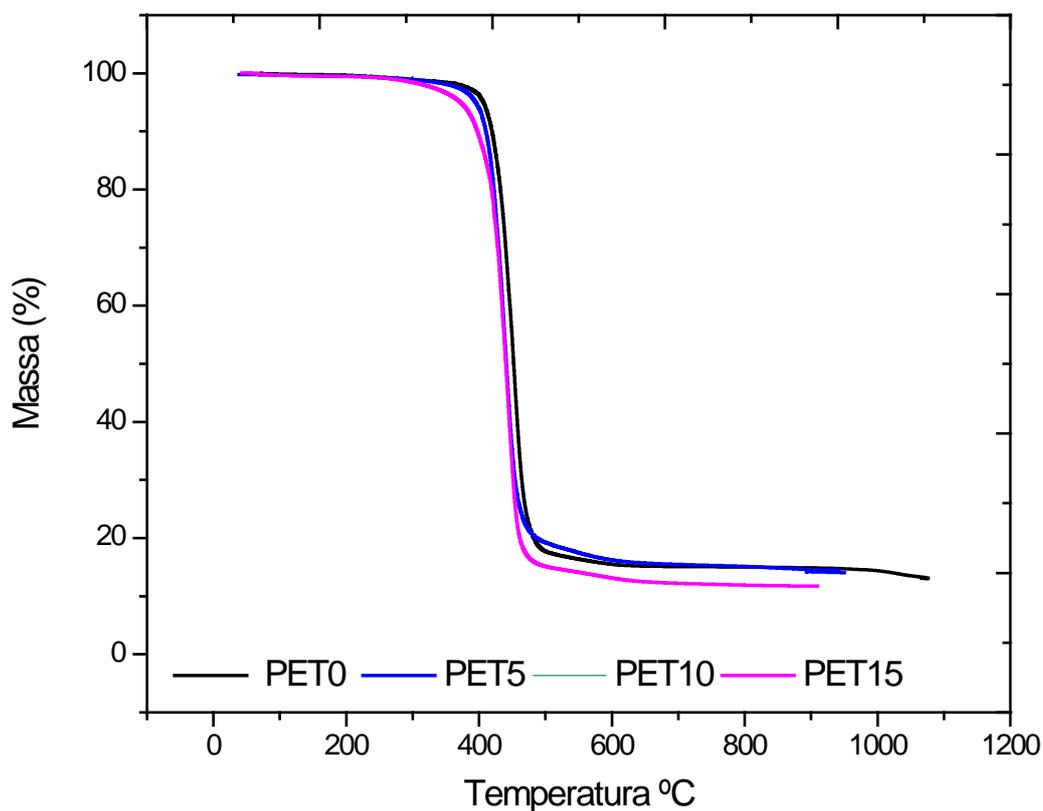
(\*) Não foi possível pulverizar adequadamente o polímero para a realização da análise.



**Figura 4.14** – Difratogramas de DRX de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

A Figura 4.15 mostra que o aumento da porcentagem de glicerol no produto final afeta negativamente a estabilidade térmica do material, quando se comparam os espectros de TGA de amostras de PET0, PET5 e PET15. Isso acontece porque a presença de ramificações contribui para aumento da desordem estrutural do polímero, o que leva à diminuição da estabilidade (KORSHAK e VINOGRADOVA, 1968). Além

disso, o glicerol aumenta a parte alifática da cadeia, que é menos estável termicamente que os segmentos aromáticos (KORSHAK e VINOGRADOVA, 1968).



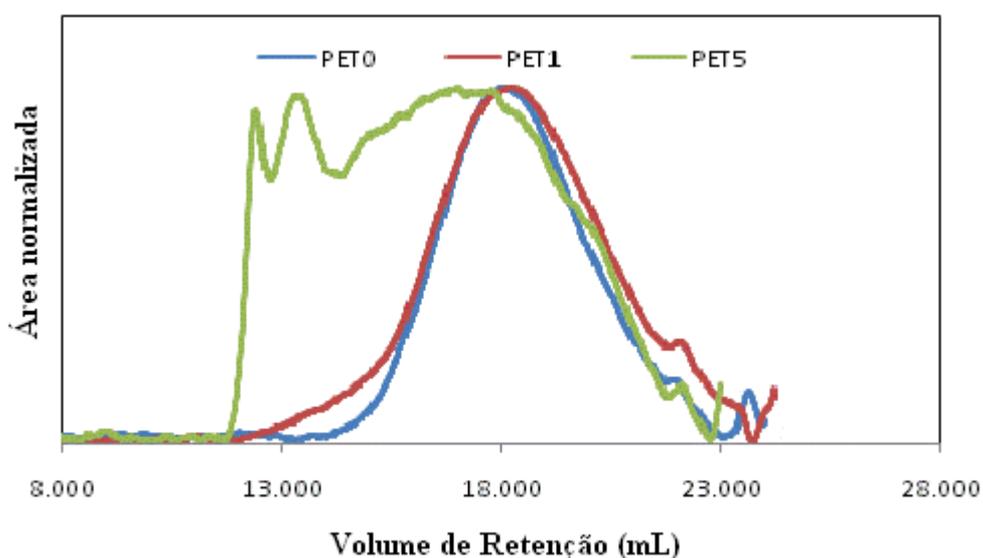
**Figura 4.15** – Análises de TGA de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

As viscosidades de polímeros ramificados no estado fundido e em solução são usualmente menores que as viscosidades de polímeros lineares com massa molar equivalente e na mesma concentração mássica (HUDSON *et al.*, 2000). As análises realizadas com os materiais obtidos nesse trabalho mostram que os polímeros modificados com glicerol podem possuir viscosidade intrínseca bastante superior ao valor da viscosidade intrínseca do PET homopolímero, como mostrado na Tabela 4.4. Esse é um forte indicativo de que o uso do comonômero promove aumento na massa molar das resinas através da inserção das ramificações. É importante observar que o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais (YIN *et al.*, 2007; BIKIARIS *et al.*, 2003).

**Tabela 4.4** – Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com glicerol.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dL/g)
PET0	0,29
PET1	0,24
PET5	0,49
PET15	Não dissolveu

A Figura 4.16 mostra os cromatogramas de permeação em gel (GPC) das amostras produzidas, que comprovam as análises feitas com base nos resultados de viscosidade intrínseca. A incorporação do glicerol gera o alargamento da distribuição de massas molares que tendem a se deslocar para regiões de faixas molares mais altas.



**Figura 4.16** - Cromatogramas de GPC das amostras PET0, PET1 e PET5.

Foi ainda realizado um estudo para determinar a influência do momento da adição do glicerol no sistema reacional. O estudo consistiu em realizar um experimento em que o glicerol foi adicionado no meio reacional ao fim da etapa de oligomerização (quando não havia mais formação significativa de condensado) na concentração de 5% mol/mol. O material obtido foi denominado de PET5\*. Os dados de caracterização do material obtido nesse experimento foram comparados com os dados respectivos do

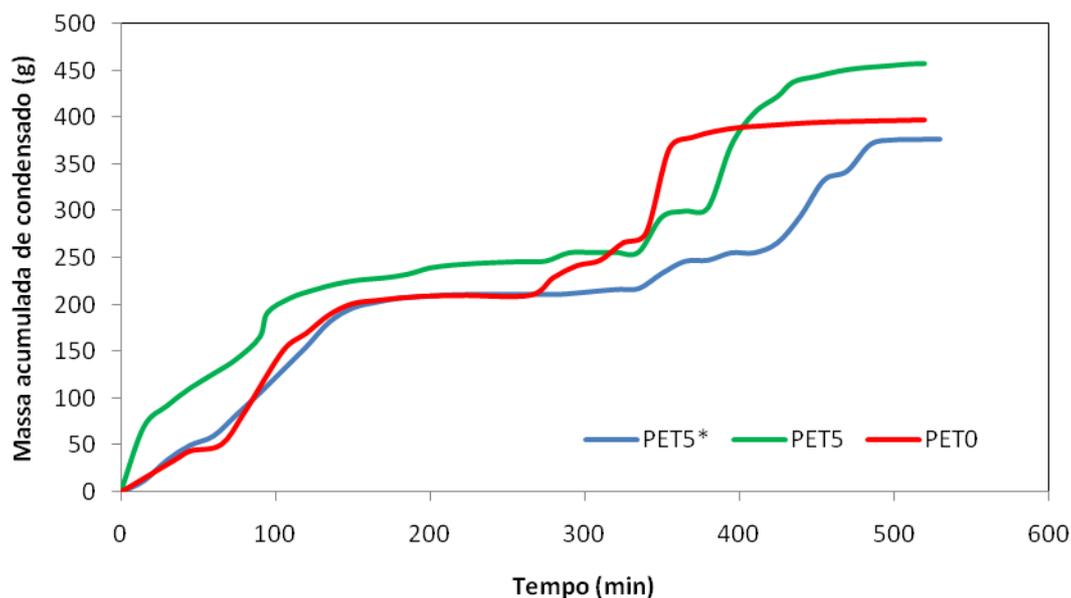
ensaio PET5, em que o glicerol foi adicionado no meio desde o início da reação. É importante enfatizar que esse procedimento permite controlar melhor as propriedades finais do material obtido e evita a formação de gel infusível durante a etapa de oligomerização.

As propriedades térmicas e cristalinidades da Tabela 4.5 mostram que o PET5\* possui maior facilidade para cristalizar que o PET5. Isso pode ser atribuído ao fato de o PET5\* possuir segmentos lineares maiores, uma vez que nesse experimento os oligômeros foram formados antes da adição do glicerol. No caso do PET5, o glicerol foi adicionado ao meio desde o início da reação, sendo distribuído de forma mais aleatória ao longo da cadeia, contribuindo mais acentuadamente para a formação de irregularidades e ramificações ao longo da macromolécula.

