

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA

PATRÍCIA DE FÁTIMA RODRIGUES

**Estudo dos efeitos de interação e cristalização da
argila Cloisite 15A em compósitos de
poli(tereftalato de etileno) reciclado**

Área de Concentração:
Modelamento e Simulação de Processos e
Fenômenos

Linha de Pesquisa:
Microestrutura e Propriedades de Materiais

Orientadores:

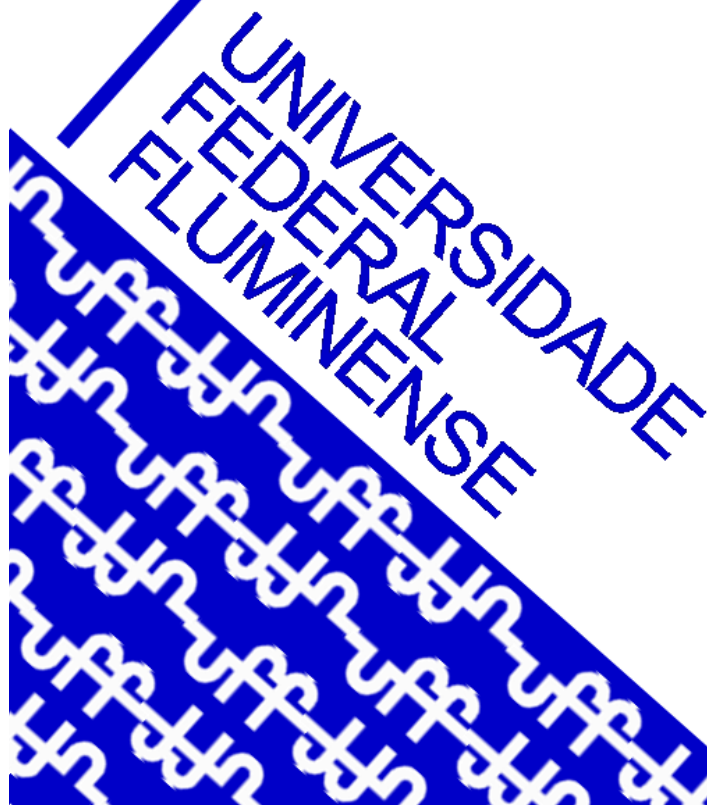
Prof. Luciano Pessanha Moreira, D.C.
UFF

Prof.^a Adriana dos Anjos Silva, D.C.
UFRJ

Coorientadora:

Luciana Ribeiro Honorato, D.C.
UFF

**VOLTA REDONDA – RJ
2021**



PATRÍCIA DE FÁTIMA RODRIGUES

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense (UFF), como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Modelamento e Simulação de Processos e Fenômenos.

“Estudo dos efeitos de interação e cristalização da argila Cloisite 15A em compósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado”

Orientadores: **Prof. Luciano Pessanha Moreira, D.C. – UFF**
Prof.^a Adriana dos Anjos Silva, D.C. – UFRJ

Coorientadora: **Luciana Ribeiro Honorato, D.C. – UFF**

Volta Redonda, RJ

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

R696e Rodrigues, Patrícia de Fátima
Estudo dos efeitos de interação e cristalização da argila Cloisite 15A em compósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado / Patrícia de Fátima Rodrigues ; Luciano Pessanha Moreira, orientador ; Adriana dos Anjos Silva, coorientadora. Volta Redonda, 2021.
115 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.08473535758>

1. Compósito polimérico. 2. Cristalização. 3. Argila. 4. Produção intelectual. I. Moreira, Luciano Pessanha, orientador. II. Silva, Adriana dos Anjos, coorientadora. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV. Título.

CDD -

Bibliotecário responsável: Debora do Nascimento - CRB7/6368

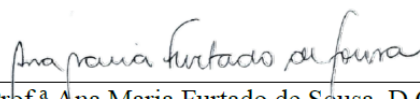
PATRÍCIA DE FÁTIMA RODRIGUES

“Estudo dos efeitos de interação e cristalização da argila Cloisite 15A em compósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado”

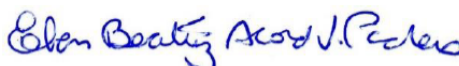
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal Fluminense (UFF), como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica.

Aprovada em 12 de julho de 2021.

COMISSÃO EXAMINADORA



Prof.^a Ana Maria Furtado de Sousa, D.C.
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ



Prof.^a Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, D.C.
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ

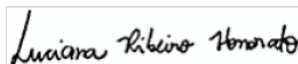


Prof.^a Denise Hirayama, D.C.
Universidade Federal Fluminense - UFF

GLAUCIO SOARES DA FONSECA
glauciofonseca@id.uff.br:30137753861

Assinado de forma digital por GLAUCIO SOARES DA FONSECA
glauciofonseca@id.uff.br:30137753861
Dados: 2021.07.15 13:36:44 -03'00'

Prof. Gláucio Soares da Fonseca, D.C.
Universidade Federal Fluminense - UFF



Luciana Ribeiro Honorato, D.C. – Coorientadora
Universidade Federal Fluminense - UFF

ADRIANA DOS ANJOS SILVA:08892637797

Assinado de forma digital por ADRIANA DOS ANJOS SILVA:08892637797
Dados: 2021.07.15 11:59:25 -03'00'

Prof.^a Adriana dos Anjos Silva, D.C. – Orientadora
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ



Prof. Luciano Pessanha Moreira, D.C. – Orientador
Universidade Federal Fluminense - UFF

Volta Redonda

2021

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, pela vida.

Ao meu irmão e familiares, pelo apoio.

Ao meu esposo Ataide, pelo amor e companheirismo.

AGRADECIMENTOS

A Deus, em primeiro lugar, por me sustentar e me proteger em toda a minha trajetória.

À minha querida mãe, Maria de Fátima, que em toda a minha vida esteve ao meu lado sempre me apoiando, ajudando e me motivando com sua fé, amor e otimismo.

Ao meu amado pai, João Batista (in memoriam), que sempre me apoiou e que de onde ele estiver se orgulhará de mim.

Ao meu esposo, Ataide, que sempre compreendeu minha rotina de estudos, me incentivou e segurou a minha mão nos momentos mais desafiadores desta Tese e da nossa vida.

Ao meu irmão, Paulo César, a meu sobrinho Arthur que nos trouxe muita alegria e aos demais familiares que sempre me deram apoio e incentivo.

Ao meu orientador, Prof. Luciano Pessanha Moreira, que sempre confiou na minha capacidade, e me conduziu com excelência neste grande desafio da minha vida.

À minha orientadora, Prof.^a Adriana dos Anjos Silva pelo grande empenho na minha orientação, por abrir as portas da UFRJ e possibilitar a realização desta Tese. E também aos seus pais que me acolheram com muito carinho.

À minha Coorientadora Dr.^a Luciana Ribeiro Honorato pela extrema dedicação em me ensinar novos conceitos e por me conduzir no desenvolvimento da parte experimental desta Tese. E também ao seu primogênito Noah que nos trouxe muita sorte ao final deste desafio.

À CAPES pelo suporte financeiro dado através da Bolsa de Estudos.

Ao IMA/UFRJ pelo suporte técnico na realização de grande parte dos experimentos deste trabalho. Agradeço especialmente à Prof.^a Bluma Soares e demais técnicos que colaboraram com minha pesquisa.

À COPPE/UFRJ pelo suporte técnico na realização de ensaios experimentais complementares. Agradeço o suporte da Prof.^a Marysilvia Costa e do Técnico Rafael Freitas.

À UERJ por permitir o uso de equipamentos que também viabilizaram o desenvolvimento desta Tese. Agradeço o grande apoio do Técnico Erickson S. Pereira.

À UFF que me acolheu durante toda a minha trajetória acadêmica. Meu agradecimento aos Professores, Técnicos, Funcionários, colegas Discentes e em especial aos amigos: Liz Contino, Duílio Ferronato, Fabiana Campos, Geraldine Rodriguez, Ingrid Russoni, Leonardo Martins e Bonifácio Fialho.

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
2.	OBJETIVOS	21
2.1	Objetivo geral	21
2.2	Objetivos específicos	21
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Conceitos gerais sobre o poli(tereftalato de etileno) (PET)	22
3.2	Processo de reciclagem do poli(tereftalato de etileno) (PET)	24
3.3	Materiais compósitos	28
3.3.1	Compósitos de matriz polimérica	29
3.3.2	Preparação de materiais compósitos de matriz polimérica	30
3.4	Argilas organofílicas	31
3.4.1	Preparação da argila organofílica	31
3.4.2	Estrutura da argila organofílica	32
3.4.3	Morfologia das argilas	33
3.5	Compósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET)	36
3.5.1	Compósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado com argila	42
3.6	Cristalinidade dos Polímeros	44
3.6.1	Transições térmicas e cristalização dos polímeros	46
3.6.2	Cinética de cristalização dos polímeros	49
3.6.2.1	Teoria de Avrami modificada	50
3.6.2.2	Teoria de Mo	53
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	56
4.1	Materiais	56
4.2	Equipamentos	56
4.3	Métodos	57

4.3.1	Preparação dos materiais	57
4.3.2	Processamento dos compósitos	57
4.4	Caracterização dos compósitos	58
4.4.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	58
4.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	59
4.4.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	59
4.4.4	Reologia	60
4.4.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	60
4.4.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	61
4.4.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	61
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Difratometria de Raios-X (DRX)	62
5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	64
5.3	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	66
5.4	Reologia	67
5.5	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	71
5.6	Análise Termogravimétrica (TGA)	85
5.7	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	87
5.7.1	Efeito da composição da carga no módulo de armazenamento (E')	88
5.7.2	Efeito da composição da carga no módulo de perda (E'') e $\tan \delta$	90
5.7.3	Efeito de reforço da argila nos compósitos de PET-r	91
5.7.4	Estudo do efeito da variação de frequência	95
6.	CONCLUSÕES	98
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
8.	ANEXOS	110

LISTA DE NOTAÇÕES, SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
A_f	Razão de aspecto
B	Indicador de resistência interfacial
β	Taxa de resfriamento
C	Carbono
Ca^+	Cátion de Cálcio
$CaCO_3$	Carbonato de Cálcio
C15A	Cloisite 15A
CTC	Capacidade de troca de cátions
d	Distância interlamelar
DMA	Análise Dinâmico-Mecânica
DRX	Difratometria de Raios-X
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTGA	Derivada Termogravimétrica
E'	Módulo de armazenamento
E''	Módulo de perda
E_c	Módulo elástico do compósito
EG	Etileno glicol
E_p	Módulo elástico do polímero
EVOH	Álcool etileno vinílico
F(T)	Parâmetro de taxa de cristalização não isotérmica
FID	Decaimento de indução livre
Fe	Ferro
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
HBPET	Poliéster hiper-ramificado
ΔE	Energia de ativação

ΔH_m	Entalpia de fusão
ΔH_c	Entalpia de cristalização
$\Delta H_{100\%}$	Entalpia de fusão para o PET 100% cristalino
K^+	Cátion de Potássio
k	Constante de velocidade
K(T)	Constante de Ozawa
λ	Comprimento de onda
m	Índice de Ozawa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMT	Montmorilonita
μ	Fator geométrico
η^*	Viscosidade complexa
n	Expoente de Avrami
Na^+	Cátion de Sódio
θ	Ângulo de difração
ϕ_f	Fração volumétrica
PA	Poliamida
PC	Policarbonato
PE	Poliétileno
PEAD	Poliétileno de alta densidade
PET	Poli(tereftalato de etileno)
PET-r	Poli(tereftalato de etileno) reciclado
PLA	Ácido Poliláctico
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli(cloreto de vinila)
R	Constante dos gases
R^2	Coefficiente de correlação

RMN	Ressonância Magnética Nuclear
Si_3N_4	Nitreto de Silício
T	Temperatura
t	Tempo
$t_{1/2}$	Tempo para 50% de cristalização
$\tan \delta$	Tangente de perda
$\tan \delta_c$	Tangente de perda do compósito
$\tan \delta_m$	Tangente de perda da matriz
T_{ci}	Temperatura de início de cristalização
T_c	Temperatura de cristalização
$T_{C,1h}$	Temperatura de cristalização à frio
$T_{m\acute{a}x}$	Temperatura máxima de degradação
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
T_m	Temperatura de fusão
TPA	Ácido tereftálico
TPU	Poliuretano termoplástico
$T_{50\%}$	Temperatura à 50% de peso
T_1H	Tempo de relaxação do núcleo de hidrogênio
WAXS	Padrão de difração de ângulos elevados
W_{id}	Perda de peso no estágio inicial da degradação
WR_R^{650}	Porcentagem em peso de resíduo à 650°C
ω	Frequência angular
x	Fração em massa de argila
X_c	Grau de cristalinidade
$X(t)$	Cristalinidade relativa
Z_c	Parâmetro de Jeziorny

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Estrutura molecular do PET.	23
Figura 2	Ciclo da reciclagem mecânica.	25
Figura 3	Simbologia aplicada para identificação de embalagens de plástico segundo a ABNT NBR 13.230:2008.	26
Figura 4	Classificação dos materiais compósitos.	29
Figura 5	Processo de intercalação e esfoliação de compósitos.	30
Figura 6	Preparação da argila organofílica pela troca de cátions.	32
Figura 7	Íons de alquilamônio entre as galerias de argila organofílica.	33
Figura 8	Modelos de agregação de cadeias alquila: a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino.	33
Figura 9	Tipos de morfologias da argila dispersa em compósitos de matriz polimérica.	34
Figura 10	Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos contendo 2% em peso de argila Cloisite 25A: (a) PLA / C25A e (b) PLA / E-GMA / C25A.	35
Figura 11	Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos de Polietileno com argila Cloisite 30B: (a) CNC-1 e (b) CNC-3.	36
Figura 12	Curvas de TGA do PET e compósitos de argila-nanotubos de Carbono.	37
Figura 13	Propriedades térmicas dos compósitos de PET/ CaCO ₃ : termogramas do PET puro e seus compósitos.	38
Figura 14	Propriedade de barreira de nanopartículas nas matrizes poliméricas.	39
Figura 15	Curvas de DMA do PET e compósitos com 1% e 3% de argila-nanotubos de carbono	40
Figura 16	Curvas de DMA para (a) PET puro (b) PET/ (Ø ₃ P ⁺ -C4)-argila 3% e (c) PET/ (Me ₃ N ⁺ -C16)-argila 3%	41
Figura 17	Módulo de armazenamento para a matriz de PET reciclado e seus compósitos.	42
Figura 18	Permeabilidade ao oxigênio de nanocompósitos de PET virgem e PET reciclado para diferentes teores de nanoargila	43
Figura 19	Molécula de PET na fase cristalina e na sua célula unitária.	44

Figura 20	Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de uma amostra de PET, registrada a 20°C/min	47
Figura 21	Curva de cristalinidade relativa em função do tempo.	48
Figura 22	Curva sigmoidal típica de cristalinidade relativa.	49
Figura 23	Fração cristalizada normalizada em função do logaritmo do tempo para o polipropileno nas temperaturas de 140°C, 150°C e 160°C.	49
Figura 24	Método de Mo aplicado a uma amostra de PET com diferentes graus de cristalinidade.	54
Figura 25	Método de Kissinger aplicado para misturas poliméricas binárias e ternárias de PP/ PET reciclado.	55
Figura 26	Desenho esquemático da rosca utilizada na extrusão dos compósitos.	57
Figura 27	Difratogramas das amostras de Cloisite 15A, PET-r puro e compósitos de PET-r.	63
Figura 28	Micrografias de MEV das superfícies fraturadas de (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A, (c) PET-r/3C15A, (d) PET-r/5C15A e (e) PET-r/7C15A.	65
Figura 29	Curvas de domínio do PET-r puro e seus compósitos de PET/C15A.	66
Figura 30	Viscosidade complexa em função da frequência do PET-r puro e seus compósitos de PET/C15A.	68
Figura 31	Módulo elástico G' em função da frequência angular para o PET-r puro e seus compósitos.	69
Figura 32	Módulo viscoso (G'') em função da frequência angular (ω) para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.	69
Figura 33	Módulos elásticos para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.	70
Figura 34	Exotermas de cristalização (primeiro aquecimento) do PET-r e seus compósitos.	72
Figura 35	Curvas de fusão (segundo aquecimento) do PET-r e seus compósitos.	73
Figura 36	Exotermas de cristalização: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A.	75
Figura 37	Cristalinidade relativa: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A.	78
Figura 38	Efeito da taxa de resfriamento no tempo para atingir 50% da cristalização da amostra de PET-r e seus compósitos.	79

Figura 39	Efeito da cristalinidade relativa na taxa de cristalização não isotérmica da amostra de PET-r e seus compósitos.	82
Figura 40	Gráficos de Mo para: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A	83
Figura 41	Método de Kissinger aplicado para o cálculo da energia de ativação das amostras de PET-r e seus compósitos PET-r/1C15A e PET-r/3C15A.	84
Figura 42	Curvas Termogravimétricas para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.	85
Figura 43	Derivadas Termogravimétricas para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.	87
Figura 44	Varição do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PET reciclado e seus compósitos.	88
Figura 45	Varição do módulo de perda (E'') para o PET-r e seus compósitos.	90
Figura 46	Varição do parâmetro $\tan \delta$ para o PET-r e seus compósitos.	91
Figura 47	Previsões do modelo de Halpin-Tsai empregando-se os dados das análises de DMA das amostras para estimar a razão de aspecto das camadas de argila nos compósitos de PET-r.	93
Figura 48	Varição do módulo de armazenamento em função da temperatura para diferentes frequências.	96
Figura 49	Valores de $\tan \delta$ em diferentes frequências para a amostra de PET-r/5C15A.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades térmicas dos compósitos PET/ CaCO ₃	37
Tabela 2	Valores do expoente de Avrami para diferentes tipos de nucleação e crescimento.	52
Tabela 3	PET reciclado e seus compósitos	58
Tabela 4	Valores do espaçamento interlamelar (d) da argila, PET-r e seus compósitos	63
Tabela 5	Tempos de Relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio do PET-r puro e seus compósitos de PET/C15A	67
Tabela 6	Resultados das análises de DSC	72
Tabela 7	Resultados das análises de DSC com variação das taxas de resfriamento.	76
Tabela 8	Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Avrami modificada.	81
Tabela 9	Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Mo	81
Tabela 10	Energia de ativação para as amostras de PET-r, PET-r/1C15A e PET-r/3C15A	84
Tabela 11	Resultados das análises de TGA para o PET-r e compósitos de PET/C15A	86
Tabela 12	Valores do módulo de armazenamento (E') dos materiais em diferentes regiões para as amostras do PET-r e seus compósitos com argila C15A.	89
Tabela 13	Coefficiente C para as amostras do PET-r e seus compósitos com C15A.	92
Tabela 14	Valores da razão entre os módulos elásticos E_c/E_p previstos com o modelo de Halpin-Tsai e determinados experimentalmente a partir das análises de DMA (Tabela 13)	93
Tabela 15	Valores do indicador de força interfacial B para o PET-r e seus compósitos.	95

Resumo

A reciclagem do PET é a maneira com maior nível de eficácia para reduzir a quantidade de resíduo deste material. No entanto, uma barreira encontrada para a utilização deste polímero é a perda de propriedades após o seu processo de reciclagem. Os materiais compósitos são uma alternativa para solucionar esta questão, pois o sistema polímero-material de reforço apresenta melhores propriedades finais do que o polímero puro. O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização de compósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado (PET-r) com a argila organofílica Cloisite 15A (C15A), nos teores de 1, 3, 5 e 7%, para investigação da interação entre a argila e a matriz polimérica. Os compósitos PET-r/argila foram preparados pelo método de intercalação no estado fundido. E a influência da concentração da argila organofílica C15A foi investigada por caracterizações de morfologia, propriedades reológicas, análises dinâmico-mecânicas, estudo das propriedades térmicas e análise da cinética de cristalização não isotérmica. Os resultados das análises morfológicas revelaram que os compósitos de PET-r apresentaram um alto grau de intercalação. Os estudos reológicos também confirmaram a interação sinérgica entre as lamelas da argila e a matriz de PET reciclado. A partir das propriedades reológicas, a compatibilidade da argila C15A com a matriz polimérica foi verificada para maiores adições de argila (5 e 7%), que promoveram a melhoria dessas propriedades nos compósitos quando comparados com o PET-r puro. Na análise térmica, os compósitos apresentaram um incremento de até 8°C na temperatura de transição vítrea para teores de argila maiores que 3%. E houve também um aumento de até 12°C na temperatura de degradação do compósito para os maiores teores de argila de 5 e 7%. A investigação da cinética de cristalização não isotérmica das amostras selecionadas indicou uma nucleação heterogênea com crescimento tridimensional na forma de esferulitos. A adição da argila C15A na matriz de PET reciclado apresentou efeito nucleante diminuindo o tempo para 50% da cristalização e a taxa de cristalização não isotérmica, além de reduzir a energia de ativação dos compósitos em comparação com a matriz polimérica. O sinergismo entre a carga e o PET reciclado também foi comprovado pelos resultados da análise dinâmico-mecânica. A incorporação de C15A na matriz de PET-r aumentou os valores dos módulos de armazenamento e de perda e diminuiu os valores dos picos de $\tan \delta$, comprovando o efeito de reforço da argila C15A.

Palavras-chave: Poli(tereftalato de etileno), Cloisite 15A, Compósitos, Reciclagem, Cinética de cristalização.

Abstract

PET recycling is the most effective way to reduce the amount of waste material. However, a barrier found for the use of this polymer is the loss of properties after its recycling process. Composite materials are an alternative to solve this issue, as the polymer-reinforcement material system has better properties than the pure polymer. This work aimed to process and characterize composites from recycled polyethylene terephthalate (PET-r) with the organoclay Cloisite 15A (C15A). The PET-r/clay composites were prepared by the melt intercalation method using C15A contents of 1, 3, 5, and 7% wt. The influence of the C15A organoclay concentration was investigated based on morphological, rheological properties, dynamic-mechanical, thermal properties, and non-isothermal crystallization kinetics analyses. The results of the morphological analysis revealed that the PET-r/C15A composites showed a high degree of intercalation. Rheological studies also confirmed the synergistic interaction between clay lamellae and recycled PET matrix. The compatibility of the C15A organoclay with the polymeric matrix was verified for higher additions of clay (5 and 7% wt), which improved the composites' rheological properties compared to the pure PET-r. Also, the glass transition temperature increased up to 8°C for clay contents greater than 3% wt. An increase of up to 12°C in the composite degradation temperature was also observed for the clay contents of 5 and 7% wt. The non-isothermal crystallization kinetics of selected samples indicated heterogeneous nucleation with three-dimensional growth in the form of spherulites. The addition of C15A clay to the recycled PET matrix showed a nucleating effect, decreasing the time to 50% of crystallization and the non-isothermal crystallization rate and reducing the activation energy of the composites compared to the polymeric matrix. The results of the dynamic-mechanical analysis also proved the synergism between the load and recycled PET. The incorporation of C15A in the PET-r matrix increased the storage and loss modulus values and decreased the values of the $\tan \delta$ peaks, showing the reinforcement effect of the C15A clay.

Keywords: Polyethylene terephthalate, Cloisite 15A, Composites, Recycling, Crystallization Kinetics.

1. INTRODUÇÃO

O poli(tereftalato de etileno) (PET) é um polímero termoplástico semi-cristalino usado em uma ampla variedade de aplicações (Dardmeh et al., 2015). O PET é um dos polímeros de engenharia amplamente utilizado devido ao seu baixo custo, reciclabilidade, e também, às suas boas características, a saber, como propriedades térmicas, mecânicas, propriedades de barreira, transparência, resistência à água, alta razão resistência/peso e baixa permeabilidade à gás (Velásquez et al., 2019). Por outro lado, o uso crescente de PET nos produtos plásticos representa um dos desafios à conservação do meio ambiente quando seus resíduos são descartados indevidamente. Logo, a reciclagem deste polímero se torna uma alternativa bastante viável para o alcance de uma sociedade sustentável.

O PET está entre as principais resinas consumidas no Brasil, segundo a Abiplast (2020), este polímero ocupou uma fatia de 5,4% da indústria de transformados plásticos no ano de 2018. Além disso, do ponto de vista ambiental, o PET apresenta a melhor adequação para reciclagem e várias pesquisas vêm sendo conduzidas para propor alternativas visando reduzir a poluição gerada pelos recipientes de PET. Por exemplo, nos trabalhos de Kráčalík et al. (2007) e Banda-Cruz et al. (2017), o estudo utilizou compósitos de PET reciclado com a incorporação de argilas organofílicas. Essas cargas quando bem dispersas na matriz, proporcionam melhores propriedades de barreira, reológicas e mecânicas. As propriedades finais dos compósitos são altamente dependentes dos seus constituintes: tamanho e forma, concentração, interação com a matriz e distribuição das inclusões (Zhang, 2020). As argilas são o tipo preferido de carga de reforço empregadas na obtenção de compósitos poliméricos e nanocompósitos. Contudo, a mistura física da matriz polimérica com a argila não leva necessariamente à formação de compósitos com melhores propriedades (Goettler et al., 2007). Para isto, é fundamental que ocorra uma interação significativa entre a argila e a matriz

polimérica. Tal interação fornece um incremento nas propriedades mecânicas e de barreira em decorrência da preparação do compósito com uma estrutura altamente intercalada das lamelas pelas cadeias da matriz polimérica, como a estrutura esfoliada (Slavutsky et al., 2012). Por outro lado, os processos de segregação das fases e separação podem ocorrer em virtude das fracas interações entre componentes orgânicos e inorgânicos, resultando em propriedades inferiores ao polímero puro (Ray et al., 2003).

As cargas de reforço amplamente utilizadas para obter nanocompósitos poliméricos são as argilas de montmorilonita (MMT). Este silicato lamelar é uma carga inorgânica que leva à formação de compósitos híbridos. O uso desses argilominerais como materiais de reforço formando compósitos híbridos apresentam vantagens como alta resistência química a solventes, propriedade de barreira, resistência mecânica e estabilidade térmica (Slavutsky et al., 2012). No entanto, a montmorilonita e outras argilas de silicato em camadas são naturalmente hidrofílicas. Deste modo, são menos compatíveis com a matriz polimérica resultando em interações químicas fracas entre a argila e o polímero, como é o caso do PET.

Para modificar a argila são utilizados surfactantes catiônicos como, por exemplo, sais de amônio quaternário, com o objetivo de trocar os cátions inorgânicos presentes na superfície da argila (Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}) (Ray et al., 2003). Dessa maneira, a argila organofílica tem melhor interação com os polímeros devido às polaridades semelhantes (Dardmeh et al., 2015). As argilas organofílicas são frequentemente usadas para preparar nanocompósitos à base de PET a partir do método de intercalação por fusão ou via polimerização *in situ* entre camadas (Mariano et al., 2013). A técnica de intercalação por fusão amplamente utilizada é a extrusão, que tem se mostrado eficaz na dispersão e esfoliação do silicato em camadas pela matriz polimérica. O sucesso da esfoliação está associado a fortes interações entre a argila e as cadeias poliméricas, além do cisalhamento (Singla et al., 2012). A principal desvantagem do processamento por fusão é a decomposição térmica de modificadores orgânicos, geralmente sais de alquilamônio, quando altas temperaturas estão envolvidas no processamento, o que causa a degradação térmica do organomodificador presente na estrutura da argila (Scaffaro et al., 2011).

Neste contexto, a presente Tese de Doutorado apresenta como proposta a preparação de compósitos de PET reciclado com diferentes teores de argila Cloisite 15A. Sendo esses compósitos contendo 1%, 3%, 5% e 7% em peso de argila na matriz de PET reciclado. Considerando que compósitos de polímero/argila com uma nanocarga relativamente baixa são interessantes em termos de melhoria das propriedades de barreira, mecânicas e reológicas

(Kracalik et al., 2007). Para a preparação dos compósitos, foi empregado o método de intercalação por fusão objetivando-se alcançar propriedades superiores ao material original e, portanto, viabilizar o uso potencial da matriz reciclada em aplicações que possam vir a substituir o PET virgem. É importante destacar aqui, que o decréscimo das propriedades usando a matriz reciclada pode ser compensado, pois a argila proporciona um ganho de estabilidade térmica com uma pequena adição de carga, no caso presente, a argila organofílica Cloisite 15A, em comparação com a quantidade de antioxidante necessário.

No estudo recente de Honorato et al. (2020), que abordou uma parte das pesquisas deste presente trabalho, as amostras dos compósitos de PET reciclado (PET-r) com a argila organofílica Cloisite 15A (C15A) apresentaram aprimoramento de suas propriedades, evidenciadas pelas caracterizações morfológicas, reológicas e térmicas. Os resultados revelaram a interação entre a matriz polimérica e a carga de argila, promovendo dessa maneira, a estabilidade térmica dos compósitos, com o aumento da temperatura de transição vítrea e temperatura de degradação. Além disso, a incorporação da argila C15A ao PET reciclado aumentou a viscosidade e os módulos elásticos dos compósitos com maiores teores desta argila. Logo, verificou-se que os compósitos apresentaram propriedades finais superiores ao polímero puro. Dessa maneira, ficou justificada uma investigação mais abrangente da interação da argila organofílica C15A com o PET reciclado, principalmente para obter maior valor em sua utilização. Portanto, nesta tese, além das análises morfológicas, reológicas e térmicas, os compósitos de PET-r/C15A também foram analisados para investigação da influência da argila C15A nas propriedades dinâmico-mecânicas e na cinética de cristalização destes materiais.

O estudo da cinética de cristalização é importante porque as propriedades finais de polímeros semicristalinos como o PET dependem significativamente do tipo e da distribuição de cristais, assim como do grau de cristalinidade atingido. Logo, a compreensão da cinética de cristalização e, por consequência, das características morfológicas do material permite um controle adequado das propriedades. É de grande importância o conhecimento da fração de cristalinidade como do teor e perfeição dos cristais em um polímero semicristalino, já que tanto suas propriedades como suas aplicações dependem destes parâmetros (Wellen, 2002).

Nesta presente pesquisa, foi abordada a cinética de cristalização não isotérmica por replicar as condições reais de processos industriais onde ocorre a variação da temperatura. Além disso, na literatura não foram encontradas publicações científicas sobre a cinética de cristalização não isotérmica de compósitos de PET reciclado com a argila Cloisite 15A,

justificando o ineditismo desta tese. Alguns autores realizaram o estudo da cinética de cristalização não isotérmica do PET reciclado incorporado em blendas (PET/HBPET) ou com outras partículas (PET/Si₃N₄) (Saeed et al., 2014 e Hao et al., 2012). No entanto, os trabalhos abrangendo compósitos de PET com argila, utilizam a matriz de PET virgem (Wang et al., 2004; Ghasemi et al., 2012; Papageorgiou et al., 2014). E nestes trabalhos, foi constatado que a incorporação da argila na matriz de PET atuou como agente nucleante, contribuindo de uma maneira geral, para acelerar o processo de cristalização. O conhecimento da influência da incorporação de cargas na cinética de cristalização do polímero fornece informações que permitem o controle sobre a temperatura, taxa de resfriamento e tempo de cristalização que são parâmetros fundamentais para o controle de processos de fabricação.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver compósitos de poli(tereftalato de etileno) reciclado com diferentes teores de argila Cloisite 15A para avaliar a influência desta argila na morfologia resultante, nas propriedades reológicas, térmicas, dinâmico-mecânicas e na cinética de cristalização dos compósitos, a fim de otimizar o uso do polímero reciclado.

2.2 Objetivos Específicos

- 1) Obter amostras de PET reciclado e seus compósitos com argila Cloisite 15A pelo método de intercalação por fusão e posterior moldagem por compressão;
- 2) Analisar a dispersão da carga na matriz de PET reciclado;
- 3) Analisar as transições térmicas do PET reciclado e seus compósitos;
- 4) Avaliar o efeito da argila Cloisite 15A na cinética de cristalização dos compósitos de PET reciclado;
- 5) Investigar o efeito de reforço da argila Cloisite 15A na matriz de PET reciclado.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Conceitos gerais sobre o poli(tereftalato de etileno) (PET)

O poli(tereftalato de etileno)(PET) é um polímero termoplástico da família dos poliésteres usado em vários segmentos industriais, incluindo filme, fibra, produtos injetados e soprados (Wellen et al., 2011). A sua principal utilização está direcionada para a indústria de bebidas carbonatadas, porém, o mercado estendeu-se para frascos soprados nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (Pereira, 2010).

Na década de 1930, Wallace H. Carothers sintetizou o primeiro poliéster linear com base nos monômeros de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno, porém, algumas características como a falta de estabilidade hidrolítica e baixa temperatura de fusão, reduziam a qualidade final do produto. Mais tarde, em 1946, os químicos ingleses, Whinfield e Dickson sintetizaram o poli(tereftalato de etileno)(PET), com alta temperatura de fusão, aproximadamente 265°C (Romão et al., 2009). A partir da década de 60 inicia-se o processo de aceitação do PET para embalagens alimentícias, impulsionado pelo processo de injeção e sopro desenvolvido em 1973 pela DuPont com aplicação em garrafas. O PET revolucionou o mercado de embalagens, especialmente o de bebidas carbonatadas. Em 1977, têm-se relatos da amplitude da utilização do PET em diversas embalagens e como plástico de engenharia apropriado para várias indústrias de manufatura (Koschevic et al., 2016). No Brasil, o PET chegou em 1988 sendo utilizado primeiramente na indústria têxtil. A partir de 1993, passou a ser utilizado no setor de embalagens, principalmente para os refrigerantes (ABIPET, 2020).

O processo de síntese do poli(tereftalato de etileno)(PET) acontece pela reação de esterificação entre o ácido tereftálico (TPA) e o etileno glicol (EG), resultando na água como

subproduto ou também pela reação de transesterificação entre o etileno glicol e dimetil tereftalato com metanol como subproduto. Para obter-se polímeros de alta massa molar, aplica-se a polimerização em estado sólido. A estrutura molecular do PET é apresentada na Figura 1. A hidrólise do PET seria a reação reversa à polimerização deste polímero. Pode-se afirmar que quando submetido a altas temperaturas, aumenta-se a capacidade de hidrólise do PET. Portanto, é necessária uma etapa de secagem anterior a qualquer processamento em que ocorra a fusão do PET (Sirelli, 2008).

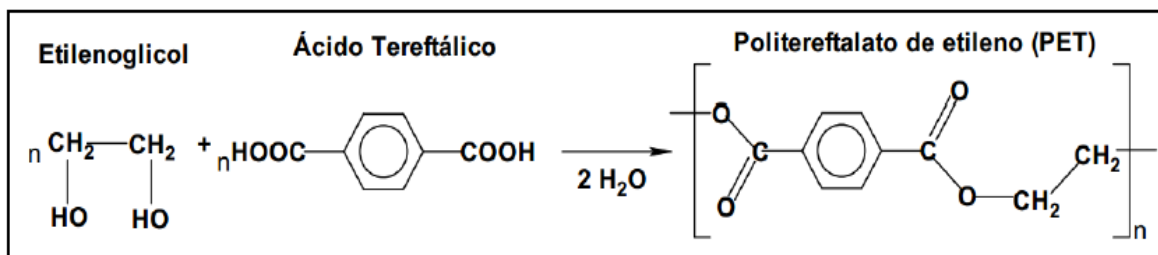


Figura 1 – Estrutura molecular do PET. Adaptado de Koschevic (2016).

Em relação a sua morfologia, o PET pode se apresentar tanto como um material amorfo (transparente) quanto como um material semicristalino (opaco). Este comportamento depende da sua história térmica e das condições de processamento. Esta característica se deve ao fato deste polímero conter um anel benzênico na sua unidade repetitiva, o que faz com que a sua velocidade de cristalização seja lenta, em comparação com outros materiais de cadeia simples como, por exemplo, polipropileno (PP), polietileno (PE), poliestireno (PS), entre outros. O grau de cristalinidade de um polímero é a relação estequiométrica entre as estruturas cristalinas e amorfas. O grau de cristalinidade influencia diretamente as propriedades finais do produto (Koschevic et al., 2016).

A crescente utilização do PET em relação aos demais termoplásticos deve-se as suas variadas propriedades como: excelente estabilidade térmica, propriedades de barreira a gases, alta resistência química, leveza, aparência nobre (brilho e transparência), propriedades mecânicas atrativas a altas temperaturas, facilidade de processamento e baixo custo de produção (Soares Júnior, 2010). Nesse contexto, o poli(tereftalato de etileno)(PET) é considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia. Isto é comprovado pela sua larga utilização industrial. Pode-se afirmar que na indústria alimentícia, as embalagens de PET assumiram o papel que antes era desempenhado por outros materiais como metais e vidros (cerâmicos). A grande aceitação das embalagens de PET se deve a algumas características

como leveza, fácil manuseio e transporte, além da transparência permitindo a visualização do produto a ser consumido. O Brasil é um grande mercado consumidor do PET. O país busca atuar numa economia circular, composta por uma indústria diversificada, que utiliza o PET reciclado em seus produtos. De acordo com o 11º Censo da Reciclagem do PET no Brasil, o país reciclou 55% das embalagens de PET descartadas pela população em 2019. O volume equivale a 311 mil toneladas do produto (12% acima do registrado em 2018). O desempenho brasileiro é superior ao de países desenvolvidos, como os Estados Unidos, que reciclam 29% de suas embalagens PET. Ademais, mesmo a União Europeia que, apesar de coletar 58,2% do PET pós-consumo, não recicla o material e envia boa parte dele para ser processado em outros países mais pobres (Ciclo vivo, 2021).

3.2 Processo de reciclagem do poli(tereftalato de etileno) (PET)

A disseminação do uso do poli(tereftalato de etileno)(PET) em escala industrial trouxe um grande problema, a saber, o descarte inadequado dos produtos de PET que geram um enorme passivo ambiental. Logo, por pressão ambiental, fez-se necessário o surgimento de um novo setor industrial: a indústria de reciclagem do PET (Awaja et al., 2005). A reciclagem de materiais poliméricos pode ser classificada em quatro categorias: primária, secundária, terciária e quaternária. As reciclagens primária e secundária também são conhecidas como reciclagem mecânica (Romão et al., 2009). A reciclagem primária é conhecida como reciclagem pré-consumo por utilizar resíduos industriais limpos, ou seja, não contaminados por impurezas. A reciclagem secundária, também chamada de pós-consumo, processa resíduos plásticos que foram descartados no lixo (Dias, 2016). A reciclagem terciária também denominada de reciclagem química é aquela em que ocorre a decomposição dos resíduos plásticos, por meio de processos químicos ou térmicos, em petroquímicos básicos: monômeros ou misturas de hidrocarbonetos que servem como matéria prima em refinarias ou centrais petroquímicas (Dias, 2016). A reciclagem quaternária, também chamada de energética, é um processo tecnológico de recuperação de energia de resíduos poliméricos por incineração controlada. Pode ser aplicada quando a reciclagem mecânica ou química do resíduo polimérico não for econômica. Logo, é possível fazer uso de seu conteúdo energético através da incineração levando em consideração que o conteúdo energético dos polímeros seja alto e muito maior do que de outros materiais. (Spinacé et al., 2005).