**Tabela 4.5** – Propriedades térmicas e cristalinidade das resinas PET5 e PET5\*.

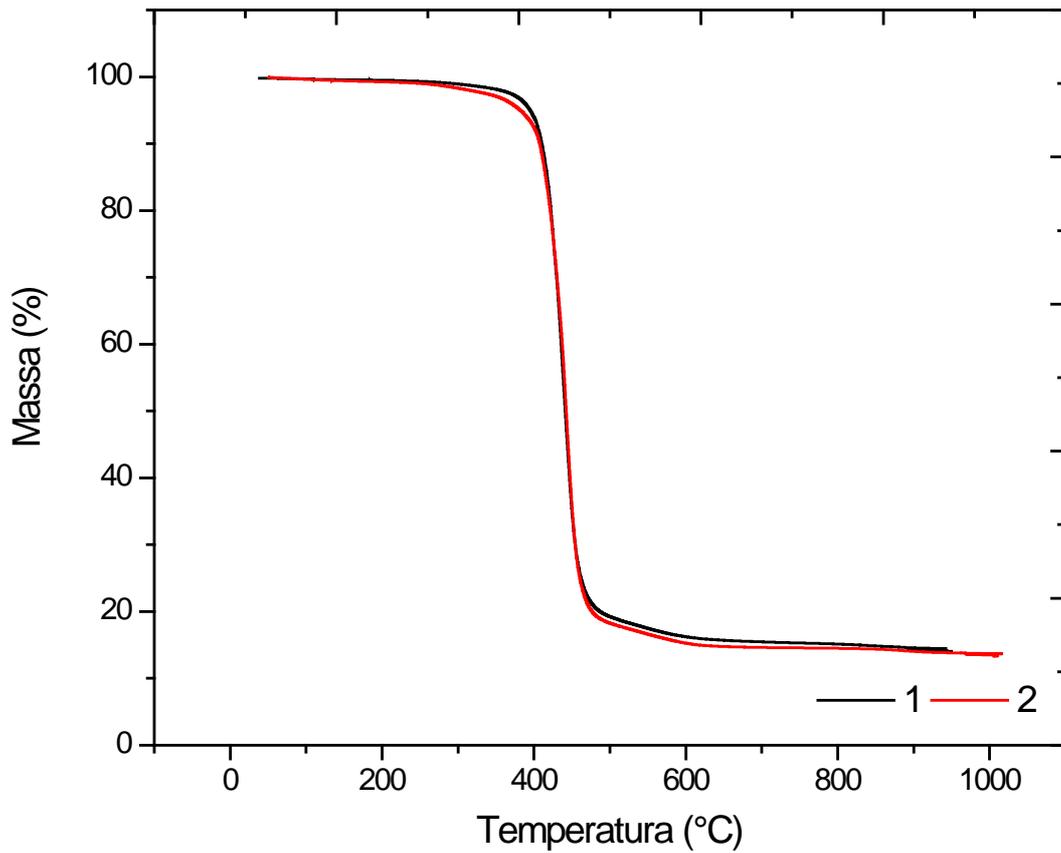
Amostra	T <sub>m</sub> (°C)	T <sub>c</sub> (°C)	$\Delta H_m$ (J / g)	X <sub>c</sub> (%) - DSC
PET5	226,73	170,03	37,32	27,24
PET5*	226,03	179,47	48,18	35,17

A Figura 4.17 mostra as massas acumuladas de condensado ao longo do tempo para os ensaios PET5, PET5\* e PET0. Como já poderia ser esperado, o experimento referente ao PET5 teve a duração da primeira etapa menor que a do experimento PET5\*, que teve a duração equivalente ao experimento de produção do PET0. Como já explicado, esse efeito é devido à presença de glicerol na fase de oligomerização do ensaio PET5. Já na etapa de policondensação, o ensaio PET5\* teve duração superior ao tempo de duração do experimento do PET0, que pode ser devido o fato do glicerol ter sido adicionado ao meio reacional quando o meio já estava bem viscoso, o que dificulta a homogeneização do glicerol, e inserção menos freqüente das moléculas de glicerol na cadeia polimérica. Como explicado, a presença de grupamentos ésteres próximos pode levar ao aumento das velocidades de reação na etapa de policondensação.

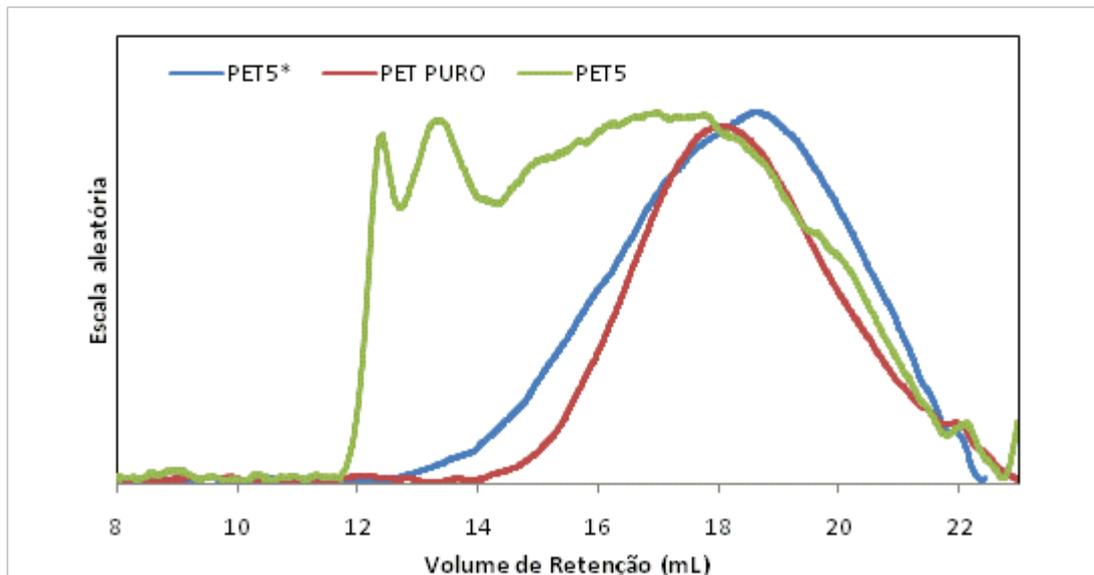


**Figura 4.17** - Massa acumulada de condensado em função do tempo, referente às reações de produção do PET0, PET5 e PET5\*.

Em relação à estabilidade térmica do polímero, foi observada uma mudança sutil quando se compararam as curvas de TGA das duas amostras, mostradas na Figura 4.18. A amostra PET5\* iniciou o seu processo de degradação térmica em temperaturas um pouco menores que as observadas para a amostra PET5, provavelmente porque as ramificações na amostra PET5\* são mais longas e menos estáveis do que as ramificações mais curtas esperadas nas amostras de PET5. Como já citado antes, quando comparamos polímeros ramificados e lineares de mesma massa molar, o polímero ramificado deve apresentar viscosidade inferior ao linear. Isso é claramente observado na comparação dos valores de viscosidade intrínseca e massa molar do PET5\* com os do PET0, como mostrado pelos cromatogramas de GPC da Figura 4.19 as duas resinas apresentam distribuição de massa molar semelhante, porém o PET5\* apresenta valor de viscosidade intrínseca bem menor, como mostrado na tabela 4.6. Já o PET5 apesar de ser ramificado, apresenta moléculas em faixas bem maiores de massa molar, o que justifica o seu valor bem maior de viscosidade.



**Figura 4.18** - Análises de TGA das amostras PET5(1), PET5\*(2).



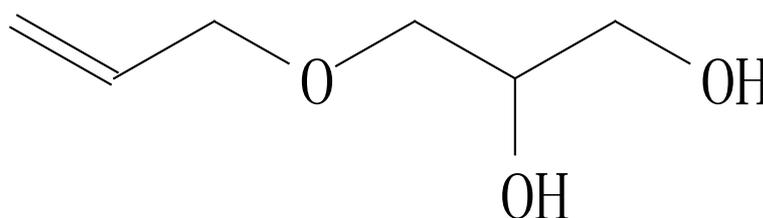
**Figura 4.19** - Cromatogramas de GPC das amostras PET0, PET5 e PET5\*.

**Tabela 4.6** – Viscosidade das resinas PET0, PET5 e PET5\*.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
PET0	0,29
PET5	0,49
PET5*	0,17

### **4.3 – Efeito do 3-Oxialil-1,2-propanodiol nas Propriedades do PET**

A obtenção de materiais muito reticulados, mesmo quando se utilizam concentrações não muito altas de glicerol, pode constituir o grande obstáculo para o uso de grandes quantidades desse comonômero na produção de polímeros. Do ponto de vista prático, resinas termoplásticas encontram um número bem maior de aplicações que as resinas termorrígidas reticuladas. Uma das maneiras de compensar esse efeito durante a produção do PET modificado é reduzir a conversão dos grupos hidroxila durante as etapas de oligomerização e policondensação, deixando o aumento da massa molar para a etapa de processamento a altas temperaturas, caracterizando assim uma operação de processamento reativo (KORSHAK e VINOGRADOVA, 1968). Uma outra alternativa de viabilizar o uso de quantidades maiores de glicerol na fabricação de polímeros é fazer uso de moléculas derivadas do glicerol, mas com menor funcionalidade, como discutido nos capítulos anteriores. Por essa razão, utiliza-se nessa seção do trabalho um derivado do glicerol disponível comercialmente chamado de 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM), que possui apenas duas hidroxilas, como mostrado na Figura 4.20.



**Figura 4.20** – Estrutura molecular do 3-oxialil-1,2-propanodiol (GLYM).

De forma similar à utilizada na seção anterior, os polímeros foram produzidos com base na receita de produção do PET da Tabela 4.1, substituindo-se parte do EG por GLYM, mantendo-se o conteúdo molar de grupamentos hidroxila constante. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na Tabela 4.7. Os ensaios e respectivos materiais finais obtidos foram nomeados pela sigla PETM, seguida de um número que identifica a porcentagem molar de etilenoglicol que foi substituído pelo comonômero.

**Tabela 4.7** - Receitas utilizadas para estudar o efeito do GLYM sobre as propriedades finais das resinas à base de PET.