No Brasil, a principal rota praticada de reciclagem do PET é a reciclagem mecânica (Romão et al., 2009). A reciclagem mecânica consiste basicamente na remoção de

contaminantes por classificação (separação), moagem, lavagem, secagem e reprocessamento por fusão (Awaja et al., 2005 e Spinacé et al., 2005). As etapas para realização da reciclagem mecânica podem variar devido à procedência e o tipo de polímero, além das diferenças de investimentos e equipamentos utilizados nas plantas de processamento. Devido a interesses econômicos da indústria do setor de reciclagem, no sentido de garantir proteção de seus procedimentos e patentes, não existem muitos detalhes sobre os processos industriais. Os esforços atuais estão voltados na obtenção de um produto acabado obtido de polímero reciclado que possua propriedades as mais próximas possíveis do polímero virgem, para serem empregados na confecção de materiais com aplicações mais nobres (Spinacé et al., 2005). Uma ilustração da rota de reciclagem mecânica do PET é apresentada na Figura 2.



Figura 2 – Ciclo da reciclagem mecânica. Adaptado de Reciclagem no meio-ambiente (2020).

O processo de classificação consiste basicamente em separar as garrafas PET do PVC, PE e de outros recipientes plásticos. Além disso, busca-se limitar a presença de outros contaminantes como vidro, metal, papel, entre outros, que podem interferir nas propriedades do polímero reciclado. Essa separação ou classificação pode ser feita de maneira manual ou automatizada. A separação manual pode ser facilitada pela identificação da simbologia contida no produto acabado. A Figura 3 apresenta a simbologia em conformidade com a norma da ABNT NBR 13.230: Embalagens e acondicionamentos plásticos recicláveis – Identificação e simbologia. A separação de maneira automatizada pode ser realizada com base na diferença de densidade entre os polímeros. É muito utilizada para o polietileno (PE), o

polipropileno (PP), o poliestireno (PS), o poli(cloreto de vinila) (PVC) e o poli(tereftalato de etileno) (PET) e é realizada em tanques de flotação ou hidrociclones (Awaja et al., 2005 e Spinacé et al., 2005).

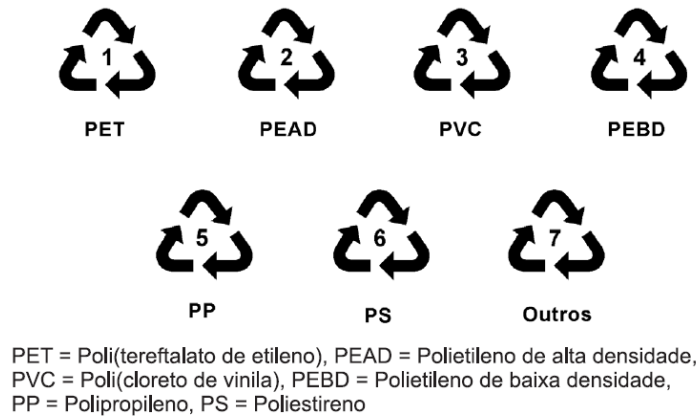


Figura 3 – Simbologia aplicada para identificação de embalagens de plástico segundo a ABNT NBR 13.230:2008. Adaptado de Spinacé et al. (2005).

Após o processo de separação, o PET pós-consumo passa para a etapa de moagem a fim de facilitar o seu reprocessamento. Essa etapa ocorre em moinhos de facas rotativas e o polímero, ao final da moagem, estará na forma de *flakes* (flocos). É necessária a realização de um peneiramento destes *flakes* a fim de acomodar melhor o material no equipamento de reprocessamento, como a extrusora ou a injetora. É importante que o material moído tenha dimensões uniformes para que a fusão também ocorra uniformemente. A presença de pó proveniente da moagem é inconveniente, pois este funde antes e atrapalha o escoamento do material nos equipamentos de processo (Awaja et al., 2005 e Spinacé et al., 2005).

O PET moído é lavado normalmente em tanques contendo água ou solução de detergente aquecido. Nesta etapa é necessária a remoção de resíduos de detergente. A água de lavagem é tratada e reutilizada no processo. A secagem do material é importante, pois alguns polímeros como os poliésteres ou as poliamidas, podem sofrer hidrólise durante o reprocessamento. O resíduo de detergente pode agir como catalisador na hidrólise. A secagem pode ser feita por processo mecânico e/ou térmico. O reprocessamento é o procedimento no qual o material reciclado será transformado em produto acabado. Entre os processos de fabricação que podem ser utilizados para o reprocessamento de polímeros estão: a injeção, moldagem por compressão, extrusão e a termoformagem (Spinacé et al., 2005).

A indústria da reciclagem de PET tem um papel fundamental no reuso destes materiais que anteriormente eram lançados no meio ambiente, além de oferecer vários benefícios ambientais, dentre os quais podem ser destacados:

- (1) cada tonelada de PET reciclado, que vem a substituir a resina de PET virgem, gera uma economia de 3,8 barris de petróleo;
- (2) economia de espaço em aterros sanitários;
- (3) redução do consumo de energia em 84%, em comparação com o PET, e uma redução de 71% na emissão de gases de efeito estufa (Salminen, 2013).

O poli(tereftalato de etileno)(PET) é um polímero 100% reciclável, porém, o material reciclado apresenta heterogeneidades oriundas da degradação sofrida pelo polímero durante as etapas de reciclagem (moagem, lavagem, secagem, extrusão, etc.) acarretando em degradação por cisalhamento, termo-oxidativa e por hidrólise. O PET é um poliéster que assim como as poliamidas e os poliuretanos são mais susceptíveis à hidrólise, resultando na redução da massa molar. Em todos os casos ocorre um aumento da polidispersidade do tamanho das cadeias, afetando algumas propriedades tais como aparência, resistência química e características mecânicas. (Spinacé et al., 2005).

O PET reciclado pode ser aplicado na indústria têxtil, em embalagens, entre outros. Entretanto, diversos estudos são realizados no sentido de buscar outras aplicações para este material, diversificando sua reutilização, e desse modo, reduzindo de maneira eficaz os passivos ambientais. Na literatura encontram-se diversas pesquisas para aplicações do PET reciclado: utilização do mesmo como aditivo para asfalto (Ahmadinia et al., 2012 e Sojobi et al., 2016), adição de PET ao concreto (Albano et al., 2009 e Fraternali et al., 2014), outras alternativas para o uso do PET reciclado envolve estudos sobre misturas poliméricas: PET/PP e PET reciclado/PP-EP (Souza et al., 2015), PET reciclado/PBT (Nofar et al., 2019), PET virgem/ PET reciclado (Velasquez et al., 2019 e Lee et al., 2013), entre outros. A reciclagem do PET é extremamente indispensável. Contudo, este processo resulta no decréscimo das propriedades deste polímero devido à diminuição da massa molar que pode comprometer a sua permeabilidade. Portanto, para suprir essa limitação, uma alternativa viável é a produção de compósitos com matriz de PET reciclado.

3.3 Materiais compósitos

Os avanços tecnológicos em diversas áreas tornaram necessário o desenvolvimento de materiais com propriedades que não podem ser atendidas pelas ligas metálicas, materiais cerâmicos ou pelos materiais poliméricos convencionais. Por exemplo, a indústria aeronáutica, na qual os engenheiros buscam materiais estruturais com determinadas características como: baixa densidade, elevada resistência mecânica e que apresentem resistência à abrasão, ao impacto e à corrosão. Essa é uma combinação de características consideravelmente formidável, pois com frequência, os materiais mais resistentes são relativamente densos e o aumento da resistência ou da rigidez resulta, em geral, em uma diminuição da resistência ao impacto.

No sentido de ampliar as combinações e as faixas das propriedades dos materiais, foram e ainda estão sendo desenvolvidos os materiais compósitos. De uma maneira geral, pode-se considerar um compósito como sendo qualquer material multifásico que exiba uma proporção significativa das propriedades de ambas as fases que o constituem, de tal modo que é obtida uma melhor combinação de propriedades (Callister, 1999). Os materiais compósitos sempre existiram na natureza, como exemplo, pode-se dizer que as plantas são compósitos reforçados com fibras celulósicas. O bambu pode ser considerado um material compósito porque as fibras de celulose são reforçadas com sílica, o que lhe confere como propriedades a excepcional elasticidade e resiliência. Da mesma forma, o fluxo sanguíneo plasmático forma a matriz e os glóbulos vermelhos estão dispersos nele. Um dos primeiros compósitos criados pelo homem é um material usado no antigo Egito, que era uma mistura de argila com palha de grãos para a construção de abrigos (Pasăre et al., 2018).

Muitos materiais compósitos são constituídos por apenas duas fases: uma é chamada de matriz, que é contínua e envolve a outra fase, chamada de fase dispersa. As propriedades dos compósitos são função das propriedades das fases constituintes, das suas quantidades relativas e da geometria da fase dispersa. Nesse contexto, por "geometria da fase dispersa" subentende-se a forma, tamanho médio, distribuição e orientação das partículas. Na Figura 4 é apresentado um esquema para a classificação de materiais compósitos em três divisões principais: os compósitos reforçados com partículas, os compósitos reforçados com fibras e os compósitos estruturais. Ainda, existem ao menos duas subdivisões para cada uma delas. A fase dispersa para os compósitos reforçados com partículas possui os eixos iguais, isto é, as dimensões das partículas são aproximadamente as mesmas em todas as direções. Nos

compósitos reforçados com fibras, a fase dispersa possui a geometria de uma fibra, ou seja, uma grande razão entre o comprimento e o diâmetro. Os compósitos estruturais são combinações de compósitos e materiais homogêneos (Callister, 1999).

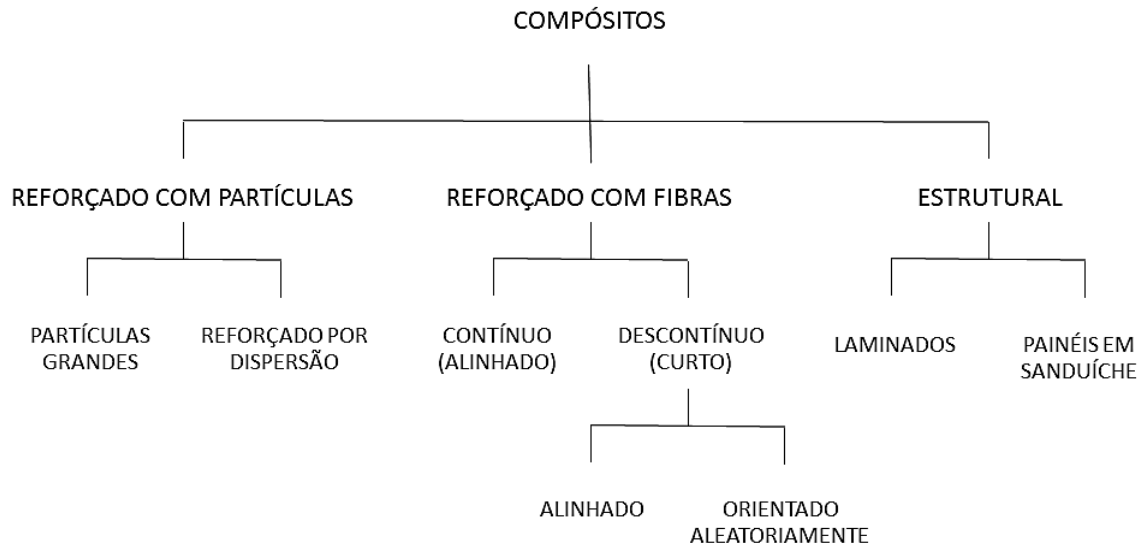


Figura 4 – Classificação dos materiais compósitos. Adaptado de Callister (1999).

3.3.1 Compósitos de matriz polimérica

Os compósitos poliméricos possuem a fase contínua, ou matriz, constituída de uma resina polimérica e outros materiais como fase dispersa. Existe um grande número de materiais que podem ser utilizados como carga ou enchimento da matriz polimérica. Estes materiais são definidos como compostos orgânicos e inorgânicos naturais ou sintéticos na forma de pó, fibras ou tecidos. As cargas em pó, sendo finamente ou grosseiramente dispersas, podem ser divididas em dois grupos (Ivanov et al., 2001):

- (1) compostos inorgânicos: óxidos (Ni et al., 2018), metais (Tang et al., 2012), talco (Qiu et al., 2014), argilas (Kracalik, 2018), mica (Jiang et al., 2013), grafite (Bobic et al., 2014), etc.
- (2) compostos orgânicos: poliestireno (Yang et al., 2012), borracha (Ozdemir et al., 2016), etc.

Existe também uma rica variedade de enchimentos classificados como fibras. São as fibras inorgânicas: como fibras de vidro (Garay et al., 2015) e basalto (Lu et al., 2014); e fibras orgânicas: como aramida (Cataldo et al., 2009), fibras de carbono (Shi et al., 2012) e fibras de viscosa (Korpela et al., 2014).

3.3.2 Preparação de materiais compósitos de matriz polimérica

Segundo Izzati et al. (2014), os compósitos/nanocompósitos podem ser preparados pelas seguintes técnicas de processamento: (1) intercalação, que consiste de três submétodos (intercalação de polímero ou pré-polímero, polimerização *in situ* e intercalação no estado fundido), (2) agitação ultrassônica, (3) mistura direta, (4) método sol-gel, (5) modificação orgânica e (6) solubilização.

O método de intercalação por fusão tem grandes vantagens em relação à intercalação de polímeros em solução e a intercalação *in situ*. Isto acontece por duas razões. Primeiramente, por ser benéfico para o meio ambiente uma vez que não envolve solventes orgânicos. Em segundo lugar, pela compatibilidade com processos industriais como moldagem por extrusão e injeção (Izzati et al., 2014). Este método também se torna atrativo devido à sua versatilidade, simplicidade e menor custo que os processos de polimerização *in situ*. Dentre as técnicas para processamento de polímeros no estado fundido, a extrusora dupla-rosca tem provado ser bastante eficiente para exfoliação e dispersão das camadas de silicato. Devido às altas taxas de cisalhamento e promover o bom contato polímero-argila/organoargila, este tipo de extrusora leva a formação de compósitos com propriedades superiores em comparação aos produzidos pela técnica de polimerização *in situ* (Sirelli, 2008). O processo de intercalação e esfoliação de uma matriz polimérica com uma argila organicamente modificada é ilustrado na Figura 5.

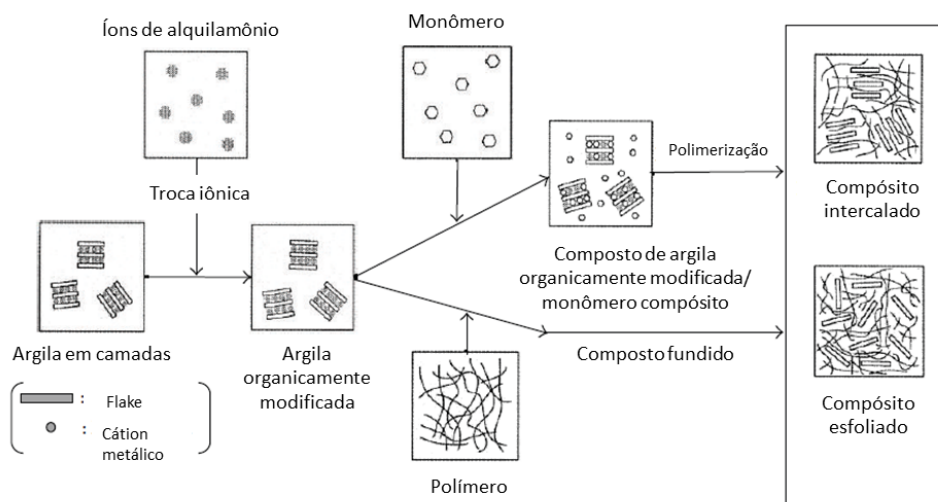


Figura 5 - Processo de intercalação e esfoliação de compósitos. Adaptado de Izzati et al. (2014).

3.4 Argilas organofílicas

As argilas podem ser constituídas por uma mistura de vários argilominerais (minerais específicos das argilas) ou somente por um deles (Ribeiro, 2013). As argilas organofílicas pertencem à classe mineral dos silicatos, sendo os filossilicatos (silicatos em camada), amplamente aplicados em estudos com compósitos (Calcagno, 2007). Estas argilas contêm moléculas orgânicas intercaladas entre as camadas estruturais (Paiva, 2008).

A maioria das argilas organofílicas é obtida a partir de argilas esmectíticas, entre elas a montmorilonita, devido a algumas características intrínsecas como o pequeno tamanho de seus cristais e a grande capacidade de troca de cátions (CTC), o que permite reações rápidas de intercalação e praticamente 100% de trocas catiônicas. Além disso, a expansão que ocorre na distância interplanar basal permite seu estudo preciso por difração de raios X (DRX). As argilas esmectíticas são hidrofílicas e incompatíveis com polímeros, principalmente os olefínicos que são apolares e hidrofóbicos. Logo, para que haja a adesão entre a carga e o polímero, a argila deve ter sua polaridade alterada tornando-se assim organofílica (Ribeiro, 2013). Sendo assim, o processo de troca iônica é frequentemente empregado para o desenvolvimento dos compósitos, melhorando a compatibilização entre argilas e matrizes poliméricas. Neste caso, para que ocorra a dispersão da argila na matriz polimérica, são utilizados agentes de compatibilização nas reações de troca. Para que os filossilicatos hidrofílicos se tornem organofílicos, os cátions hidratados das intercamadas devem ser trocados com surfactantes catiônicos, como por exemplo, o alquilamônio. Estas argilas modificadas (ou organoargilas), sendo organofílicas, têm energia superficial menor, e são compatíveis com polímeros orgânicos apolares, além de aumentarem a distância intercamadas, o que facilita a intercalação, tanto por monômeros, quanto por polímeros, sob condições bem definidas. De um modo geral, quanto maior for o tamanho das cadeias do surfactante e a densidade de carga da argila, maiores serão as distâncias entre as camadas desta argila (Sirelli, 2008).

3.4.1 Preparação da argila organofílica

A preparação das argilas organofílicas ocorre geralmente pela técnica de troca iônica. Neste procedimento, a modificação superficial da argila montmorilonita é realizada com a substituição de cátions trocáveis (geralmente Na^+ que é mais facilmente trocável por ser

monovalente) presentes nas galerias da argila, por cátions orgânicos de sais quaternários de amônio (surfactantes catiônicos) ou mesmo outros tipos de sais, em solução aquosa. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila é limitada pela capacidade de troca de cátions da argila. A técnica de troca de íons consiste basicamente em dispersar a argila em água quente, adicionar o sal quaternário de amônio previamente dissolvido e manter em agitação sob determinado período, lavar para retirar o excesso de sal que não reagiu, filtrar, secar e desagregar o material obtido. A Figura 6 apresenta um esquema da síntese de argilas organofílicas pela técnica de troca de cátions (Paiva et al., 2008).