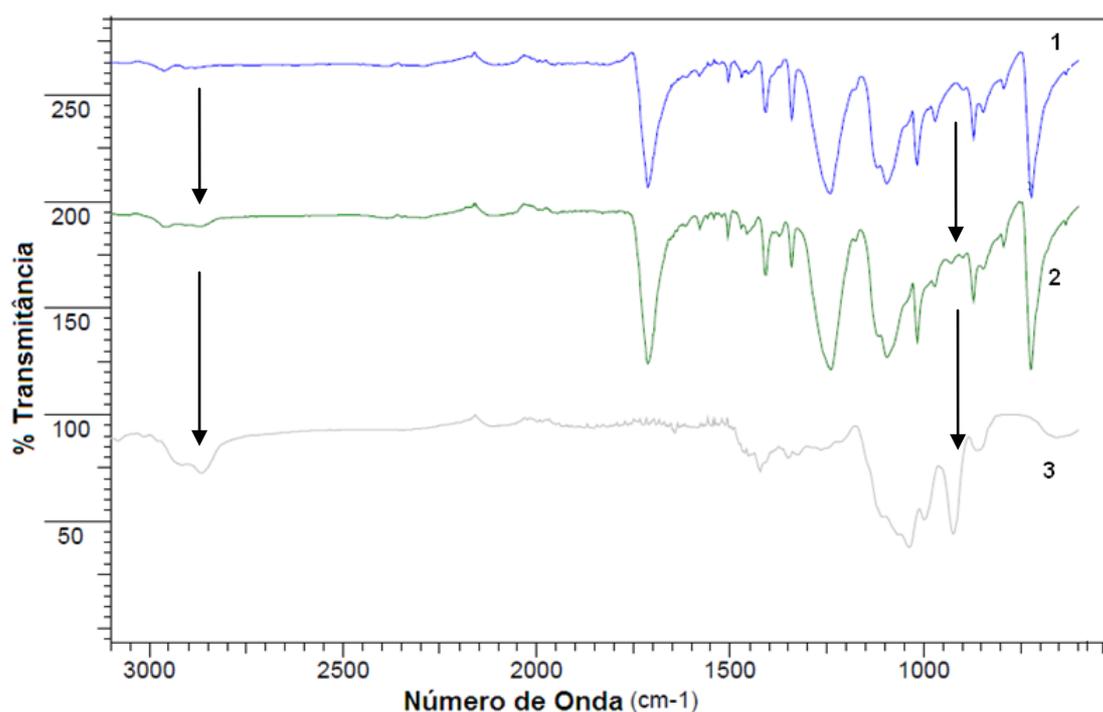
Reação	DMT (g)	EG (g)	GLYM (g)	Acetato de Manganês (g)	Solução de Ácido Fosfórico (g)	Solução de Glicolato de Antimônio (g)
<b>PET0</b>	700	446,88	0	0,4	5,7	9,1
<b>PETM1</b>	700	442,42	9,51	0,4	5,7	9,1
<b>PETM 5</b>	700	424,54	47,5	0,4	5,7	9,1
<b>PETM10</b>	700	402,20	95,14	0,4	5,7	9,1
<b>PETM15</b>	700	379,85	142,54	0,4	5,7	9,1
<b>PETM25</b>	700	335,16	237,59	0,4	5,7	9,1

É importante observar que o GLYM não é capaz de promover a formação de reticulações na cadeia polimérica, como acontece com o glicerol, por causa da funcionalidade 2. Contudo, GLYM insere ramificações laterais associadas ao grupamento oxialílico, resultante da esterificação parcial com ácido acrílico. Portanto, embora os materiais produzidos na presença de GLYM continuem apresentando estrutura linear, a existência do grupamento lateral oxialílico perturba o empacotamento e a cristalização das cadeias de PET.

A incorporação do GLYM no material final pode ser comprovada através da análise da Figura 4.21, que mostra os espectros de FTIR referentes às amostras PET0, PETM15 e GLYM puro. Comparando-se esses três espectros, observa-se no espectro referente à amostra de PETM15 o surgimento de bandas referentes à ligação C=C no número de onda ao redor de  $923\text{ cm}^{-1}$  e referente à ligação C—O—C na região entre  $2880\text{-}2835\text{ cm}^{-1}$ . Essas bandas não são características do PET puro e estão presentes na estrutura do comonômero utilizado.

A Figura 4.22 mostra as massas acumuladas de condensado ao longo do tempo para ensaios realizados na presença de GLYM. Pode-se observar que a inserção do novo

comonômero não modifica de forma significativa o grau de avanço e a velocidade da reação. Isso se deve provavelmente ao fato de que, ao contrário do glicerol, o GLYM possui o mesmo número de hidroxilas do EG, não modificando a concentração local de hidroxilas na molécula em crescimento. O fato de não haver mudanças negativas na velocidade da reação é de grande importância prática, pois mostra que o possível uso do GLYM no sistema reacional em processos industriais não prejudicaria o processo, do ponto de vista cinético. Como discutido na seção anterior, esse resultado não deve ser considerado óbvio por causa do impedimento estérico causado pelo grupamento lateral oxialílico.



**Figura 4.21** – Espectros de FTIR das amostras PET0 (1), PETM25(2), GLYM (3).

As características térmicas das amostras produzidas na presença do GLYM são mostradas na Tabela 4.8. Observa-se que ocorrem mudanças apreciáveis da temperatura característica de fusão, temperatura característica de cristalização e entalpia de fusão com o aumento do teor de comonômero, como já poderia ser esperado. O aumento da concentração do comonômero e do conseqüente aumento do teor de grupamentos laterais faz com que as cadeias tenham maior dificuldade de empacotamento, provocando redução da importância das forças de interação intermoleculares, das temperaturas de transição térmica e da entalpia de fusão. Como mostrado na Figura

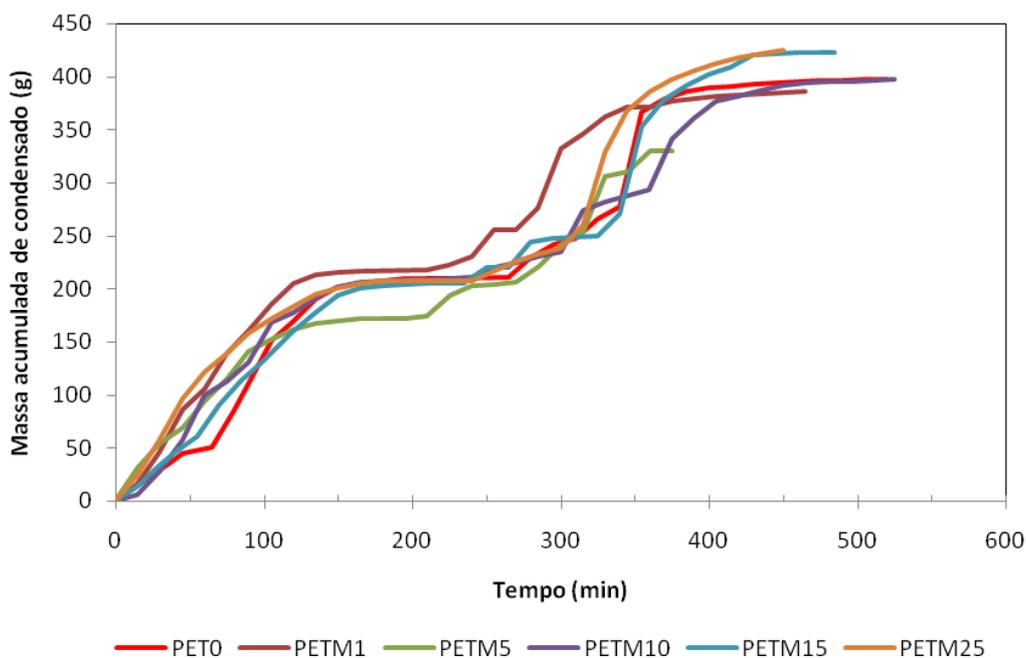
4.23, essas variações estão bem correlacionadas com a variação na concentração do GLYM.

O efeito da incorporação de GLYM sobre a estabilidade térmica da resina é mostrado na Figura 4.24. Observa-se que o aumento da porcentagem do comonômero afeta negativamente a estabilidade térmica do material, pois o processo de degradação mais acentuada se desloca para temperaturas menores. Como já explicado, os grupamentos laterais causam desordenamento estrutural das cadeias e inserem segmentos alifáticos, menos estáveis termicamente que os segmentos aromáticos (KORSHAK e VINOGRADOVA, 1968). Contudo, como pode ser observado, o efeito sobre a estabilidade térmica é pouco pronunciado.

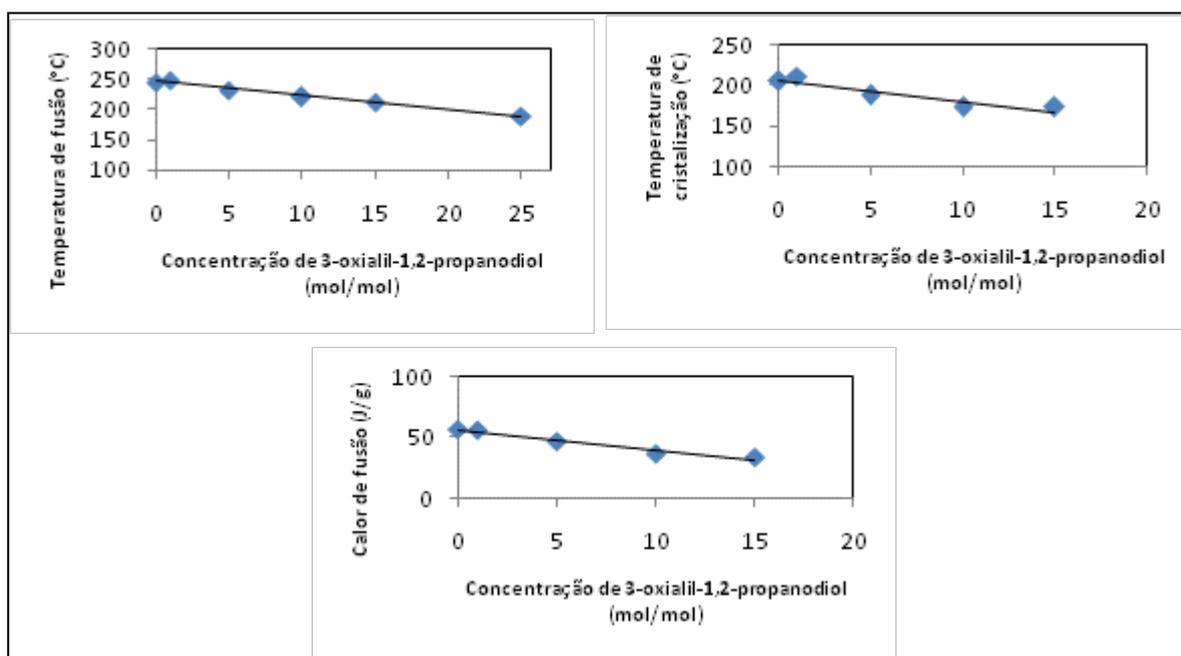
**Tabela 4.8** - Propriedades térmicas das amostras modificadas com GLYM, obtidas através de análises de DSC.