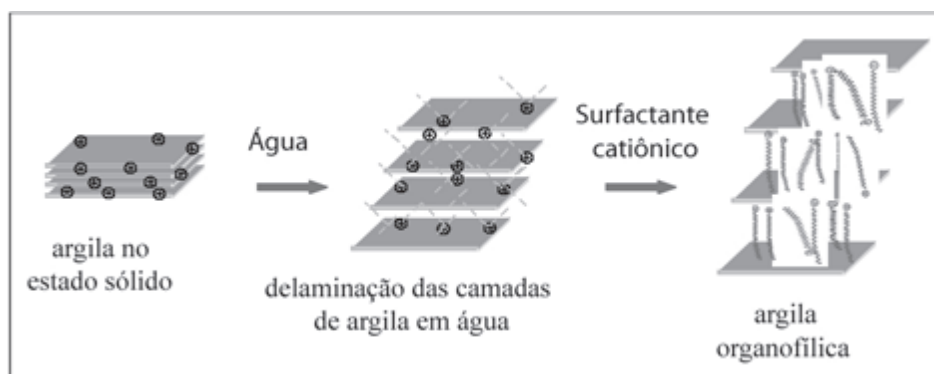


Figura 6 – Preparação da argila organofílica pela troca de cátions. Adaptado de Paiva et al. (2008).

3.4.2 Estrutura da argila organofílica

A estrutura da argila organofílica apresentará diferentes arranjos de acordo com a densidade de carga da argila e do íon surfactante. Os íons de alquilamônio podem ter orientação paralela à superfície das camadas de argila como monocamada ou bicamada, ou dependendo da densidade de empacotamento os íons podem ficar em posições pseudo-tricamada ou ainda, ficarem inclinados como uma estrutura parafínica, podendo ser monocamada ou bicamada, de acordo com a ilustração da Figura 7. As orientações dos íons de alquilamônio em argilas organofílicas foram inicialmente deduzidas por medidas de difração de raios X e infravermelho (Paiva et al., 2008). No entanto, foi proposto um modelo mais realístico usando experimentos em FTIR associados à Difração de Raios-X para investigar a estrutura interlamelar e o estado das fases de alquilamônio intercaladas entre as camadas de silicato (Vaia et al., 1994).

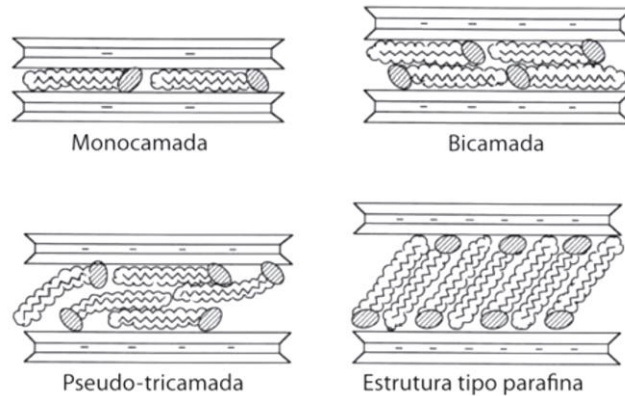


Figura 7 – Íons de alquilamônio entre as galerias de argila organofílica. Adaptado de Paiva et al. (2008).

A Figura 8 mostra uma representação esquemática das estruturas intercaladas por cadeias alquílicas de sais quaternários de amônio com diferentes comprimentos. Nesta figura, pode ser observado que com o aumento do número de átomos de carbono, as cadeias adotam estruturas mais ordenadas (Paiva et al., 2008). Uma vez dispersa nas matrizes poliméricas, as argilas podem apresentar algumas morfologias distintas que serão apresentadas no próximo item.

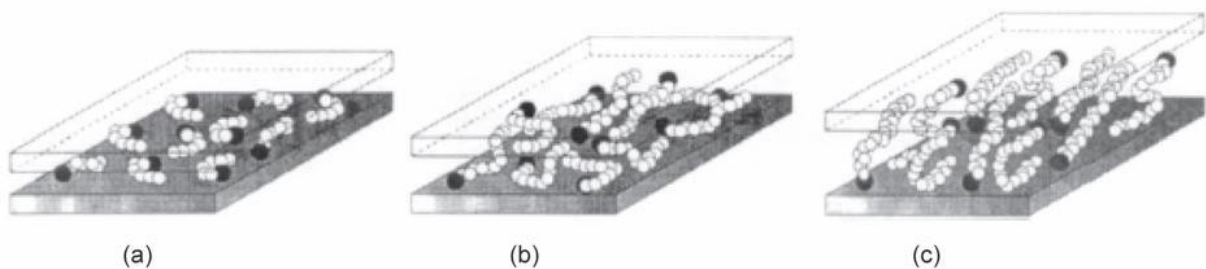


Figura 8 – Modelos de agregação de cadeias alquílicas: (a) cadeias curtas isoladas, monocamada lateral; (b) cadeias de comprimento intermediário, desordem no plano e interligação para formar estruturas quase bicamadas; (c) cadeias compridas: ordem das camadas intermediárias aumenta levando à formação de um meio tipo líquido cristalino. Adaptado de Paiva et al. (2008).

3.4.3 Morfologia das argilas

Na preparação de compósitos poliméricos podem-se distinguir três tipos de morfologia das argilas: a intercalada, a esfoliada e a híbrida. Contudo, quando a dispersão da carga não resulta em inclusões de tamanho nanométrico, forma-se um compósito convencional (Calcagno et al., 2007). A Figura 9 ilustra as morfologias aqui citadas. As

argilas são compostas por finas camadas e o aprimoramento nas propriedades dos compósitos varia de acordo com a sua distribuição na matriz polimérica. Quando há pouca afinidade com o polímero e os espaços interlamelares da argila não se expandem, são formadas estruturas chamadas tactóides. No caso de estruturas intercaladas, existe alguma afinidade entre o polímero e a argila, criando baixos níveis de expansão da argila intercalada e estruturas multicamadas empilhadas bem ordenadas. No caso de estruturas esfoliadas, as camadas de argila são bem separadas em plaquetas únicas dentro da matriz polimérica. Este formato é preferido e ocorre se houver uma ótima afinidade entre o polímero e a argila (Kim et al., 2013).

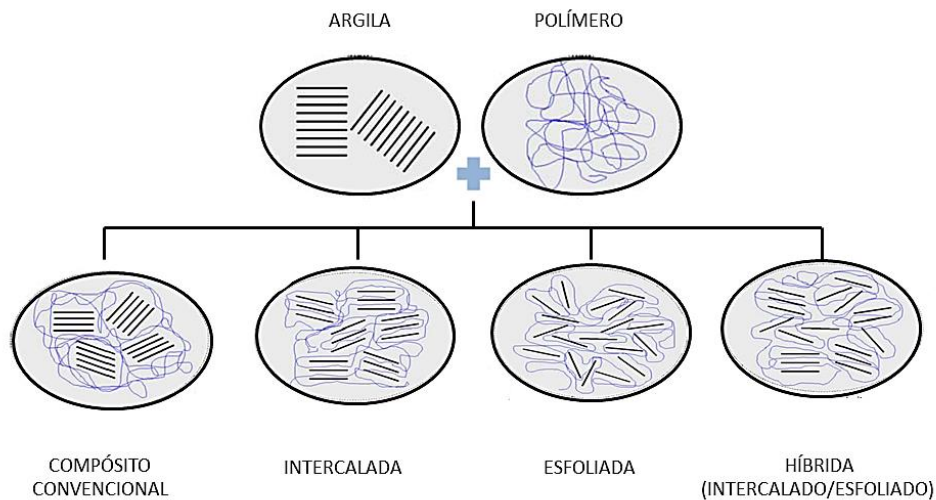


Figura 9 – Tipos de morfologias da argila dispersa em compósitos de matriz polimérica. Adaptado de Calcagno et al. (2007).

As estruturas esfoliadas proporcionam melhores propriedades e exibem os mais altos níveis de dispersão de argila e interações poliméricas. A hidrofobicidade apropriada de argila e compatibilidade entre argila organicamente modificada com a matriz polimérica são fatores críticos na formação de compósitos. O grande espaçamento entre as camadas da argila, bem como a probabilidade para que ocorra uma interação entre a argila e o polímero, também deve ser considerado a fim de desenvolver estruturas esfoliadas (Kim et al., 2013).

Os primeiros nanocompósitos contendo camadas de silicatos dispersas individual e uniformemente em uma matriz polimérica foram desenvolvidos por pesquisadores da Toyota do Japão usando Nylon-6. Eles obtiveram Nylon-6 através da polimerização intercalativa da ϵ -caprolactama, resultando em nanocompósitos esfoliados com um aumento significativo do

módulo de Young e da tensão de ruptura, mesmo com pouca carga de argila (Oliveira et al., 2017).

A estrutura morfológica de nanocompósitos de matriz polimérica com filossilicatos tem sido caracterizada usando Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão. A Difração de Raios-X possibilita inferir sobre a morfologia da argila e tem sido uma das técnicas mais utilizadas. As argilas montmorilonita (originais ou modificadas) apresentam arranjos cristalinos ordenados, cujo espaço nas galerias (d_{001}) é da ordem de 10\AA a 40\AA e pode ser avaliada por DRX em ângulos rasantes ($2^\circ < 2\theta < 10^\circ$) (Calcagno, 2007). No entanto, esta técnica não fornece informações sobre a distribuição espacial das nanopartículas de argila organofílica e possíveis heterogeneidades estruturais nos nanocompósitos (Lee et al., 2013 e Sharif-Pakdaman et al., 2013). A Microscopia Eletrônica de Transmissão, no entanto, permite uma análise qualitativa mais completa da estrutura interna, da distribuição espacial das várias fases e uma visualização direta de defeitos na estrutura (Calcagno, 2007). No trabalho desenvolvido por Acik et al. (2016), a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi usada para entender essas discrepâncias e as interações entre o polímero (PLA), o compatibilizador (E-GMA) e a argila organofílica (Cloisite 25A). Na Figura 10 as micrografias dos nanocompósitos evidenciaram dispersão mista da argila orgânofílica, com esfoliação parcial, intercalação e pequenos tactóides.

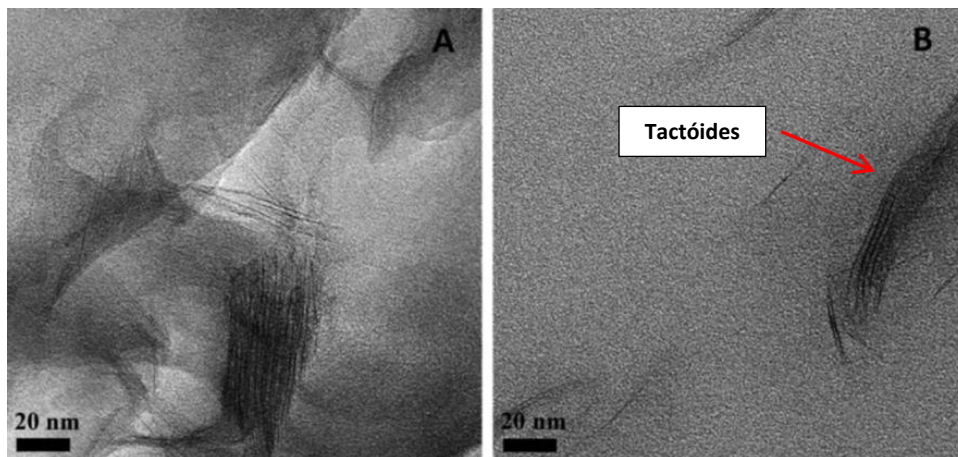


Figura 10 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos contendo 2% em peso de argila Cloisite 25A: (a) PLA / C25A e (b) PLA / E-GMA / C25A. Adaptado de Acik et al. (2016).

Em outra pesquisa desenvolvida por Lee et al. (2013), nanocompósitos de polietileno com a argila organofílica Cloisite 30B, foram analisados por microscopia eletrônica de transmissão e mostrou que a morfologia exibida poderia ser classificada como parcialmente intercalada / esfoliada. O motivo seriam as fortes interações entre o grupo éster carboxílico da matriz de poliéster e o grupo OH da argila orgânica. Na Figura 11 a amostra CNC-1 possui 1% e CNC-3 tem 3 % de argila organofílica.

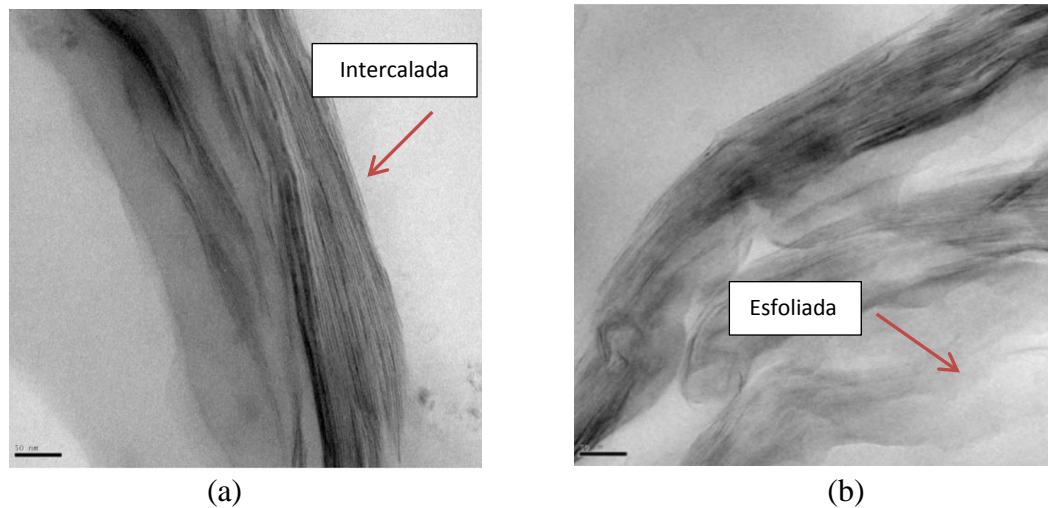


Figura 11 – Micrografias eletrônicas de transmissão dos nanocompósitos de Polietileno com argila Cloisite 30B: (a) CNC-1 e (b) CNC-3. Adaptado de Lee et al. (2013).

3.5 Compósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET)

Na literatura podem-se verificar diversos trabalhos sobre compósitos de PET utilizando diferentes materiais de reforço: compósitos de PET com nanotubos de carbono (Gorrasi et al., 2014), PET auto reforçado (Wu et al., 2018), compósitos de PET contendo aditivos à base de fósforo e boro (Kilinc et al., 2015), Compósitos de PET e óxidos de C e Fe (Bento et al., 2016). Também existem muitos estudos utilizando o PET reciclado como, por exemplo: PET reciclado/PAN (Chinchillas-Chinchillas et al., 2020), PET reciclado/fibras de carbono (Baek et al., 2018), compósitos de PET reforçados com fibras de PET reciclado (Wu et al., 2016), PET reciclado/ fibras de sisal (Santos et al., 2014), PET reciclado/fibra de vidro (Mondadori et al., 2011), PET reciclado/TPU (Fang et al., 2018). No estudo de Gorrasi et al. (2014), a incorporação de nanotubos de carbono com argila mostrou através da análise termogravimétrica, que houve um aprimoramento substancial na estabilidade térmica dos compósitos híbridos de PET/argila-nanotubos de carbono. Isto foi atribuído ao efeito de barreira das lamelas dispersas de argila na matriz de PET. Além disso, a presença de

nanotubos de carbono impediu a termo-oxidação do PET pelo aprisionamento de radicais livres produzidos durante a varredura térmica. A Figura 12 apresenta as curvas termogravimétricas (TGA) do PET puro e dos compósitos com diferentes porcentagens de argila-nanotubos de carbono.

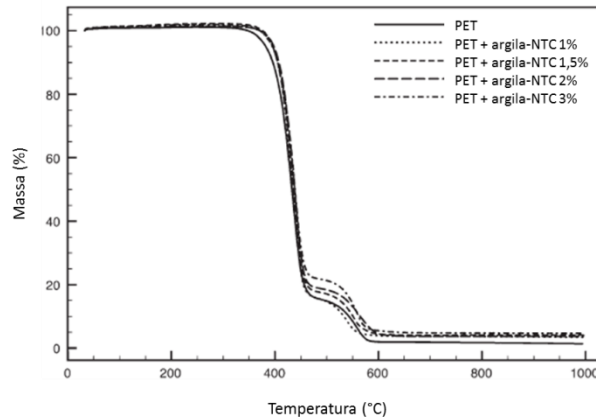


Figura 12 – Curvas de TGA do PET e compósitos de argila-nanotubos de carbono. Adaptado de Gorrasi et al. (2014).

Gao et al. (2013) estudaram as propriedades térmicas de compósitos de PET com nanopartículas de carbonato de cálcio. A Tabela 1 apresenta os resultados das propriedades térmicas para as amostras em questão. Os resultados das análises de DSC mostraram que houve uma mudança da temperatura do pico de cristalização (T_c) para um valor mais alto pela adição de até 5% de CaCO_3 em peso, sendo esta evidência de que o carbonato de cálcio pode atuar como agente nucleante. A temperatura de transição vítrea (T_g) aumentou com a incorporação de nanopartículas de CaCO_3 . Geralmente a T_g de uma matriz polimérica tende a aumentar com a adição de nanopartículas, devido às interações entre as cadeias do polímero e as nanopartículas, e pela redução da mobilidade da cadeia macromolecular na zona circundante as nanopartículas.

Tabela 1 – Propriedades térmicas dos compósitos PET/ CaCO_3 . Adaptado de Gao et al. (2013).

Amostra	T_g (°C)	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET	69	250	188	21,73	15,52
PET/1% CaCO_3	70	251	190	25,43	18,35
PET/3% CaCO_3	73	251	191	27,94	20,57
PET/5% CaCO_3	76	251	192	31,22	23,35
PET/7% CaCO_3	77	251	191	28,31	21,98

Também a partir das curvas de termogravimetria, que são apresentadas na Figura 13, verificou-se que os compósitos de PET e CaCO_3 apresentaram boas estabilidades térmicas, uma vez que nenhuma perda notável de massa ocorreu até 360°C .

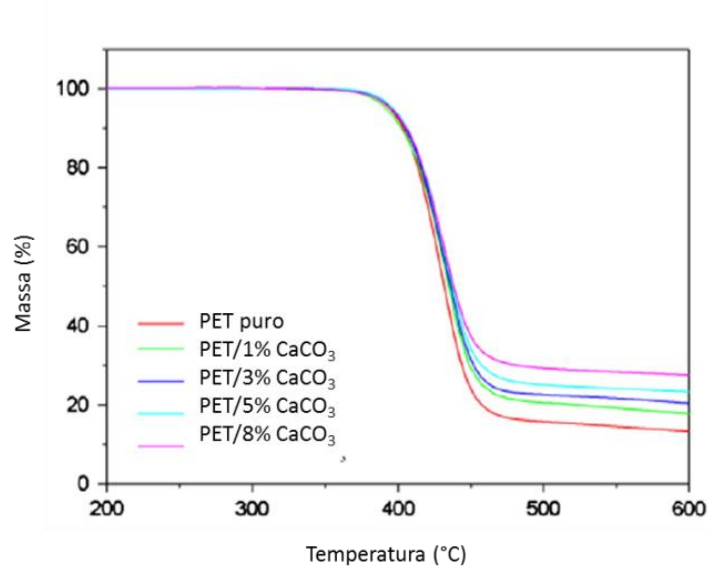


Figura 13 – Propriedades térmicas dos compósitos de PET/ CaCO_3 : termogramas do PET puro e seus compósitos. Adaptado de Gao et al. (2013).