<i>Amostras</i>	<i>Características térmicas</i>		
	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub>(°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J / g)</b>
<b>PET0</b>	245,07	205,40	57,39
<b>PETM1</b>	248,73	211,50	56,71
<b>PETM5</b>	232,17	187,93	47,06
<b>PETM10</b>	219,67	173,13	36,62
<b>PETM15</b>	211,87	173,03	33,61
<b>PETM25</b>	188,9	*	*

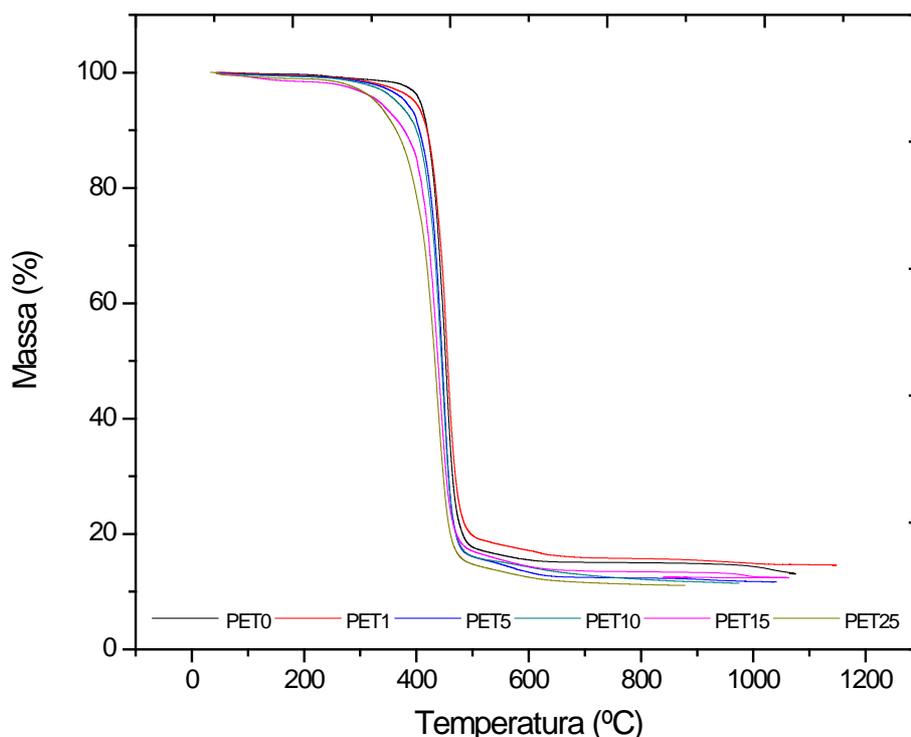
(\*) O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e/ou cristalização.



**Figura 4.22** - Massa acumulada de condensado em função do tempo, referente às reações de produção do PET0, PETM1, PETM5, PETM10, PETM15 e PETM25.



**Figura 4.23** –  $T_m$ (°C),  $T_c$ (°C) e  $\Delta H_m$ (J/g) dos produtos finais em função da concentração do GLYM.



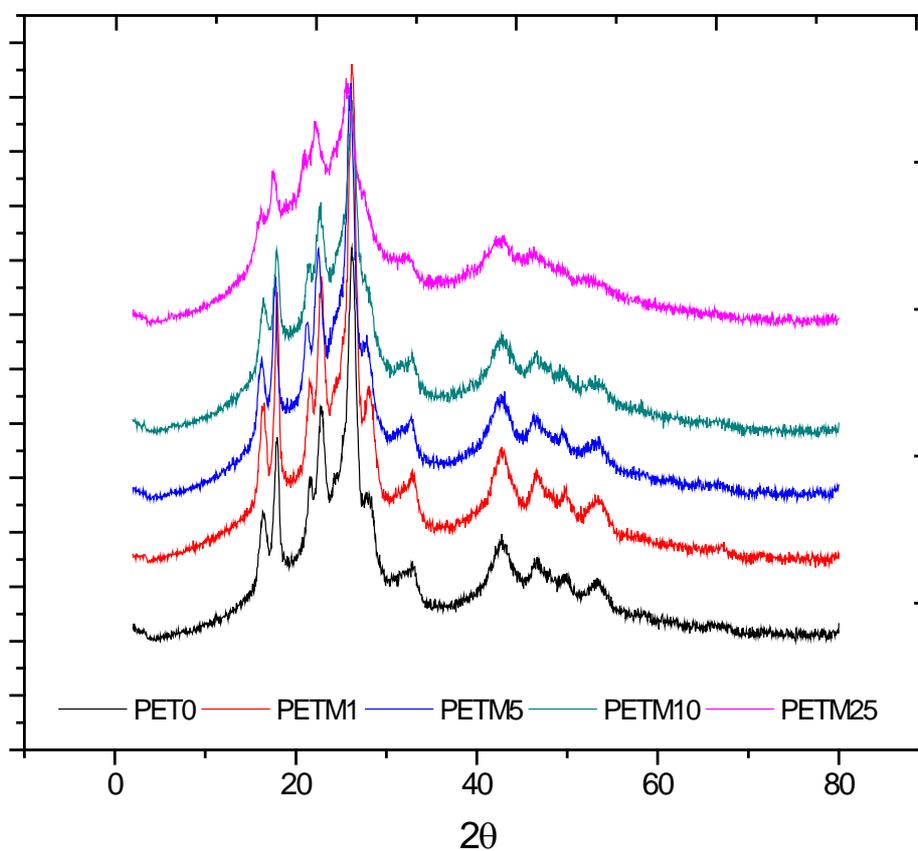
**Figura 4.24** – Análises de TGA de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com GLYM.

Os grupamentos laterais inseridos na cadeia pelo GLYM afetam a regularidade da cadeia, resultando na redução da cristalinidade do material obtido. A Tabela 4.9 mostra a cristalinidade das amostras de PET modificadas com GLYM, como obtidas por análises de DSC e de DRX. A cristalinidade diminui com o aumento da concentração do comonômero, como já poderia ser esperado. Os difratogramas de DRX apresentados na Figura 4.25 mostram que a incorporação de GLYM praticamente não altera a forma dos cristais, como pode ser observado pela regularidade do posicionamento dos picos cristalinos nos diferentes difratogramas.

A Tabela 4.9 mostra os valores das viscosidades intrínsecas das diferentes amostras de PET modificadas com GLYM. Observa-se que as amostras modificadas com comonômero podem apresentar viscosidades intrínsecas muito superiores às obtidas para o PET homopolímero, indicando que essas resinas podem apresentar massas molares similares ou superiores às de PET homopolímero. Como já explicado, o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais (YIN *et al.*, 2007; BIKIARIS *et al.*, 2003).

**Tabela 4.9** – Cristalinidade dos produtos modificados com GLYM, avaliadas por DSC e DRX.

Amostra	Cristalinidade por DSC	Cristalinidade por DRX
<b>PET0</b>	41,89	34,51
<b>PETM1</b>	41,39	37,47
<b>PETM5</b>	34,35	30,43
<b>PETM10</b>	26,72	28,54
<b>PETM15</b>	24,53	*
<b>PETM25</b>	*	18,56

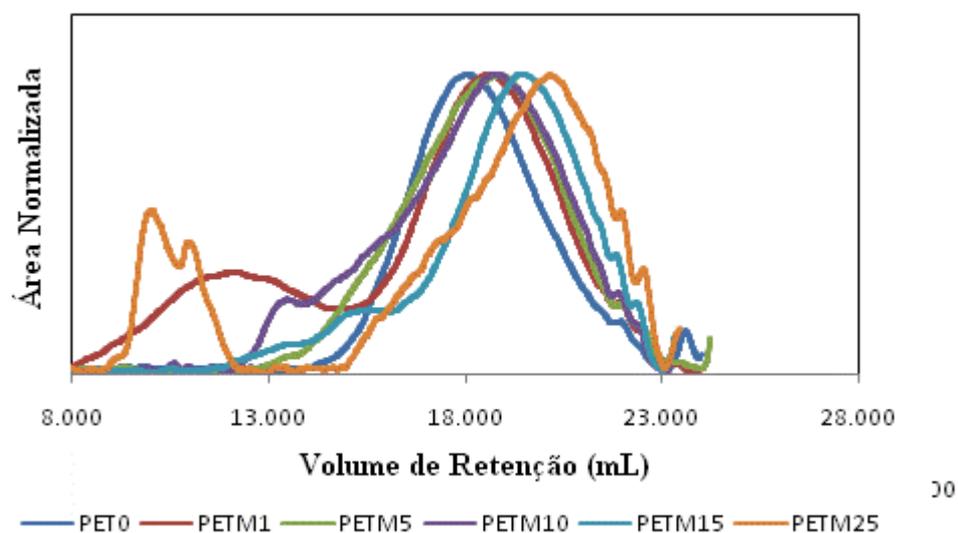


**Figura 4.25** – Difratogramas de DRX de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com GLYM.

**Tabela 4.10** – Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com GLYM.

Amostra	Viscosidade Intrínseca (dl/g)
PET0	0,29
PETM1	0,24
PETM5	0,27
PETM10	0,44
PETM15	0,23
PETM25	0,36

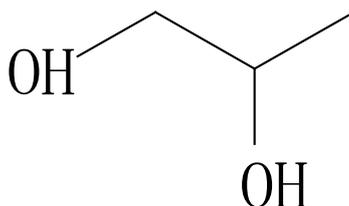
A Figura 4.26 mostra os cromatogramas de permeação em gel (GPC) das resinas modificadas com o glicerol modificado, que estão de acordo com as análises feitas com base nos resultados de viscosidade intrínseca. A incorporação do glicerol gera o alargamento da distribuição de massas molares que tendem a gerar picos nas regiões de massas molares mais altas.



**Figura 4.26** – Análises de GPC das amostras PET0, PETM1, PETM5, PETM10, PETM15 e PETM25.

#### 4.4 – Efeito do Isopropilenoglicol nas Propriedades do PET

Como já discutido, uma alternativa de viabilizar o uso de quantidades maiores de glicerol na fabricação de polímeros é fazer uso de moléculas derivadas do glicerol, mas com menor funcionalidade. Por essa razão, utiliza-se nessa seção do trabalho um derivado do glicerol disponível comercialmente chamado de isopropilenoglicol (IPG), que possui apenas duas hidroxilas. Esse composto, cuja estrutura é mostrada na Figura 4.27, pode ser obtido a partir da hidrogenólise do glicerol (DASARI *et al.*, 2005).



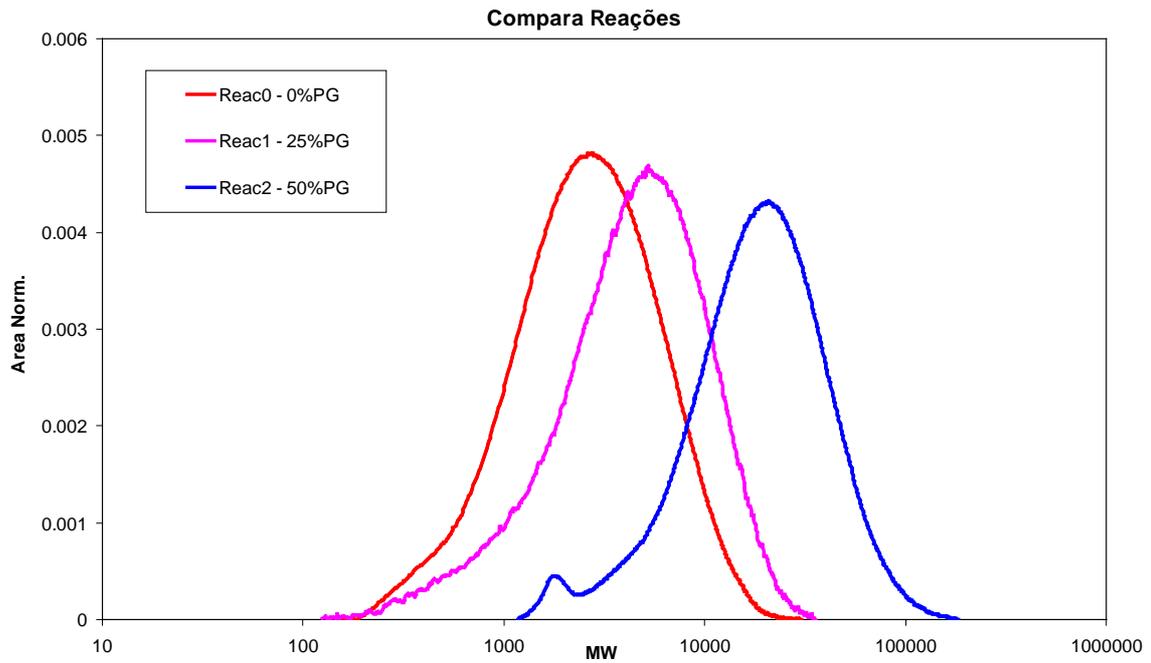
**Figura 4.27** – Estrutura molecular do isopropilenoglicol (IPG).

De forma similar à utilizada nas seções anteriores, os polímeros foram produzidos com base na receita de produção do PET da Tabela 4.1, substituindo-se parte do EG por IPG, mantendo-se o conteúdo molar de grupamentos hidroxila constante. As receitas utilizadas em cada reação são mostradas na Tabela 4.11. Os ensaios e respectivos materiais finais obtidos foram nomeados pela sigla PG, precedida de um número que identifica a porcentagem molar de etilenoglicol que foi substituído pelo comonômero.

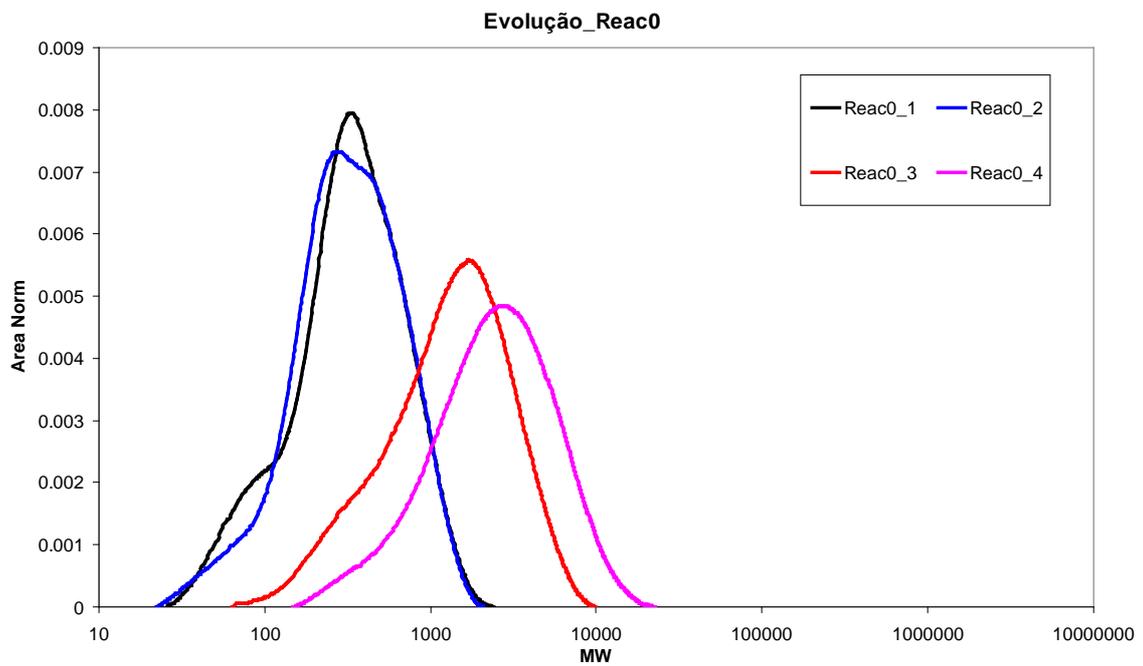
**Tabela 4.11** - Receitas utilizadas para estudar o efeito do IPG sobre as propriedades finais das resinas à base de PET.

Reação	% de PG	DMT (g)	EG (g)	IPG (g)	Acetato de Manganês (g)	Solução de Ácido Fosfórico (g)	Solução Glicolato de Antimônio (g)
1	0%PG	700	446,88	0	0,4	5,7	9,1
2	25%P G	700	335,16	136,96	0,4	5,7	9,1
3	50%P G	700	223,44	273,92	0,4	5,7	9,1
4	75%P G	700	111,72	410,88	0,4	5,7	9,1
5	100% PG	700	0	547,84	0,4	5,7	9,1

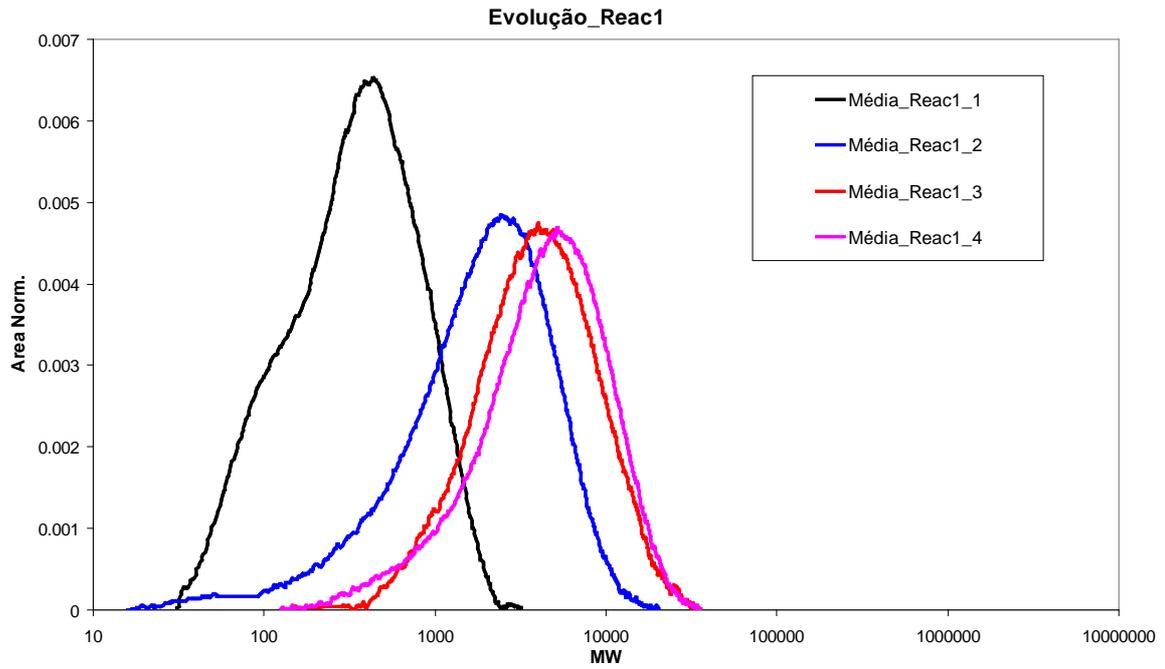
A Figura 4.28 mostra que a incorporação de IPG nas cadeias do PET desloca a distribuição de massas molares para regiões de massas molares mais altas, o que é corroborado pelas medidas de viscosidade intrínseca da Tabela 4.12. Esse aumento de massa molar obtido ainda no estágio de policondensação no estado fundido pode representar um grande ganho do ponto de vista da operação industrial, uma vez que a etapa de policondensação no estado sólido pode ser conduzida por tempos menores, reduzindo o custo final de produção. Além disso, como já discutido, o aumento de massa molar promove aumento da viscosidade do polímero no estado fundido, resultando em uma resina com mais alta resistência do fundido, desejável em diversas aplicações industriais (YIN *et al.*, 2007; BIKIARIS *et al.*, 2003). As Figuras de 4.29 - 4.31 mostram a evolução das distribuições de massas molares do PET modificado com 25 e 50% do IPG, para cada experimento foram coletadas 4 amostras, sendo que a primeira amostra foi coletada ao fim da primeira etapa de reação, ao longo da segunda etapa foram retiradas mais duas amostras e ao fim do experimento mais uma amostra foi coletada para acompanhamento da evolução do peso molar ( Em cada gráfico o número da amostra está representado pelo número final da legenda). As figuras confirmam que o aumento das massas molares ocorre ao longo de todo o tempo da reação, sugerindo o aumento das velocidades de reação, o que é de fato confirmado pela maior evolução de condensado na presença de IPG, como mostrado nas Figuras 4.32 e 4.33. Como já discutido, o fato de não haver mudanças negativas na velocidade da reação é de grande importância prática, pois mostra que o possível uso do IPG no sistema reacional em processos industriais não prejudicaria o processo, do ponto de vista cinético. Como discutido na seção anterior, esse resultado não deve ser considerado óbvio por causa do impedimento estérico causado pelo grupamento lateral metílico.