No campo de estudo de materiais compósitos com matriz de PET e adição de cargas para melhoria das propriedades, encontram-se diversos trabalhos (Majdzadeh-Ardakani et al., 2017; Kracalik et al., 2018; Velásquez et al., 2019) envolvendo a adição de argilas como cargas de reforço. Isto porque a adição de nanopartículas como preenchimento da matriz polimérica e uma efetiva dispersão favorecem o reforço do polímero, por exemplo, aprimorando seu comportamento mecânico. As propriedades de barreira, térmicas e reológicas são melhoradas dependendo do grau de dispersão, do tipo de polímero e das argilas orgânicas (Banda-Cruz et al., 2017).

As argilas também são muito usadas para melhorar as propriedades de barreira, formando um labirinto ou “caminho tortuoso”, ilustrado na Figura 14, que retarda e aumenta o percurso das moléculas de gás na matriz polimérica causando o decréscimo do coeficiente de permeabilidade (Sirelli et al., 2008).

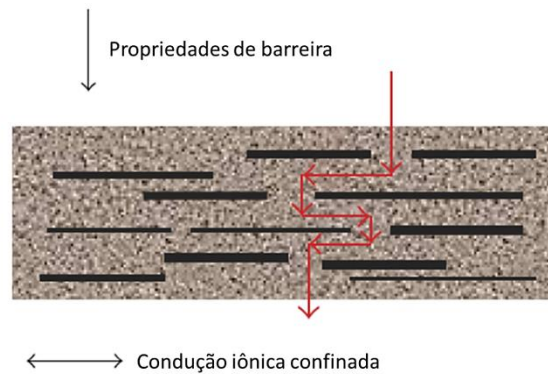


Figura 14 – Propriedade de barreira de nanopartículas nas matrizes poliméricas. Adaptado de Izatti et al. (2014).

Os argilominerais como a montmorilonita (MMT) despertaram grande interesse como materiais de reforço para matrizes poliméricas devido a alguns fatores como o fato da alta razão de aspecto e a possibilidade de intercalação/esfoliação das camadas do argilomineral no polímero. Esses argilominerais possuem uma camada estrutural, tipicamente de 1nm de espessura, que se for corretamente esfoliada, pode produzir uma matriz polimérica com um grande número de partículas finamente dispersas com aproximadamente 1 μ m de dimensões laterais. Outra grande vantagem da produção de compósitos polímero/argila está no fato de aprimorar consideravelmente as propriedades dos materiais com pequenas quantidades de carga mineral. Entre as características que podem ser melhoradas incluem o módulo de elasticidade, resistência ao calor, diminuição da permeabilidade a gases, flamabilidade. (Ribeiro, 2013).

Gorrasi et al. (2014) também avaliaram por análise dinâmico-mecânica o módulo elástico de compósitos de PET/argila-nanotubos de carbono. Os resultados, na Figura 15, mostraram uma melhora no módulo elástico com o aumento percentual da carga no compósito. Tal melhoria se deve principalmente ao efeito das lamelas de argila que atuam como agente de reforço. O aumento é particularmente relevante em altas temperaturas: a 50°C o módulo aumenta de um fator 2 para 1% de argila-nanotubos de carbono e de um fator 2,5 para 3% de carga. O aumento do módulo para todas as amostras que ocorrem a 60°C também pode ser devido a um desprendimento da orientação nas amostras moldadas ocorrendo próximo à temperatura de transição vítrea.

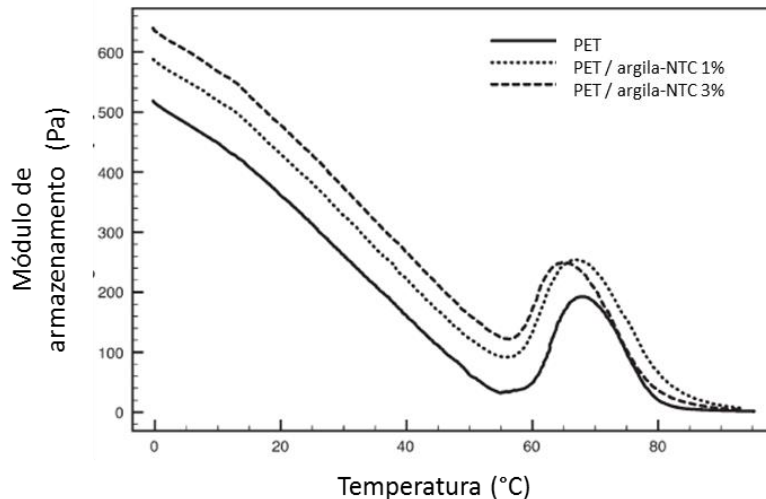


Figura 15 – Curvas de DMA do PET e compósitos com 1% e 3% de argila-nanotubos de carbono. Adaptado de Gorrasi et al. (2014).

O trabalho desenvolvido por Lai et al. (2008) avaliou o efeito de dois tipos de modificadores de argila ($\text{Ø}_3\text{P}^+\text{-C4}$ e $\text{Me}_3\text{N}^+\text{-C16}$) em compósitos de PET/argila em relação às suas propriedades físicas (ópticas), estabilidade térmica e propriedades mecânicas (resistência mecânica). O modificador $\text{Ø}_3\text{P}^+\text{-C4}$ conferiu aos seus compósitos PET/argila melhores propriedades de transparência óptica e uma estabilidade térmica ligeiramente superior ao outro modificador ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{-C16}$). A Figura 16 apresenta os resultados da análise dinâmico-mecânica para o PET puro e seus compósitos de argila com os modificadores mencionados anteriormente. Na temperatura de 30°C, os compósitos apresentaram maiores módulos de armazenamento quando comparados com o PET puro. O compósito PET/ ($\text{Ø}_3\text{P}^+\text{-C4}$)-argila 3% apresentou o maior valor de módulo de 2,11 GPa e o compósito PET/ ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{-C16}$)-argila 3% com o valor de 2,02 GPa. É conhecido que as melhorias nas propriedades mecânicas dos compósitos dependem da dispersão da argila nas matrizes PET. Os valores dos módulos para estes materiais corroboraram com esta teoria uma vez que nos ensaios de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) o modificador/argila ($\text{Ø}_3\text{P}^+\text{-C4}$ /argila 3%) apresentou melhor dispersão na matriz de PET.

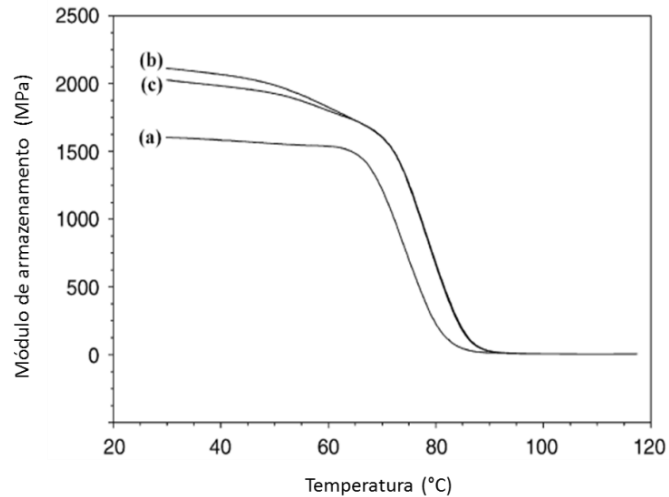


Figura 16 – Curvas de DMA determinadas para: (a) PET puro (b) PET/ ($\text{Ø}_3\text{P}^+\text{-C4}$)-argila 3% e (c) PET/ ($\text{Me}_3\text{N}^+\text{-C16}$)-argila 3%. Adaptado de Lai et al. (2008).

As propriedades dinâmico-mecânicas de materiais poliméricos são estudadas, em geral, em uma ampla faixa de temperatura a frequência fixa, o que permite determinar as temperaturas nas quais ocorrem as relaxações. O experimento contrário também pode ser executado, ou seja, a temperatura fixa e frequência variada. A variação da frequência e da temperatura interferem no comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos da seguinte forma:

- a) a baixas temperaturas ou altas frequências o polímero tem o comportamento de um material vítreo (rígido), devido aos altos tempos de relaxação comparativamente à escala de tempo do experimento. Nestas condições o módulo de armazenamento (E') é alto e o módulo de perda (E'') é baixo;
- b) a altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos das moléculas respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso;
- c) quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe um máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico (Cassu et al., 2005).

3.5.1 Compósitos de poli(tereftalato de etileno) (PET) reciclado com argila

O poli(tereftalato de etileno) (PET) durante seu ciclo de vida, incluindo seu processo de reciclagem, é exposto a diferentes agentes como temperatura, cisalhamento mecânico e impurezas. Estes agentes, juntos ou isolados, contribuem para a degradação do polímero e conseqüentemente reduz a viabilidade de reuso deste material por interferir diretamente nas suas propriedades físico-químicas, principalmente em relação à redução da massa molar (Freitas, 2020). Entretanto, como já mencionado anteriormente, é extremamente necessário obter uma destinação adequada para os resíduos de PET.

No trabalho de Krácalík et al. (2007), a adição de argila à matriz de PET reciclado promoveu a preparação de compósitos termicamente mais estáveis. Além disso, a maior dispersão da argila na matriz promoveu uma melhoria nas características reológicas. A Figura 17 apresenta o módulo de armazenamento a baixas frequências para uma matriz de PET reciclado puro e seus compósitos com argilas montmorilonitas modificadas MMT-IM e MMT-IME. Os resultados indicaram uma estrutura altamente dispersa das plaquetas de argila na matriz polimérica. A adição de silicato em camadas ao polímero fundido causa um aumento nos módulos dinâmicos, particularmente no módulo de armazenamento (G').

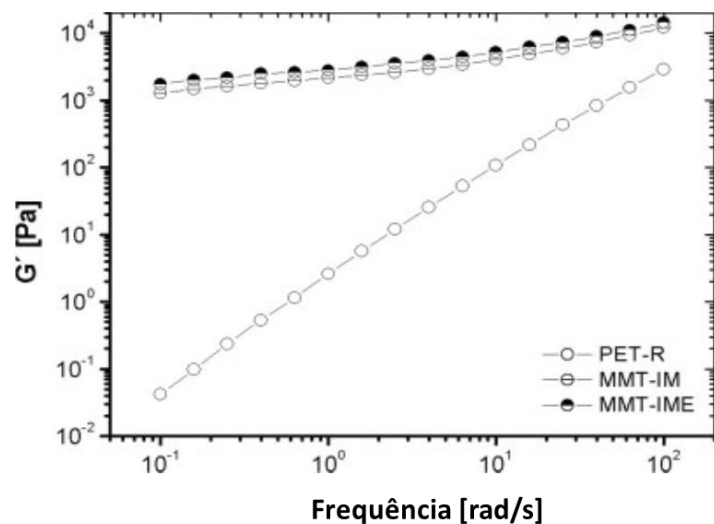


Figura 17 – Módulo de armazenamento para a matriz de PET reciclado e seus compósitos. Adaptado de Krácalík et al. (2007).

O PET puro comporta-se como um líquido viscoelástico ($G'' > G'$). O valor mais alto de G' em relação a G'' em nanocompósitos indica um comportamento viscoelástico diferente, ou seja, uma transformação sólido-líquido por meio do enchimento com argila. Esta resposta de pseudo-borracha na faixa de baixas taxas de cisalhamento (até 10^0s^{-1}) refletem uma forte

rigidez de uma estrutura tridimensional 3D, na qual a ação das forças de cisalhamento moderadas nas plaquetas de silicato dispersas resulta em resposta inteiramente elástica (sem fator viscoso) de toda a rede física. Além disso, a dependência da lei de potência de módulos dinâmicos em baixas taxas de cisalhamento (característica do PET puro) não foi observada nos sistemas nanocompósitos. O módulo G' torna-se quase independente da frequência. Em comparação com outros métodos físicos, a avaliação de módulos dinâmicos fornece informações sobre a estrutura de rede associada com o nível de dispersão no estado fundido. Além disso, o aumento substancial do módulo de armazenamento dos compósitos em comparação com as matrizes puras prova um aumento da resistência à fusão que desempenha um papel importante no processamento de materiais reciclados (Králík et al., 2007).

A influência do percentual de nanoargila na permeabilidade ao oxigênio em nanocompósitos de PET virgem e PET reciclado foi apresentada por Zare (2013). Nesta pesquisa, a permeabilidade do PET reciclado puro (rPET) foi maior do que a do PET virgem puro (vPET), devido ao menor tamanho das cadeias de PET reciclado, porém, com a adição de nanoargila diminuiu-se a permeabilidade em ambos os nanocompósitos de rPET e vPET. E essa propriedade tornou-se semelhante para ambos os nanocompósitos com teores mais altos de nanoargila (> 3% em peso). A permeabilidade ao oxigênio de nanocompósitos de PET virgem e PET reciclado pode ser observada na Figura 18.

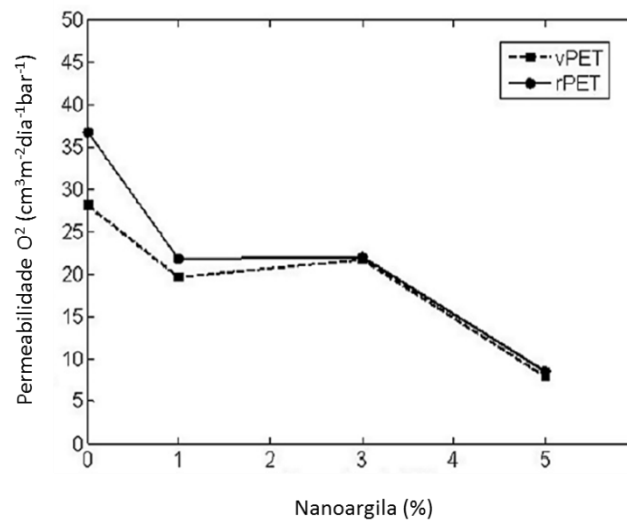


Figura 18 – Permeabilidade ao oxigênio de nanocompósitos de PET virgem e PET reciclado para diferentes teores de nanoargila. Adaptado de Zare (2013).

3.6 Cristalinidade dos Polímeros

A estrutura do estado sólido em polímeros consiste no modo como as cadeias moleculares estão empacotadas formando a massa sólida. Este pode ser desordenado, formando a fase amorfa; ou ordenado, regular e repetitivo, definindo a fase cristalina. Assim, a cristalinidade em polímeros consiste no alinhamento de segmentos de cadeias em um arranjo tridimensionalmente perfeito (Canevarolo, 2006). Para melhor visualização do arranjo ordenado das cadeias poliméricas no cristalito, a Figura 19 apresenta a célula unitária do PET triclínica com os seguintes parâmetros de rede:

$$\begin{aligned} a &= 4,56 \text{ \AA} & \alpha &= 98,5^\circ \\ b &= 5,94 \text{ \AA} & \beta &= 118^\circ \\ c &= 10,75 \text{ \AA} & \gamma &= 112^\circ \end{aligned}$$

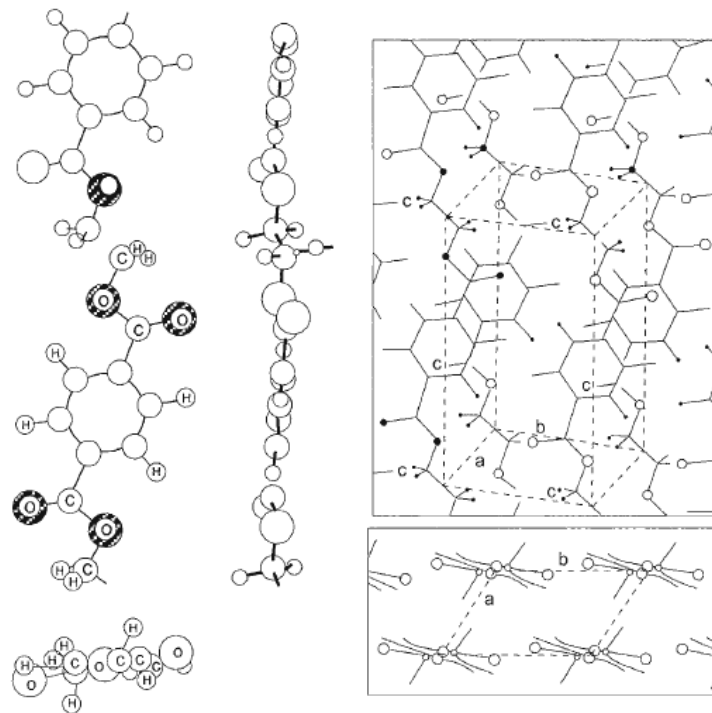


Figura 19 – Molécula de PET na fase cristalina e na sua célula unitária (Adaptado de Canevarolo, 2006).

As moléculas dos polímeros são, por consequência dos seus tamanhos e da sua frequente complexidade, apenas parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), possuindo regiões cristalinas que se encontram dispersas no interior do material amorfo restante. Qualquer desordem ou falta de alinhamento na cadeia irá resultar em uma região amorfa, uma

condição muito comum, uma vez que a torção, a contorção e o espiralamento das cadeias impedem uma correta ordenação de todos os segmentos de todas as cadeias (Callister, 1999).

A variação no grau de cristalinidade dos polímeros pode ser desde completamente amorfo até quase totalmente cristalino (até aproximadamente 95%). Comparando com outros materiais, como amostras de metais, a título de exemplo, são quase sempre inteiramente cristalinas, ao passo que muitos materiais cerâmicos ou são totalmente cristalinos ou são totalmente não-cristalinos. O grau de cristalinidade de um polímero depende da taxa de resfriamento durante o processo de solidificação, assim como da configuração da cadeia. No processo de cristalização do polímero, que inicialmente está no estado fundido, as cadeias que se apresentam altamente aleatórias e encontram-se entrelaçadas e embaraçadas no líquido viscoso, precisam assumir uma configuração ordenada. Para que isso ocorra, deve ser dado um tempo suficiente para que as cadeias se movam e se alinhem umas em relação às outras (Callister, 1999).