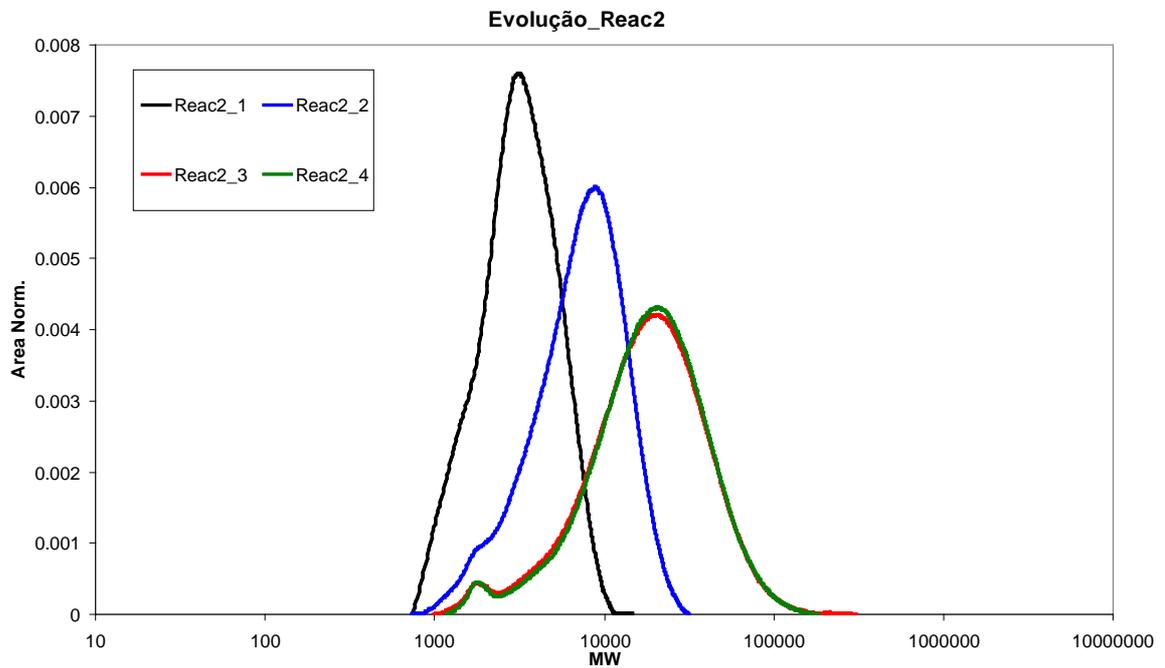
**Figura 4.28** – Distribuição de massas molares de amostras finais dos ensaios 0%PG, 25% PG e 50% PG (Pereira, 2007).



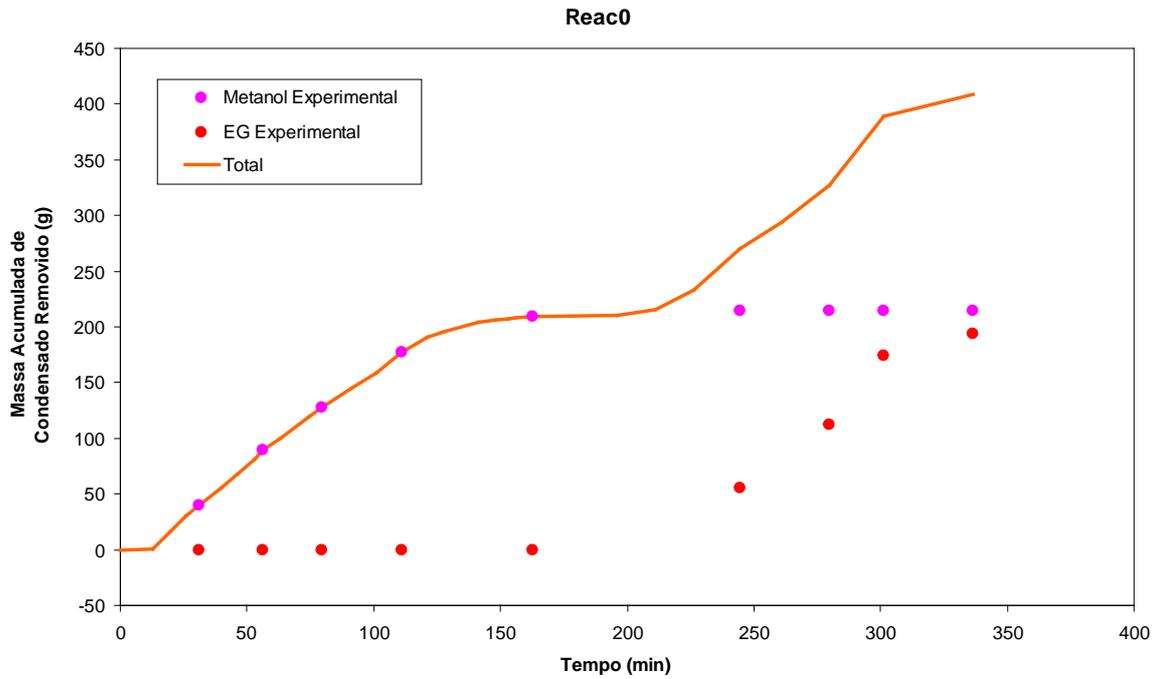
**Figura 4.29** – Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio 0%PG (Pereira, 2007).



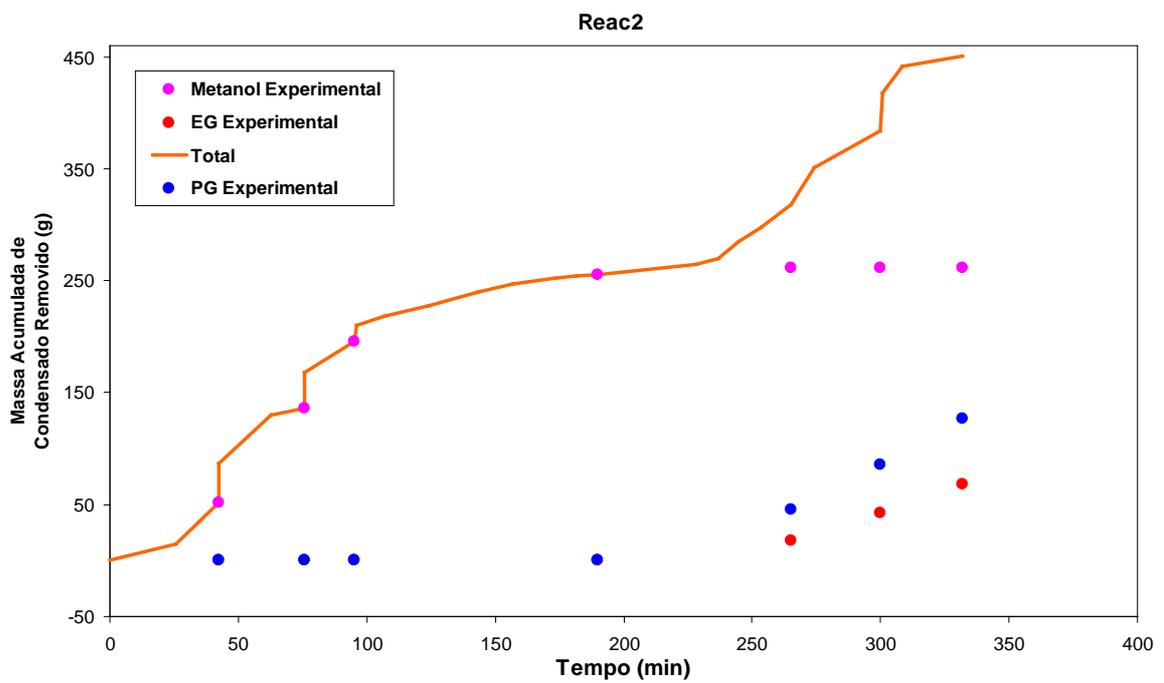
**Figura 4.30** – Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio 25% PG (Pereira, 2007).



**Figura 4.31** – Evolução da distribuição de massas molares ao longo do tempo no ensaio 50% PG (Pereira, 2007).



**Figura 4.32** – Evolução da massa acumulada de condensado no ensaio 0% PG (Pereira, 2007).

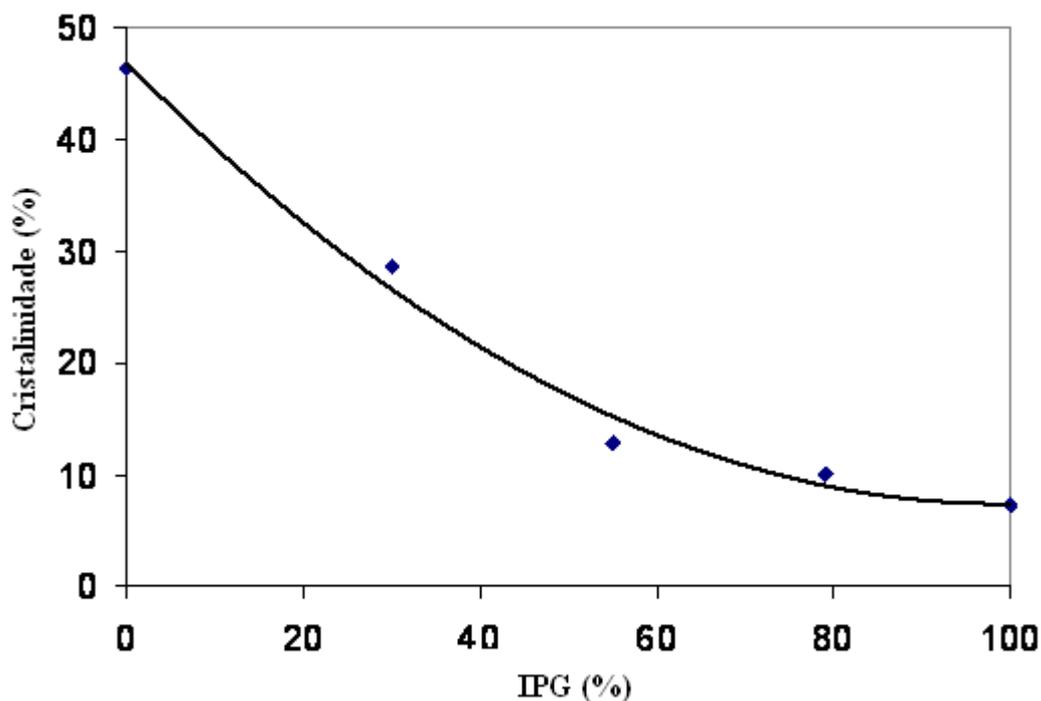


**Figura 4.33** – Evolução da massa acumulada de condensados no ensaio 50% PG (Pereira, 2007).

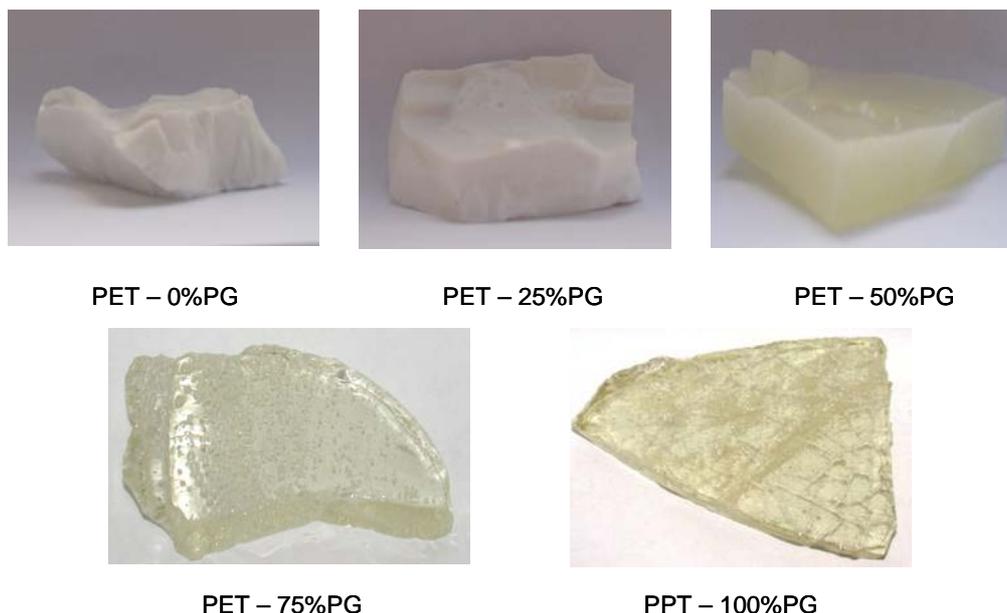
**Tabela 4.12** – Valores da viscosidade intrínseca de amostras dos produtos finais obtidos e modificados com IPG.

<b>Amostra</b>	<b>Viscosidade Intrínseca (dL/g)</b>
<b>0%PG</b>	0,29
<b>25%PG</b>	0,32
<b>50%PG</b>	0,35
<b>75%PG</b>	0,34
<b>100%PG</b>	0,42

Os grupamentos laterais metílicos inseridos na macromolécula pelo IPG dificultam o empacotamento das cadeias poliméricas. Consequentemente, o aumento da concentração de IPG no meio reacional diminui a cristalinidade da resina, como mostrado nas Figuras 4.34 e 4.35. Como já discutido nas seções anteriores, a diminuição na cristalinidade do PET é uma característica desejada em diversas aplicações desse polímero, principalmente nas que exigem produtos com alta transparência, como a produção de garrafas.



**Figura 4.34** – Cristalinidade de amostras de PET modificado com diferentes teores de IPG, avaliada por DRX (Pereira, 2007).



**Figura 4.35** – Fotos de amostras do PET modificado com diferentes teores de IPG (Pereira, 2007).

Como esperado, a Tabela 4.13 mostra que o aumento da concentração de IPG no meio reacional promoveu o deslocamento da temperatura característica de fusão, da temperatura característica de cristalização e da entalpia de fusão para valores menores, quando comparados aos valores apresentados pelo PET homopolímero. Na verdade, a redução é tão pronunciada que as amostras dos ensaios 50%PG, 75%PG e 100%PG sequer apresentaram as transições térmicas características do PET homopolímero. Por isso, os valores de cristalinidade apresentados na Figura 4.35 foram obtidos por DRX.

**Tabela 4.13** - Propriedades térmicas das amostras modificadas com GLYM, obtidas através de análises de DSC (Pereira, 2007).

<i>Amostras</i>	<i>Características térmicas</i>		
	<b>T<sub>m</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>c</sub>(°C)</b>	<b><math>\Delta H_m</math> (J / g)</b>
<b>0%PG</b>	245,07	205,40	57,39
<b>25%PG</b>	227,53	117,70	43,11
<b>50%PG</b>	*	*	*
<b>75%PG</b>	*	*	*
<b>100%PG</b>	*	*	*

(\*) O polímero não apresentou os picos característicos de fusão e/ou cristalização

# CAPÍTULO 5

## Conclusões e Sugestões

Tomando como base os resultados obtidos nos diversos ensaios experimentais realizados nessa dissertação, algumas conclusões podem ser obtidas. Primeiramente, foi mostrado que glicerol, 3-oxialil-1,2-propanodiol e 1,2-propanodiol podem ser incorporados na cadeia do polímero durante as etapas de oligomerização e policondensação no estado fundido do PET de forma expressiva e que a incorporação desses comônômeros pode provocar modificações significativas nas propriedades do polímero final. Isso pode permitir o desenvolvimento de novos *grades* comerciais de PET no futuro.

O uso de altas concentrações de glicerol na polimerização é limitado pela tendência de formação de materiais reticulados. Nesse estudo, o uso de 15 mol% de glicerol no meio reacional resultou em um polímero com alto grau de reticulação, quando a reação foi conduzida de forma similar à usada para produzir o PET homopolímero. Como a produção de polímeros reticulados no ambiente do reator pode não ser interessante, devido à impossibilidade de processar essas resinas posteriormente através da fusão, o alto conteúdo de glicerol deve ser compensado pela redução da conversão, que só deve ser aumentada durante o processamento (cura).

Uma possível alternativa para aumentar o uso do glicerol na indústria de plásticos é utilizar compostos derivados do glicerol e com menor funcionalidade. O uso dessa técnica permitiu incorporar pelo menos 25 mol% de 3-oxialil-1,2-propanodiol e 100 mol% de IPG nos ensaios. Nesses casos, foi mostrado que é possível obter resinas com menor cristalinidade, menores temperaturas características de transição térmica e maiores viscosidades intrínsecas que aquelas obtidas com amostras de PET homopolímero nas mesmas condições de reação.

A presença do glicerol ou de seus derivados no meio reacional provocou, em todos os casos, aumento da taxa de reação na primeira etapa da reação e um maior grau de avanço na segunda etapa, o que do ponto de vista industrial pode resultar em diminuição considerável dos custos de produção. Foi observado ainda que a simples

presença do glicerol no ambiente de reação não é capaz de melhorar a taxa da reação sem a presença do sistema catalítico, de maneira que o efeito observado é essencialmente cinético.

As variações nas temperaturas de fusão e cristalização do polímero se mostraram bem correlacionadas com o teor de comonômero inserido no sistema. As resinas modificadas tanto com o glicerol quanto com seus derivados apresentaram redução nas temperaturas de fusão e cristalização. A diminuição da temperatura de fusão permite que se processe a resina sob temperaturas mais brandas. Já a diminuição na temperatura de cristalização dificulta a cristalização do material, o que é importante para diversas aplicações onde é desejável, principalmente, a produção de matérias transparentes.

A presença dos comonômeros afetou negativamente a estabilidade térmica, pois a presença das ramificações e dos grupos laterais de cadeia facilitaram o processo de degradação do polímero. Contudo, a redução da estabilidade térmica das amostras analisadas não foi muito pronunciada. Como a incorporação do comonômero provoca diminuição da temperatura de fusão, permitindo o processamento do polímero a temperaturas mais brandas, essa diminuição da estabilidade térmica pode não constituir um fato relevante.

As análises de viscosidade intrínseca e GPC indicaram que, de forma geral, ocorreu aumento de massa molar, tanto nas reações em que foi utilizado glicerol quanto nas reações em que foi utilizado um derivado do glicerol. O aumento da massa molar é devido à inserção de ramificações e de grupos laterais extras na cadeia, além de resultar do aumento da velocidade de reação.

Mostrou-se também que o momento em que se faz a adição do glicerol no meio reacional também influencia as propriedades do polímero final obtido. Na reação em que se adicionou o glicerol no fim da etapa de oligomerização, o polímero apresentou maior facilidade de cristalizar e foi observada uma sutil diminuição na estabilidade térmica. Ambos os efeitos estão relacionados à formação de segmentos lineares mais longos.

Além das mudanças ocorridas nas diversas propriedades dos polímeros, a incorporação dos comonômeros na cadeia pôde ser também observada através das modificações nos espectros de infravermelho das amostras, devido surgimento de bandas características de estruturas presentes na estrutura dos comonômeros.

Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se estudar a produção de resinas PET modificadas com outros derivados do glicerol, o acompanhamento do efeito da modificação no PET sobre suas propriedades mecânicas e a realização de reações com o acompanhamento da viscosidade do meio reacional, através da monitoração do torque exercido sobre o agitador, visando minimizar a formação de gel na polimerização no estado fundido.