A cristalinidade de uma dada massa polimérica é influenciada principalmente por três tipos de fatores: os estruturais, a presença de uma segunda molécula (ou fase) e as condições de processamento. Em todos os casos, quando a influência é no sentido de aumentar a ordem ou regularidade espacial da molécula e facilitar o empacotamento, tem-se um favorecimento para a formação de cristalitos e conseqüentemente a cristalinidade (Canevarolo, 2006). O grau de cristalinidade exerce uma influência significativa sobre as propriedades mecânicas dos polímeros, uma vez que ele afeta a extensão das ligações secundárias intermoleculares. Nas regiões cristalinas, onde as cadeias moleculares se encontram densamente compactadas em um arranjo ordenado e paralelo, existe normalmente uma grande quantidade de ligações secundárias entre os segmentos de cadeia adjacentes. Essas ligações secundárias estão muito menos presentes nas regiões amorfas, em virtude do desalinhamento das cadeias. Como consequência, o módulo de tração para os polímeros semicristalinos aumenta significativamente com o grau de cristalinidade. Além disso, quando se aumenta a cristalinidade de um polímero, tem-se geralmente um aumento da sua resistência, porém, o material tende a se tornar mais frágil (Callister, 1999).

3.6.1 Transições térmicas e cristalização dos polímeros

Os polímeros são materiais cujas características físico-químicas e mecânicas são altamente influenciadas pelas mudanças de temperatura. Portanto, é importante conhecer as transições térmicas pelas quais os polímeros estão sujeitos. Os principais fenômenos térmicos dos polímeros são: a transição vítrea, a fusão e a cristalização. A cristalização do polímero pode ser descrita como o processo no qual é produzida uma estrutura sólida ordenada (fase cristalina), mediante resfriamento, a partir de um líquido fundido que possui uma estrutura molecular altamente aleatória. A transformação por fusão é o processo inverso, que ocorre quando o polímero é aquecido. O fenômeno da transição vítrea ocorre com polímeros amorfos ou que sejam cristalizáveis, os quais, quando resfriados a partir de um líquido fundido, se tornam sólidos rígidos, porém ainda retêm a estrutura molecular desordenada característica do estado líquido; conseqüentemente, eles podem ser considerados como se fossem líquidos congelados (ou sólidos amorfos). Alterações nas propriedades físicas e mecânicas acompanham a cristalização, a fusão e a transição vítrea. Especificamente para os polímeros semicristalinos, as regiões cristalinas irão experimentar um processo de fusão (e de cristalização), enquanto as áreas não cristalinas apresentam a transição vítrea (Callister, 1999).

A fusão da fase cristalina de um polímero corresponde à transformação de um material sólido, contendo uma estrutura ordenada de cadeias moleculares alinhadas, em um líquido viscoso, onde a estrutura é altamente aleatória. A fusão dos polímeros ocorre ao longo de uma faixa de temperaturas, além disso, o comportamento do processo de fusão depende do histórico da amostra, e em particular da temperatura em que a amostra foi cristalizada. A espessura das lamelas com cadeias dobradas dependerá da temperatura de cristalização e quanto maior a espessura das lamelas, maior será a temperatura de fusão do polímero. Outro ponto a ser observado é o comportamento aparente da fusão, o qual é função da taxa de aquecimento, isso implica que o aumento dessa taxa resulta em uma elevação da temperatura de fusão (Callister, 1999). A ocorrência da fusão do polímero é exclusiva da fase cristalina, portanto, aplicada apenas para polímeros semicristalinos. Trata-se de uma mudança termodinâmica de primeira ordem, afetando variáveis, tais como volume específico, entalpia, etc. (Canevarolo, 2006).

A temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura, durante o aquecimento de um material polimérico, permite as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirirem mobilidade, ou seja, tornando-se passíveis de mudanças por conformação. Abaixo de T_g o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma

cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. A uma dada temperatura T abaixo da T_g , o polímero está no estado vítreo caracterizado por se apresentar rígido e quebradiço como um vidro, por isto o subscrito g , do inglês “*glass*”. T_g trata-se de uma transição termodinâmica de segunda ordem, isto é, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão, índice de refração, calor específico, etc. (Canevarolo, 2006).

O resfriamento de um polímero semicristalino a partir do seu estado fundido, numa temperatura acima de T_m (temperatura de fusão cristalina), faz com que ele alcance uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um grande número de cadeias poliméricas se organiza espacialmente em uma forma regular. Essa ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina (cristalito ou lamela) naquele ponto. As cadeias em outros pontos também se organizarão formando-se novos cristais. O processo de cristalização afeta a densidade e a cristalinidade do polímero, e, como resultado, suas propriedades mecânicas, térmicas e ópticas. A cristalização é acompanhada da liberação de calor latente, que gera um pico exotérmico definido na curva de ensaio de calorimetria exploratória diferencial (Leal, 2015). Na Figura 20 é apresentada uma curva de DSC onde se pode observar o pico exotérmico de cristalização entre a transição vítrea e a fusão do polímero.

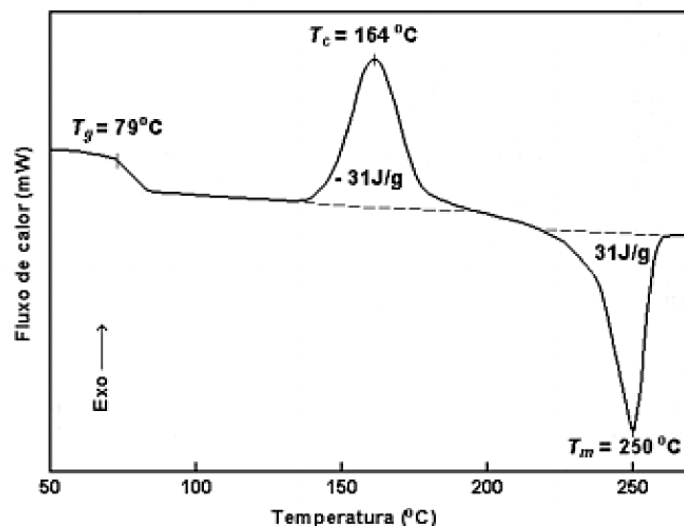


Figura 20 – Curva de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) de uma amostra de PET, registrada a $20^\circ\text{C}/\text{min}$ (Adaptado de Lucas, 2001).

A cristalização de um polímero fundido ocorre através dos processos de nucleação e de crescimento (Callister, 1999). A formação de cristais ocorre em etapas: primeiro, tem-se a nucleação ou formação dos embriões, que são os núcleos iniciais dos quais crescerá todo o cristal. Segundo, a partir dos núcleos dá-se o crescimento destes embriões, com a formação do cristal, denominada cristalização primária. A cristalização secundária é causada pela colisão dos esferulitos, que determina o final da cristalização (Leal, 2015). A Figura 21 apresenta a curva típica sigmoidal do processo de cristalização dos polímeros.

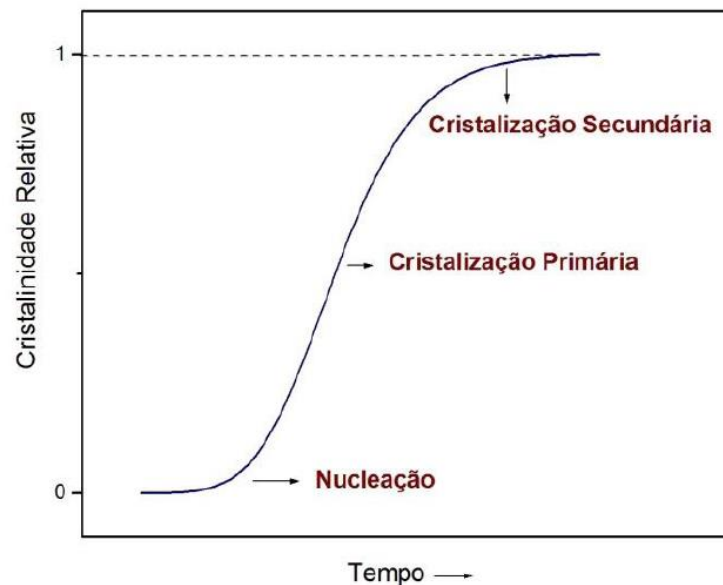


Figura 21 – Curva de cristalinidade relativa em função do tempo (Adaptado de Leal, 2015).

Nas temperaturas acima da temperatura de fusão, os núcleos são instáveis devido às vibrações térmicas dos átomos, as quais tendem a romper os arranjos moleculares ordenados. Após a nucleação e durante o estágio de crescimento da cristalização, os núcleos crescem pela continuação da ordenação e do alinhamento de novos segmentos de cadeias moleculares; isto é, as camadas com cadeias dobradas aumentam em suas dimensões laterais, ou, no caso das estruturas esferulíticas, existe um aumento no raio do esferulito. A dependência da cristalização em relação ao tempo é a mesma que existe para muitas transformações em estado sólido; isto é, uma curva com formato sigmoidal resulta quando a fração da transformação (a fração cristalizada) é plotada em função do logaritmo do tempo (a uma temperatura constante) (Callister, 1999). Uma curva típica de cristalização é apresentada na Figura 22.

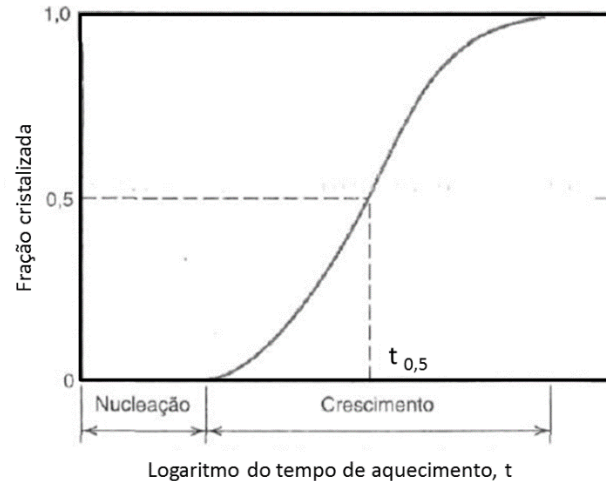


Figura 22 – Curva sigmoideal típica de cristalinidade relativa. Adaptado de Callister (1999).

Para o Polipropileno, por exemplo, a obtenção de uma cristalinidade de 100% não é possível. Por isso, na Figura 23 o eixo vertical possui uma escala definida pela “fração cristalizada normalizada”. Um valor de 1,0 para esse parâmetro corresponde ao maior nível de cristalização que é atingido durante os ensaios, no entanto, é menor que o equivalente a uma cristalização completa (Callister, 1999).

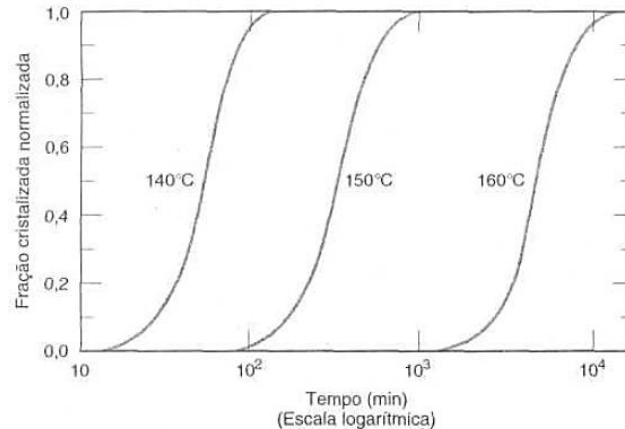


Figura 23 – Fração cristalizada normalizada para o polipropileno nas temperaturas de 140, 150 e 160°C. Adaptado de Callister (1999).

3.6.2 Cinética de cristalização dos polímeros

O conhecimento dos mecanismos e cinética da cristalização dos polímeros é importante uma vez que o grau de cristalinidade influencia as propriedades mecânicas e térmicas desses materiais (Callister, 1999). O estudo da cinética de cristalização pode ser

realizado em condições isotérmicas ou não isotérmicas. É importante frisar que a maioria das técnicas de processamento de materiais poliméricos segue o processo de cristalização não isotérmica (Chen et al., 2012).

A cristalização isotérmica ocorre quando a temperatura é rapidamente abaixada a um dado valor, estabilizada e mantida constante até que toda a cristalização ocorra. Na cristalização não isotérmica (dinâmica), a temperatura é reduzida continuamente a uma taxa constante e a cristalização ocorre dentro de uma faixa de temperatura. Todavia, em condições isotérmicas, cada medida é realizada em uma temperatura fixa e isso limita os problemas relacionados com a variação do parâmetro físico $T(t)$. O estudo da cristalização em condições não isotérmicas é muito mais complexo, uma vez que mais de uma variável, a temperatura como função do tempo deve ser levada em consideração em todas as análises teóricas (Leal, 2015). Durante o processo de cristalização não isotérmico, a relação entre o tempo de cristalização e a temperatura de cristalização é dada pela Equação 1.

$$t = \frac{T_{ci} - T}{\beta} \quad (1)$$

Onde T é a temperatura no tempo t , T_{ci} é a temperatura de início de cristalização (em $t=0$) e β é a taxa de aquecimento/resfriamento (Brito, 2010 e Saeed et al., 2014). Neste presente trabalho, o estudo da cinética de cristalização não isotérmica foi realizado com a aplicação das teorias de Avrami modificada por Jeziorny e pela teoria de Mo, que são métodos geralmente aplicados para este tipo de análise em materiais poliméricos (Hao et al., 2012).

3.6.2.1 Teoria de Avrami modificada

Os parâmetros cinéticos do processo geral de cristalização são geralmente descritos usando o modelo Avrami. O modelo cinético de Avrami propõe que a relação entre a cristalinidade relativa e o tempo de cristalização pode ser descrito pela Eq. (2) (Nikam et al., 2019 e Hao et al., 2012):

$$X(t) = 1 - \exp(-kt^n) \quad (2)$$

Na Eq. (2), k é a constante de velocidade, função das velocidades de nucleação e crescimento, e n é o expoente de Avrami que depende do tipo de mecanismo de nucleação e dimensão de crescimento da morfologia cristalina. Ambos os parâmetros são dependentes da

temperatura. A cristalinidade relativa pode ser determinada pela Eq. (3) em que dH_c/dt refere-se a variação de entalpia em função do tempo durante a cristalização não isotérmica (Brito, 2010 e Hao et al., 2012):

$$X(t) = \frac{\int_0^t (dH_c/dt)dt}{\int_0^\infty (dH_c/dt)dt} \quad (3)$$

Na Eq. (3), dH_c representa a entalpia de cristalização medida em um intervalo de tempo infinitesimal (dt) sob uma temperatura cristalização (T_c). Os limites de integração t e ∞ são o tempo decorrido e o tempo final da curva exotérmica de cristalização, respectivamente. A Eq. (3) também pode ser descrita conforme a Eq. (4), uma vez que considera-se que as integrais representam as áreas das curvas de cristalização (Brito, 2010). Onde A_t representa a área sob a curva de cristalização do instante 0 ao instante t ; e A_∞ representa a área total sob a curva de cristalização.

$$X(t) = \frac{A_t}{A_\infty} \quad (4)$$

A Eq. (2) pode ser linearizada e reescrita na forma de logarítmico duplo da seguinte forma:

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \log(t) + \log(k) \quad (5)$$

Traçando o gráfico $\log\{-\ln[1 - X(t)]\}$ em função do $\log(t)$, os parâmetros cinéticos (n e k) são extraídos pela inclinação (coeficiente angular) e intersecção (coeficiente linear) da reta, respectivamente. Ainda, a Eq. (5) pode ser reescrita para fornecer a expressão do parâmetro k :

$$k = \frac{-\ln(1 - X(t))}{t_{X(t)}^n} \quad (6)$$

Deste modo, se assumirmos que $X(t) = 0,5$, o que equivale a 50% do processo de cristalização tem-se que:

$$k = \frac{\ln(2)}{t_{1/2}^n} \quad (7)$$

E o tempo necessário para que ocorra 50% de cristalização pode ser obtido a partir dos parâmetros cinéticos. Reescrevendo a Eq. (7) para obter $t_{1/2}$:

$$t_{t/2} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{1/n} \quad (8)$$

Na Tabela 2 estão apresentados os valores do expoente de Avrami, calculados a partir da Equação 5, de acordo com os tipos de nucleação para diferentes geometrias e forma de crescimento dos cristais (Brito, 2010 e Leal, 2015).

Tabela 2 – Valores do expoente de Avrami para diferentes tipos de nucleação e crescimento. Adaptado de Brito (2010) e Leal (2015).

Geometria de crescimento	Forma de crescimento	Nucleação homogênea	Nucleação heterogênea
Esferulito	Tridimensional	4	$3 < n < 4$
Disco	Bidimensional	3	$2 < n < 3$
Bastão	Unidimensional	2	$1 < n < 2$

Os valores para o expoente de Avrami “n”, geralmente são encontrados fracionados e podem ser considerados desvios que são atribuídos a processos de cristalização que apresentam eventos como (Brito, 2010):

- crescimento simultâneo ou consecutivo de dois tipos diferentes de estruturas cristalinas;
- formação simultânea de unidades com crescimento similar a partir de núcleos homogêneos ou heterogêneos;
- sobreposição de efeitos de cristalização primária e secundária.

Para a análise da cinética de cristalização não isotérmica, Jeziorny (Leal, 2015 e Hao et al., 2012) modificou o modelo de Avrami afim de estudar a curva de variação de temperatura a uma taxa de resfriamento constante. Nesta revisão, Jeziorny sugeriu que o parâmetro k fosse corrigido com a influência da taxa de resfriamento (β) do polímero.

Assumindo β ser constante ou aproximadamente constante, a forma final do parâmetro de constante cinética de cristalização de Jeziorny (Z_c) é obtida por:

$$\ln Z_c = \frac{\ln k}{\beta} \quad (9)$$

3.6.2.2 Teoria de Mo

O método de Mo é fundamentado nas teorias de Avrami e Ozawa. A teoria de Ozawa apresenta algumas limitações na determinação da morfologia. Isto se deve ao fato deste modelo se basear em medidas feitas para diferentes taxas de aquecimento/resfriamento e a morfologia sofrer variação em função deste parâmetro (Brito, 2010). Na teoria de Ozawa, o processo de cristalização não isotérmica ocorre em pequenos passos infinitesimais. A equação de Ozawa (Eq.10) pode ser descrita na forma de logaritmo duplo:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = \log[K(T)] - m \log(\beta) \quad (10)$$

Na Eq. (10), $K(T)$ é uma constante para uma dada taxa de resfriamento relacionada a uma taxa de cristalização geral e m é o índice de Ozawa, que é semelhante ao expoente de Avrami (Zhu et al., 2015). Mo e colaboradores (Wellen et al., 2010) propuseram um método que descrevesse exatamente o processo de cristalização não isotérmica numa nova abordagem cinética, combinando as equações de Avrami e Ozawa (Hao et al., 2012), resultando na Equação 11:

$$\ln \beta = \ln[F(T)] - a \ln(t) \quad (11)$$

Na Eq. (11), o parâmetro $F(T)$ refere-se ao valor da taxa de resfriamento escolhido na unidade de tempo de cristalização quando o sistema atinge um certo grau de cristalinidade $X(t)$ (Zhu et al., 2015). O parâmetro $F(T)$ pode ser obtido pela Equação 12:

$$F(T) = \left[\frac{K(T)}{k} \right]^{1/m} \quad (12)$$

Enquanto que o parâmetro a na Eq. (11) é a razão entre o expoente de Avrami e o expoente de Ozawa (Eq.13):

$$a = \frac{n}{m} \quad (13)$$

Os valores de $F(T)$ e a também podem ser obtidos a partir da interseção com o eixo Y e da inclinação do ajuste linear do gráfico $\ln(\beta)$ vs $\ln(t)$, respectivamente (Zhu et al., 2015). Hao et al. (2012) obtiveram esses gráficos para nanocompósitos de PET reciclado/nitreto de silício (Si_3N_4). A Figura 24 apresenta o gráfico obtido através da aplicação da teoria de Mo para o nanocompósito de PET/ Si_3N_4 para diferentes graus de cristalinidade (20, 40, 60 e 80%).