## Referências Bibliográficas

- ALKSNIS, A.F., GRUZIN, I.V., SURNA, Y.A., 1975, “Synthesis of Oligoesters from Oxalic Acid and Glycerol”, *Polymer Chemistry*, v. 14, n. 11, pp. 2631-2638.
- BAUMHARDT, R. N., 2007, “Raio X”. In: Canevarolo, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 2 ed., São Paulo, Brasil, Artliber.
- BELGACEM, M., GANDINI, A., 2009, “Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources”, New York, USA, *Elsevier*.
- BIKIARIS, D. N., KARAYANNIDIS, G. P., 2003, “Synthesis and characterisation of branched and partially crosslinked poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer International*, v. 52, pp. 1230 – 1239.
- CHEN, J., WU, J., 2008, “Method for Preparing Polyethylene Terephthalate Succinic Acid Ester Copolymers”, CN101125915 (A).
- DASARI, M. A., KIATSIMKUL, P., SUTTERLIN, W. R., *et al.*, 2005, “Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol”, *Applied Catalysis A: general*, v. 281, pp. 225-231.
- DIAS, M.L., ALEXANDRE, P.F., 2001, “Extensão de Cadeia em Poli(Naftalato de Etileno) pelo Fosfito de Trifenila”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.11, n. 3, pp. 102-108.
- DU, P., XUE, B., SONG, Y., *et al.*, 2010, “Fracture Surface Characteristics and Impact Properties of Poly(butylene terephthalate)”, *Polymer Bulletin*, v. 64, pp. 185–196.
- DUTRA, R. C. L.; Takahashi, M. F. K., Diniz, M. F., 2002, “Nova metodologia para identificação de compostos em tintas comerciais”, *Polímeros*, v. 12, n. 4, pp. 273-279.
- EVAGELISTA, V. F., 2007, “*Controle em Tempo Real de Uma Planta Industrial de Polimerização de Poli(tereftalato de etileno) em Estado Sólido*”, Exame de Qualificação ao Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- GANDINI, A., BELGACEM, N.M., 1999, “Recent Advances in the Elaboration of Polymeric Materials Derived from Biomass Components”, *Polymer International*, v. 47, pp. 267-276.

- GANDINI, A., COELHO, D., GOMES, M., *et al.*, 2009, “Materials from Renewable Resources Based on Furan Monomers and Furan Chemistry: Work in Progress”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 19, pp. 8656–8664.
- GANDINI, A., SILVESTRE, A.J.D., PASCOAL NETO, *et al.*, 2008, “The Furan Counterpart of Poly(ethylene terephthalate): An Alternative Material Based on Renewable Resources”, *Polymer Chemistry*, v. 47, pp. 295-298.
- GARCIA, E.E.C., 1997, “Você Conhece o Lado Químico do PET?”, *Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens*, v. 9, n. 4, pp. 1-3.
- GOMES, M.D., 2009, “*Síntese de Poliésteres a Partir do Ácido 2,5-Furanodicarboxílico*”, Tese de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- HESS, C., HIRT, P., OPPERMANN, W., 1999, “Influence of Branching on the Properties of Poly(ethylene terephthalate) Fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 74, pp. 728–734.
- HOLLAND, B. J., HAY, J. N., 2002, “The thermal Degradation of PET and Analogous Polyesters Measured by Thermal Analysis-Fourier Transform Infrared Spectroscopy”, *Polymer*, v. 43, pp. 1835-1847.
- HUDSON, N., MACDONALD, W.A., NEILSON, A., *et al.*, 2000, “Synthesis and Characterization of Nonlinear PETs Produced via a Balance of Branching and End-Capping”, *Macromolecules*, v. 33, n. 25, pp. 9255-9261.
- KARAGIANNIDIS, P. G., STERGIOU, A. C., KARAYANNIDIS, G. P., 2008, “Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly(ethylene terephthalate) Ffilms”, *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 1475–1486.
- KORSHAK, V. V., VINOGRADOVA, S. V., 1968, “Dependence of Thermal Stability of Polymer on Their Chemical Structure”, *Russian Chemical Reviews*, v. 37.
- LI, G., YANG, S.L., JIANG, J.M., *et al.*, 2005, “Crystallization Characteristics of Weakly Branched Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer*, v. 46, pp. 11142–11148.
- LUCAS, E. F., SOARES, B. G., MONTEIRO, E., 2001, “*Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*”, E-papers, Rio de Janeiro, Brasil.
- MACDONALD, W. A., 2002, “New Advances in Poly(ethylene terephthalate) Polymerization and Degradation”, *Polymer International*, v. 51, pp. 923-930.

- MACHADO, L. D. B., MATOS, J. R., 2007, “Análise térmica diferencial e calorimetria exploratória diferencial”. In: Canevarolo, S. V., *Técnicas de caracterização de polímeros*, 2 ed., São Paulo, Brasil, Artliber.
- MCKEE, M. G., UNAL, S., WILKES, G. L., *et al.*, 2005, “Branched Polyesters: Recent Advances in Synthesis and Performance”, *Progress in Polymer Science*, v. 30, n. 5, pp. 507-539.
- MITIAKOUDIS, A., GANDINI, A., 1991, “Synthesis and Characterization of Furanic Polyamides”, *Macromolecules*, v. 24, n. 4, pp. 830-835.
- MOORE, J.A., KELLY, J.E., 1978, “Polyesters Derived from Furan and Tetrahydrofuran Nuclei”, *Macromolecules*, v. 11, n. 3, pp. 568-573.
- MOTA, C.J.A., SILVA, C.X.A., GONÇALVES, V.L.C., 2009, “Gliceroquímica: Novos Produtos e Processos a Partir da Glicerina de Produção de Biodiesel”, *Química Nova*, v. 32, n. 3, pp. 639-648.
- NAGATA, M., 1997, “Synthesis, Characterization, and Enzymatic Degradation of Novel Regular Network Aliphatic Polyesters Based on Pentaerythritol”, *Macromolecules*, v. 30, pp. 6525–6530.
- NUNES, E.C., AGNELLI, J.A., ROSSI, R.A., 2008, “Poli(Etileno Naftalato) – PEN: Uma Revisão do seu Histórico e as Principais Tendências de sua Aplicação Mundial”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, pp. 55-67.
- ODIAN, G., 2004, “*Principles of Polymerization*”, 4 Ed. New Jersey, USA, John Wiley & Sons.
- OKADA, M., TACHIKAWA, K., AOI, K., 2007, “Biodegradable Polymers Based on Renewable Resources .2. Synthesis and Biodegradability of Polyesters Containing Furan Rings”, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, v.35, pp. 2729-2737.
- OLIVEIRA, J. A., 2006, “*Oligomerização e Policondensação em Estado Fundido do Poli(tereftalato de etileno) – Estudo Experimental e de Modelagem da Curva de Distribuição de Pesos Moleculares*”, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- OSSWALD, T., HERNÁNDEZ-ORTIZ, J. P., 2006, “*Polymer Processing: modeling and simulation*”, Hanser Gardner Publications, Madison.
- PEREIRA; V. L.; OLIVEIRA, J. A.; MELO, R. L. F. V., *et al*, 2007, “Estudo Experimental da Polimerização do Poli(tereftalato de etileno) (PET) na Presença

- de 1,2 Propanodiol (Isopropileno Glicol) (IPG) ”, 9º Congresso brasileiro de Polímeros/CBPOL, João Pessoa, PB.
- PERVAIZ, M., CORREA, C.A., 2009, “Biorefinaria - Desenvolvimento de Plataformas Químicas através de Tecnologias Integradas de Biomassa”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 1, pp. 9-11.
- PRAMANICK, D., RAY, T.T., 1988, “Synthesis and Biodegradation of Copolyesters from Citric Acid and Glycerol”, *Polymer Bulletin*, v. 9, n. 4, pp. 365-370.
- RABELLO, M.S.; WELLEN, R.M.R., 2008, “Estudo da Cristalização a Frio do Poli (tereftalato de etileno) (PET) para Produção de Embalagens”, *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3, n. 2, pp. 1-9.
- ROMÃO, W., SPINACÉ, M.A.S., DE PAOLI, M.A., 2009, “Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, n. 2, pp. 121-132.
- ROSU, R. F., SHANKS, R. A., BHATTACHARYA, S. N., 1999, “Shear rheology and thermal properties of linear and branched poly(ethylene terephthalate) blends”, *Polymer*, v. 40 , pp. 3891-5898 .
- ROSU, R.F., SHANKS, R. A., BHATTACHARYA, S. N., 1999, “Synthesis and Characterisation of Branched Poly(ethylene terephthalate)”, *Polymer International*, v.42, pp. 267-275.
- SAMPERI, F., PUGLISI, C., ALICATA, R., *et al.*, 2004, “Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature”, *Polymer Degradation and Stability*, v.83, pp. 3–10.
- SASANUMA, Y., 2009, “Conformational Characteristics, Configurational Properties, and Thermodynamic Characteristics of Poly(ethylene terephthalate) and Poly(ethylene-2,6-naphthalate)”, *Macromolecules*, V. 42, n. 7, pp. 2854-2862.
- SASANUMA, Y., SUZUKI, N., 2009, “Influence of Weak Attractive Interactions on Structures and Properties of Poly(trimethylene terephthalate)”, *Macromolecules*, v. 42, n. 18, pp. 7203-7212.
- SCHUCHARDT, U., RIBEIRO, M. L., 2001, “A Indústria Petroquímica no Próximo Século: como Substituir o Petróleo como Matéria-Prima?”, *Química Nova*, v. 24, n. 2, pp. 247-251.

- STUMBÉ, J., BRUCHMANN, B., 2004, “Hyperbranched Polyesters Based on Adipic Acid and Glycerol”, *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, n. 9, pp. 921-924.
- TAKASHI, M., AKIO, M., HIROSHI, S., *et al.*, 2001a, “Biodegradable Polyester”, JP2001098061 (A).
- TAKASHI, M., AKIO, M., HIROSHI, S., *et al.*, 2001b, “Method for Producing Biodegradable Polyester, JP2001081165 (A).
- TSAI, Y., TAI, C.H., TSAI, S.J., *et al.*, 2008, “Shape Memory Effects of Poly(ethylene terephthalate-co-ethylene succinate) Random Copolymers”, *European Polymer Journal*, v. 44, pp. 550-554.
- WERPY, T., PETERSEN, G., 2004, “Top Value Added Chemicals from Biomass, US Department of Energy (USDOE). Disponível em: <http://www1.eere.energy.gov/biomass/pdfs/35523.pdf>. Acesso em: 10 de jan. 2009.
- WOJDYR, M., “Fityk: peak fitting software” *J. Appl. Cryst* (submitted)
- YIN, Q.J., YUN, X., CHEN, Z.J., *et al.*, 2007, “Largely Improved Tensile Properties of Poly(ethylene terephthalate) by Using Glycerin”, *Chinese Journal of Polymer Science*, v. 25, n. 3, pp. 319–324.
- ZHANG, H., HE, Y., LI, S., *et al.*, 2004, “Synthesis and Hydrolytic Degradation of Aliphatic Polyesteramides Branched by Glycerol”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 88, pp. 309-316.
- ZHOU, C.; BELTRAMINI, J. N.; FAN, Y., *et al.*, 2007, “Chemoselective catalytic of glycerol as a biorenewable source to valuable commodity chemicals”, *Chemical Society Reviews*, v. 37, pp. 527-549.