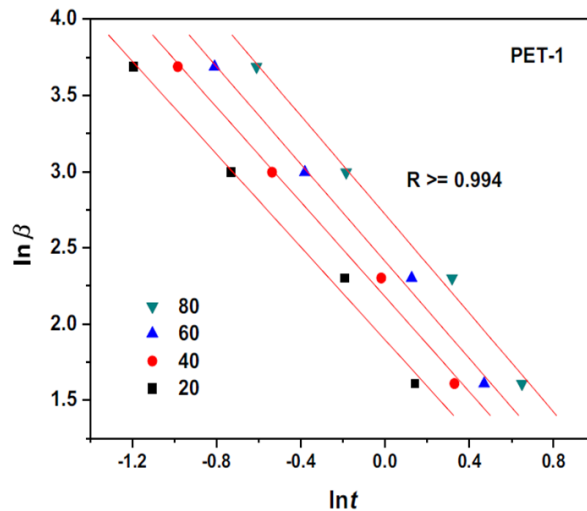


Figura 24 – Método de Mo aplicado a uma amostra de PET com diferentes graus de cristalinidade. Adaptado de Hao (2012).

A energia de ativação de uma reação química é definida como a quantidade mínima de energia necessária para ativar as moléculas do reagente para uma condição na qual elas podem sofrer a transformação química. Em termos de teoria do estado de transição, a energia de ativação é a diferença na energia contida entre o estado ativado ou de transição e a configuração inicial do reagente (Wellen, 2014).

A energia de ativação pode ser estimada aplicando o método de Kissinger (Saeed et al., 2014 e Zhu et al., 2015), que é comumente adotado em processos de cristalização não isotérmica. A equação do método de Kissinger é definida pela Eq. 14:

$$\frac{d \left[\ln \left(\frac{\beta}{T_c^2} \right) \right]}{d \left(\frac{1}{T_c} \right)} = - \frac{\Delta E}{R} \quad (14)$$

Na qual β é a taxa de resfriamento, T_c é a temperatura de cristalização (temperatura do pico da curva exotérmica de cristalização), ΔE é a energia de ativação e R é a constante dos gases. Traçando o gráfico $\ln(\beta/T_c^2)$ em função de $(1/T_c)$ obtem-se a energia de ativação de cristalização (Hao et al., 2012). Zhu et al. (2015) empregaram o método de Kissinger para analisar a cinética de cristalização não isotérmica de misturas poliméricas de Polipropileno (PP) com PET reciclado (rPET). Neste estudo o valor da energia de ativação aumentou com o aumento da adição de PET reciclado à matriz de PP. O PET reciclado gerou um efeito de confinamento das cadeias de PP, restringindo o deslocamento das mesmas. A Figura 25 apresenta o gráfico obtido a partir da aplicação do método de Kissinger.

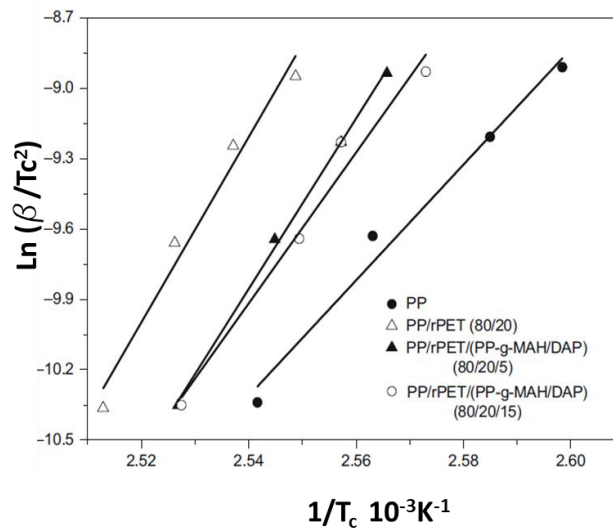


Figura 25 – Método de Kissinger aplicado para misturas poliméricas binárias e ternárias de PP/ PET reciclado (Adaptado de Zhu et al., 2015).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

- Poli(tereftalato de etileno) (PET) sob a forma de *flakes*, lavado, moído e seco. Fornecido pela Cooperativa Ecco Ponto Brasil Sustentável - Brasil.
- Argila Cloisite 15A, argila montmorilonita natural modificada com o sal de amônio quaternário dimetil dehidrogenado (2M2HT: onde o HT= ~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) com capacidade de troca catiônica de 125meq/100g, oriunda da Southern Clay Products Inc.-EUA.

4.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados para o desenvolvimento desta Tese se encontram nas seguintes localidades:

- (a) IMA - Instituto de Macromolécula professora Eloisa Mano – UFRJ.
- (b) COPPE – Coordenação de Programas de Pós-Graduação em Engenharia - UFRJ.
- (c) Laboratório de Polímeros II – UERJ
- Moinho de facas Marconi ^a;
- Estufa Marconi, modelo MA 030 ^b;
- Extrusora de dupla rosca HAAKE Rheomex OS, modelo PTW16, com diâmetro de rosca igual a 16 mm e L/D de 25, a 200rpm ^c;
- Prensa hidráulica de bancada com aquecimento elétrico Marconi, modelo MA 098/A ^b;
- Plastômetro de extrusão Dynisco, Modelo LMI 4000 ^a;
- Difratorômetro de Raios-X Rigaku, modelo Ultima IV ^a;
- Microscópio Eletrônico de Varredura, modelo TESCAN VEGA 3 ^b
- Calorímetro de Varredura Diferencial TA Instruments, modelo DSC Q-1000 ^a;

- Analisador Termogravimétrico TA Instruments, modelo Q500 ^a;
- Analisador Termodinâmico-mecânico TA Instruments, modelo Q800 ^a;
- Reômetro de placas paralelas TA Instruments, modelo AR 2000 ^a;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear Resonance Instruments, modelo Maran Ultra 23 ^a;

4.3 Métodos

4.3.1 Preparação dos materiais

O PET em forma de *flakes* foi previamente moído no moinho de facas Marconi antes de passar pelo processo de extrusão. Este procedimento foi necessário para aumentar a área de contato superficial entre o PET e a argila, promovendo dessa maneira uma melhor incorporação da argila na matriz. O poli(tereftalato de etileno)(PET), por apresentar átomos de oxigênio em suas moléculas, pode ser considerado um material higroscópico (absorve água). Logo, antes de iniciar o processamento das amostras na extrusora, também foi necessário retirar a umidade do mesmo. Esta tarefa foi realizada numa estufa, na qual o material moído foi colocado para secagem por um tempo de 2 horas a uma temperatura de 150°C.

4.3.2 Processamento dos compósitos

Os compósitos foram preparados pelo método de intercalação por fusão em uma extrusora dupla-rosca corrotacional, modelo Haake Rheomex PTW16, com diâmetro de rosca igual a 16 mm e L/D de 25, a 200rpm e com os perfis de temperatura nas zonas 1, 2 e 3 de 270°C, 280°C e 285°C, respectivamente. A Figura 26 apresenta o desenho esquemático da rosca utilizada no processamento dos compósitos de PET reciclado/C15A.

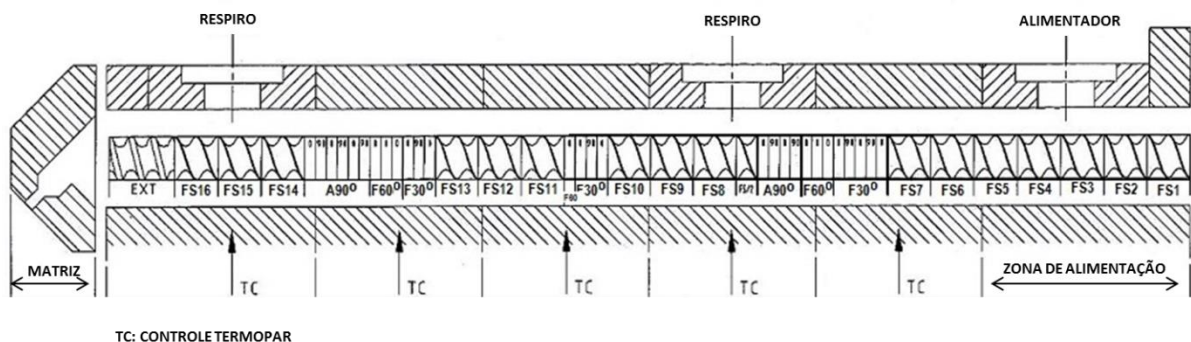


Figura 26 – Desenho esquemático da rosca utilizada na extrusão dos compósitos. (Adaptado de Eurolab, 2000).

A matriz acoplada à saída da extrusora direcionava o compósito no estado fundido para uma canaleta com água à temperatura ambiente, sua solidificação na forma de filamento contínuo. Os compósitos de PET reciclado com a argila Cloisite 15A foram preparados com teores de 1, 3, 5 e 7% em peso, conforme listado na Tabela 3.

Tabela 3 – PET reciclado e seus compósitos.

Matriz	Argila	Teor de C15A (phr)	Amostra
PET reciclado (PET-r)	Cloisite 15A (C15A)	0	PET-r
		1	PET-r/1C15A
		3	PET-r/3C15A
		5	PET-r/5C15A
		7	PET-r/7C15A

Após a extrusão, os compósitos foram granulados e passaram para a etapa de moldagem por compressão a fim de obter placas com as dimensões de 100 mm x 100 mm x 0,5mm. O molde, sob o formato de uma placa, foi preenchido com os compósitos e colocado em uma prensa hidráulica com aquecimento elétrico, a temperatura de 270°C e prensado com uma força de 8 toneladas. No início de aquecimento do molde, foram realizadas 20 degasagens com o objetivo de evitar a formação de bolhas nos corpos de prova. Após este procedimento, o material ficou submetido à compressão por 2 minutos. Em seguida, o molde foi retirado da prensa e colocado em banho com água à temperatura ambiente para um resfriamento rápido (*quenching*) a fim de evitar a cristalização das cadeias do PET.

4.4 Caracterização dos compósitos

4.4.1 Difratometria de Raios-X (DRX)

O grau de intercalação da argila foi investigado por difração de raios-X com o auxílio do difratômetro de raios-X Rigaku, modelo Ultima IV. As amostras foram utilizadas na forma de disco com dimensões: Ø 20mm x 0,5 mm, com exceção da argila que foi analisada na forma de pó. Os difratogramas foram obtidos utilizando-se tensão de 40kV e corrente de 20 mA na faixa de 2θ entre 0,5 e 10° com uma velocidade de varredura de 0,05°/s. A distância interplanar (d) da argila foi calculada com a aplicação da equação de Bragg (Eq. 15):

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (15)$$

Onde, n corresponde a ordem de difração ($n:1$), λ é o comprimento de onda ($1,54 \text{ \AA}$) e θ é o ângulo de difração (Leite et al., 2011).

4.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do PET reciclado e seus compósitos foi realizada com o microscópio, modelo TESCAN VEGA 3. Foi utilizado um detector de elétrons secundários (SE) a uma tensão de aceleração de 15 kV. As amostras analisadas foram previamente fraturadas com nitrogênio líquido e recobertas com ouro, para avaliação qualitativa do grau de intercalação da argila.

4.4.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As medições do tempo de relaxação spin-rede foram realizadas por relaxometria de baixo campo. Para obter informações sobre a dinâmica molecular das amostras de PET e de seus compósitos, os tempos de relaxação do núcleo de hidrogênio (T_{1H}) foram determinados por ressonância magnética nuclear (RMN) de estado sólido de baixo campo com o espectrômetro de ressonância magnética nuclear da Resonance Instruments, modelo Maran Ultra 23, operando em 23,4 MHz (prótons) e equipado com uma sonda de 18 mm. A sequência de pulsos utilizada para a determinação de T_{1H} foi a recuperação reversa (Inversion-Recovery (p180-t-p90-acq)). O software do instrumento calibrou o pulso de 90° a 7,5 segundos automaticamente. Os espectros na ressonância 1H foram obtidos coletando o decaimento de indução livre (FID) e aplicando-se a transformada de Fourier dos dados. A amplitude do FID foi ajustada para 40 pontos de dados, variando de 0,1 a 10.000 ms, com quatro varreduras cada e 3 segundos de tempo de ciclo. A temperatura foi ajustada para 30°C . Os valores de T_{1H} e intensidades relativas foram obtidos ajustando os dados exponenciais com o auxílio do programa WINFIT. Além disso, as parcelas exponenciais distribuídas da amplitude de relaxamento em função do tempo de relaxamento foram ajustadas usando o software WINDXP.

4.4.4 Reologia

As medidas reológicas no modo oscilatório foram realizadas usando o reômetro da TA Instruments, modelo AR 2000, com uma geometria de fluxo de placa paralela com 25 mm de diâmetro e 1 mm de distância entre as placas. As varreduras de tempo e frequência em cisalhamento oscilatório de pequena amplitude foram realizadas nas amostras de PET a 265°C sob atmosfera de nitrogênio para evitar a degradação oxidativa. A faixa de frequência utilizada foi de 10^{-1} rad/s a 10^2 rad/s. Os testes de varredura de frequência foram repetidos por triplicata para cada amostra.

4.4.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A análise por calorimetria exploratória diferencial (DSC) dos compósitos de PET/C15A foi realizada usando o equipamento da TA Instruments, modelo DSC Q-1000 em atmosfera de nitrogênio. As amostras de *pellets* com cerca de 5 a 10 mg foram encapsuladas em cadinhos de alumínio. As condições de análise empregadas para os ensaios isotérmicos e para o estudo da cinética de cristalização não isotérmica estão descritas a seguir:

i) Ensaios isotérmicos

Primeiramente, a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantida nesta temperatura por 5 min. Em seguida, ocorreu o resfriamento até 50°C a uma taxa de resfriamento de 10°C/min, e mantendo-se nesta temperatura por 5 min. Por fim, a amostra foi aquecida de 50°C a 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

ii) Cinética de cristalização não isotérmica

As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, sendo mantidas nesta temperatura por 5 min. Em seguida, ocorreu o resfriamento até 50°C aplicando-se as taxas de resfriamento de 5, 10, 20 e 40°C/min para cada amostra, e mantendo-se nesta temperatura por 5 min. Por fim, as amostras foram aquecidas de 50°C a 300°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

As temperaturas de transição vítrea, temperatura de fusão e cristalização, bem como as entalpias de cristalização e fusão dos compósitos foram obtidas a partir destas análises de DSC. E o grau de cristalinidade X_c foi calculado utilizando-se as equações 16 e 17:

$$X_c = \frac{\Delta H'}{\Delta H_{100\%}} \quad (16)$$

Sendo,

$$\Delta H' = \frac{\Delta H_m}{1 - x} \quad (17)$$

Onde, $\Delta H_{100\%}$ é a entalpia de fusão para o PET 100% cristalino (140J/g), ΔH_m é a entalpia de fusão medida pela técnica de DSC e “x” é a fração em massa de argila (Bizarria et al., 2007).

Os parâmetros cinéticos de cristalização não isotérmica foram calculados baseados na teoria de Avrami modificada e na teoria de Mo (Wellen et al., 2009; Hao et al., 2012 e Chen et al., 2012), já descritas na seção 3.6.2. Esses dois métodos fornecem uma descrição bastante satisfatória da cinética de cristalização dos polímeros (Zhidan et al., 2010).

4.4.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica foi avaliada em um analisador termogravimétrico da TA Instruments modelo Q500. Todos os testes foram realizados em uma atmosfera de ar sintético, com a finalidade de avaliar a degradação dos materiais simulando a condição atmosférica. Cerca de 5 a 10 mg de cada amostra foram utilizados para análise termogravimétrica. As amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

4.4.7 Análise Dinâmico-mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada em um analisador termodinâmico-mecânico da TA Instruments, modelo Q800. Foram obtidos os valores do módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e o fator de perda ou tangente de perda ($\tan \delta$) para todas as composições de PET-r. O teste de DMA foi realizado nas frequências de 1; 2,5; 10; 15,8; 25 e 30Hz, a taxa de aquecimento de 1°C/min, na faixa de temperatura de 30°C a 200°C, sob força de deformação de 0,7N no modo de tração.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

A identificação da estrutura dos nanocompósitos (intercalados ou esfoliados) é realizada com o monitoramento da posição, aparência e intensidade dos reflexos basais da distribuição das camadas de silicato. Caso os picos de difração resultantes sejam extremamente amplos ou desapareçam completamente, isso indica uma esfoliação completa. Por outro lado, para os nanocompósitos intercalados, a expansão finita de camadas associada à intercalação do polímero resulta no aparecimento de uma nova reflexão basal que corresponde a uma maior elevação das galerias. Picos intensos entre 3° e 9° indicam um compósito intercalado (Banda-Cruz et al., 2017).

Os difratogramas da Cloisite 15A, do PET (PET-r) e dos compósitos (PET-r / C15A) são mostrados na Figura 27. O difratograma da matriz polimérica (PET-r) possui uma estrutura predominantemente amorfa conforme esperado (Giraldi et al., 2007). Os difratogramas dos compósitos mostraram a presença de picos de difração, que são aumentados e deslocados para valores menores do ângulo de Bragg (2θ), em relação aos picos de difração da argila C15A. Esses picos de difração nos compósitos indicam que ocorreu a intercalação das lamelas de argila pelas cadeias do PET-r durante o processamento por fusão.

O compósito de PET-r/1C15A apresentou o pico de difração menos acentuado em relação aos outros compósitos com maiores teores de argila. No trabalho de Lima e colaboradores (2017) com o PET com 1% de argila orgânicamente modificada, houve ausência do pico de difração de argila sugerindo delaminação da argila. Por outro lado, também poderia estar relacionado ao baixo teor da carga de argila orgânica e/ou à desorganização das plaquetas na matriz polimérica.

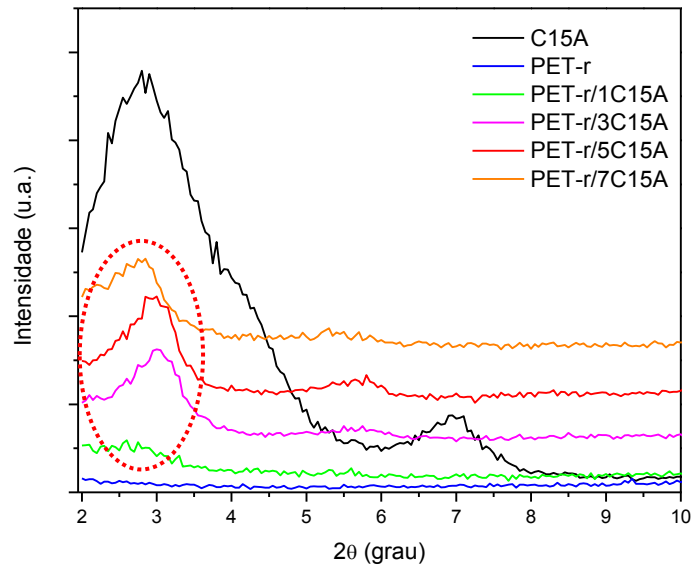


Figura 27 – Difratogramas das amostras de Cloisite 15A, PET-r puro e compósitos de PET-r.

Os picos de difração típicos em compósitos de PET-r com a argila também foram evidenciados por Bizzaria et al. (2007), utilizando a intercalação por fusão para a preparação dos compósitos. A intercalação de PET-r promoveu um ligeiro aumento no espaçamento entre as lamelas, conforme os valores indicados na Tabela 4. Os picos de difração foram intensos e estreitos nos compósitos com maior teor de argila (3%, 5% e 7%), sugerindo assim que a desorganização das lamelas de argila na porção organofílica que foi ligeiramente alterada durante em processamento.

Tabela 4 – Valores do espaçamento interlamelar (d) da argila, PET-r e seus compósitos.

Amostra	2θ	d (Å)
PET-r	-	-
C15A	3	29
PET-r/1C15A	2,7	33
PET-r/3C15A	3	29
PET-r/5C15A	3	29
PET-r/7C15A	2,8	32

A intensidade e a posição do pico da argila podem variar devido à degradação da cadeia polimérica reciclada e à alteração estrutural das lamelas de argila. O aumento limitado do espaçamento entre as lamelas pode ser atribuído à degradação térmica do agente

intercalante (surfactante) da argila orgânofílica ou relacionado à compressão das cadeias poliméricas da matriz durante o processamento (Bizarria et al., 2007; Xu et al., 2009).

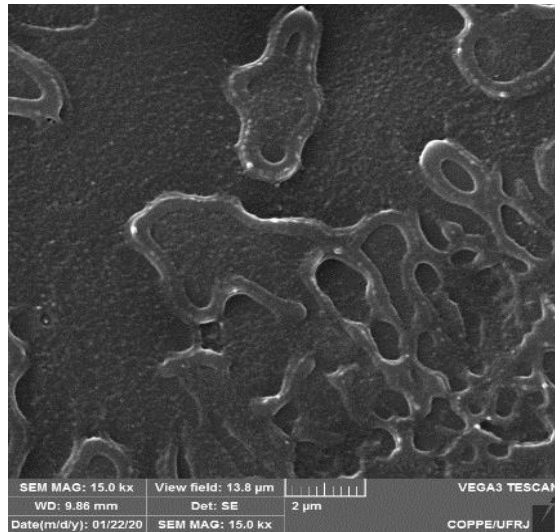
5.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 28 mostra as micrografias da superfície de fratura do PET-r puro, juntamente com os compósitos de PET reciclado contendo 1%, 3%, 5% e 7% em peso de argila organofílica. O PET-r puro, mostrado na Figura 28 (a), apresenta superfícies relativamente lisas e uniformes. A adição de nanopartículas de argila C15A ao PET-r levou a alterações nas interações partícula-partícula e partícula-cadeias de PET, logo, resultando num aumento da rugosidade nas amostras dos compósitos de PET-r/C15A (Figuras 28 b-e).

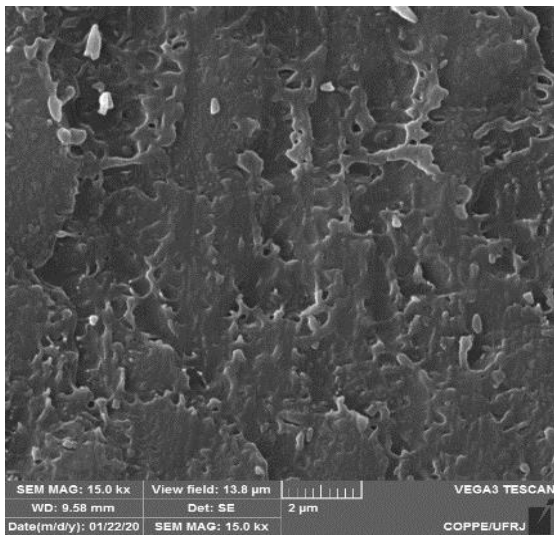
Este perfil de rugosidade também foi relatado no trabalho de Dardmeh et al. (2015) realizado com compósitos de PET/C15A. Em outro estudo, conduzido por Behroozi e Pakizeh (2017), sobre os efeitos da incorporação da argila Cloisite 15A na morfologia e nas propriedades de barreira do polímero Pebax2533, a morfologia dos compósitos foi similar ao apresentado nesta tese, ou seja, esta propriedade também mudou de acordo com a composição de argila. No trabalho destes autores, a dispersão homogênea da argila organofílica na matriz do polímero promoveu uma superfície relativamente lisa. No entanto, essa morfologia se tornou mais rugosa em função de uma carga maior de argila, o que indicou a presença de alguns aglomerados em microescala (aglomeração de camadas de silicato).

A extrusão do polímero fundido a uma alta temperatura e sob uma alta velocidade rotacional impôs um maior esforço de cisalhamento ao polímero fundido, resultando numa boa distribuição e dispersão da argila organofílica no polímero. Desse modo, as propriedades dos compósitos como, por exemplo, rigidez e estabilidade térmica, poderão ser melhoradas (Tamaro et al., 2014).

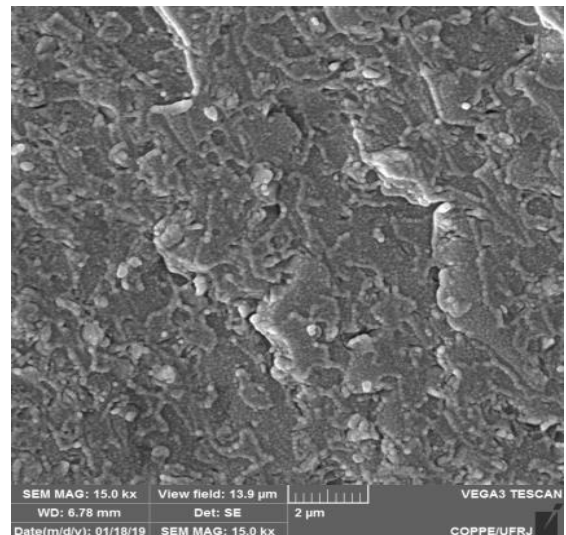
Além disso, a partir das imagens do MEV, pode-se observar que há uma grande adesão e também um alto grau de compatibilidade entre as partículas de enchimento e a matriz de polímero por causa da presença do grupo funcional de amônio nas camadas intercalares de Cloisite 15A (Dardmeh et al., 2015). Cabe destacar que o compósito de PET reciclado com 7% de argila em peso possui maior número de regiões brancas dispersas homogêneas. Essa dispersão homogênea pode ser atribuída à modificação da característica organofílica da argila em reduzir as atrações partícula-partícula, embora alguns vazios estejam visíveis na superfície de fratura (Banda-Cruz et al., 2017).



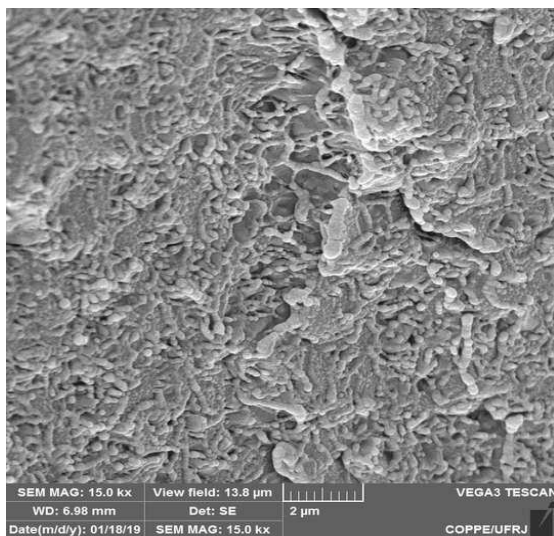
(a)



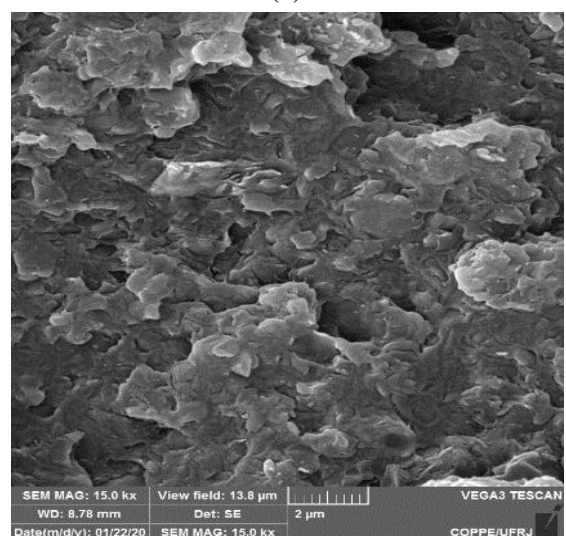
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 28 - Micrografias de MEV das superfícies fraturadas de (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A, (c) PET-r/3C15A, (d) PET-r/5C15A e (e) PET-r/7C15A.

5.3 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os tempos de relaxação da estrutura de rotação (T_{1H}) refletem a dinâmica molecular da condição da amostra, isto é, esse parâmetro geralmente varia com as alterações morfológicas. Além disso, a presença de metais paramagnéticos e interações intermoleculares podem causar variações no tempo de T_{1H} (Bovey et al., 1996). No presente estudo, o tempo de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio foi utilizado como parâmetro para avaliar a interação e dispersão da argila na matriz de PET reciclado. O T_{1H} é sensível aos movimentos da escala de MHz e, portanto, permite medir a formação de domínios na faixa de 15 a 50 nm. A Figura 29 apresenta as curvas de domínio para o PET reciclado puro e seus compósitos com argila C15A. E na Tabela 5 foram listados os valores do tempo de relaxação T_{1H} destas amostras. Os dados foram calculados usando apenas o ajuste de uma exponencial (Silva et al., 2012).

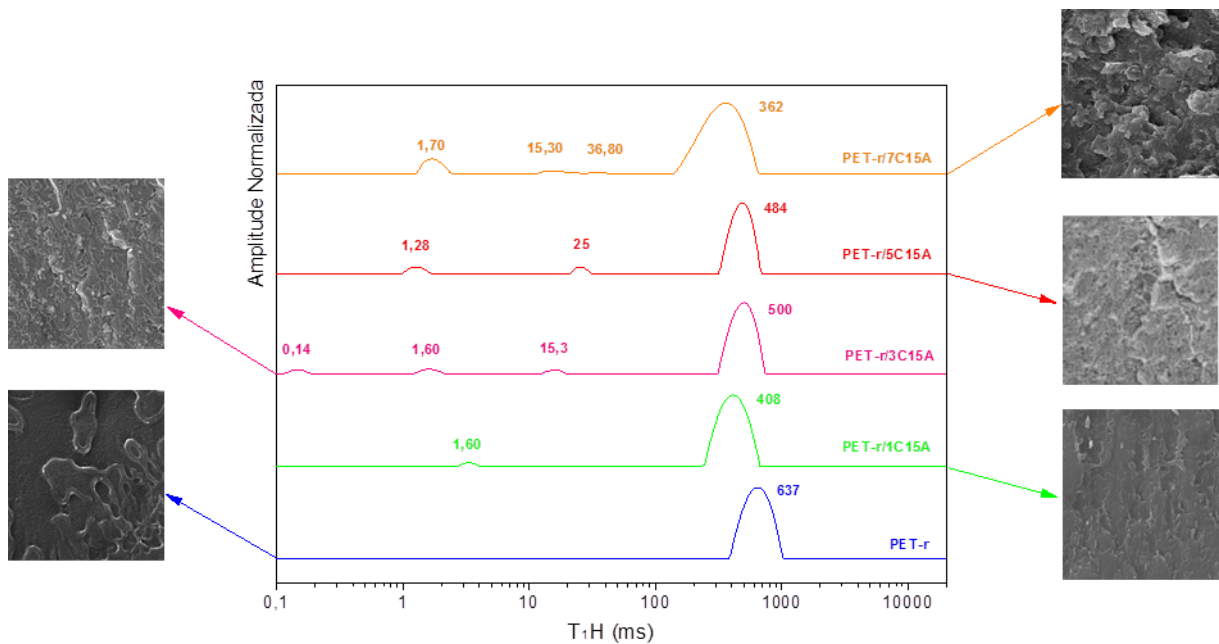


Figura 29 – Curvas de domínio do PET-r puro e seus compósitos de PET/C15A.

Os resultados obtidos a partir da análise da relaxometria do núcleo de hidrogênio, apresentados na Tabela 5, revelaram mudanças significativas entre os valores de T_{1H} dos compósitos em relação ao PET-r puro. Todos os compósitos produziram menores tempos de relaxação, indicando uma melhor interação da matriz reciclada com a argila. A incorporação de maiores teores de argila resultou em compósitos híbridos mistos com partes esfoliadas e intercaladas (Silva et al., 2012).

Tabela 5 – Tempos de relaxação spin-rede do núcleo de hidrogênio para o PET-r puro e seus compósitos.

Amostra	T ₁ H (ms)
PET-r	629
PET-r/1C15A	408
PET-r/3C15A	449
PET-r/5C15A	414
PET-r/7C15A	362

Os compósitos que apresentaram menores tempos de relaxação, cabe destacar o compósito PET-r/7C15A, sugerem uma formação de nanocompósito com um bom grau de esfoliação, porém contendo ainda intercalação. Esse fenômeno pode ser explicado pela presença de cadeias poliméricas em torno das lamelas de argila, o que faz com que os núcleos de hidrogênio estejam mais próximos dos metais paramagnéticos presentes nas lamelas. Esses metais atuam como um agente de relaxação, causando uma diminuição no valor de T₁H (Chimanowsky et al., 2014; Sirelli et al., 2008).

As amostras que apresentaram maior capacidade de intercalação mostraram maiores tempos de relaxação (T₁H), o que evidencia que o nanocompósito formado apesar de ser misto tem predominância de intercalação, pois quando as cadeias poliméricas estão inseridas entre as lamelas da argila estas possuem uma dificuldade de rotação e translação, devido à restrição de movimento molecular (Silva et al., 2012).

5.4 Reologia

Em geral, a caracterização reológica é empregada para obter informações qualitativas sobre o grau de dispersão da carga na matriz do polímero reciclado. As propriedades reológicas dos compósitos fundidos são influenciadas pelas propriedades estruturais e interfaciais da argila na resina (Dealy et al., 2012). A variação da viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular (ω) para o PET reciclado e seus compósitos é apresentada na Figura 30. A viscosidade complexa depende do sinergismo entre a esfoliação que ocorre durante o processamento dos compósitos, o estado de dispersão da argila organofílica na matriz fundida e a afinidade com a matriz polimérica. Os compósitos de PET-r/C15A processados por extrusão mostraram um aumento na viscosidade para uma maior

composição de argila (PET-r/7C15A), em uma menor taxa de cisalhamento. Esse aumento na viscosidade está relacionado a uma restrição mais severa ao fluxo, devido às cadeias intercaladas entre as lamelas (Dealy et al., 2012). O compósito PET-r/7C15A está associado a uma composição crítica e a um nível de tensão relativamente alto, no qual as interações entre as lamelas são fortes, resultando em uma estrutura tridimensional (Singla et al., 2012).

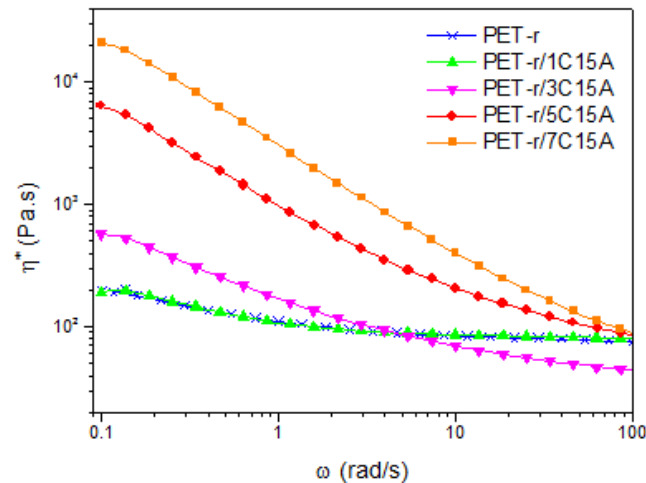


Figura 30 – Viscosidade complexa em função da frequência do PET-r puro e seus compósitos de PET/C15A.

No compósito PET-r/1C15A, a presença da carga não alterou o comportamento da viscosidade da matriz polimérica, assim como foi verificado na análise de DRX, onde esta carga promoveu o surgimento de um pico de difração menos acentuado em relação aos demais compósitos. Por outro lado, na região de alta frequência, a orientação das cadeias de PET reciclado e das camadas de argila C15A contribuíram para diminuir a diferença entre as viscosidades dos compósitos. O motivo para o fenômeno observado pode ser um deslizamento entre a matriz polimérica e a carga ou a uma diminuição na viscosidade complexa da matriz de PET-r nos nanocompósitos (Kracalik et al., 2007).

Por outro lado, a análise no modo oscilatório dos compósitos, apresentada na Figura 31, mostrou que na região de baixa frequência, o G' aumentou com a composição da argila C15A. As curvas do módulo elástico dos compósitos de PET-r exibiram um comportamento característico dos sistemas sólidos determinados no estado de fusão e com cargas lamelares (Solomon et al., 2001; Potschke et al., 2007; Kim et al., 2008; Kim et al., 2009). A melhoria do módulo G' pode ser atribuída a uma estrutura que permitiu uma interação mais forte entre o polímero e a carga. Os valores dos módulos de elasticidade determinados no domínio de alta frequência indicaram uma contribuição de viscoelasticidade preferencial da matriz polimérica

reciclada. Para a amostra contendo 1% em peso de C15A (PET-r/1C15A), o módulo elástico (G') foi reduzido em comparação com o PET-r. Esse comportamento pode ser relacionado com a nanocarga esfoliada, que poderia auxiliar o relaxamento das cadeias poliméricas, reduzindo sua interação intermolecular.

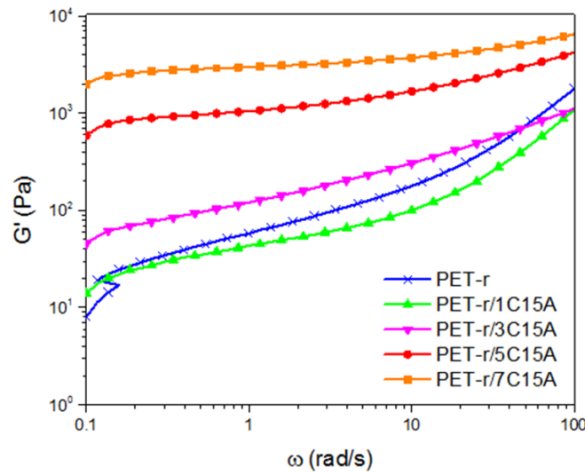


Figura 31 – Módulo elástico G' em função da frequência angular para o PET-r puro e seus compósitos.

O módulo viscoso (G'') aumentou para compósitos com maior teor de argila C15A (5 e 7% em peso), conforme apresentado na Figura 32. No domínio de baixa frequência, a curva G'' apresenta informações sobre a estrutura e a conformação, enquanto que no domínio de alta frequência indica informações sobre as características moleculares (Nait-Ali et al., 2012). Os compósitos com 5 e 7% em peso apresentaram maiores valores do módulo viscoso comparados ao PET-r.

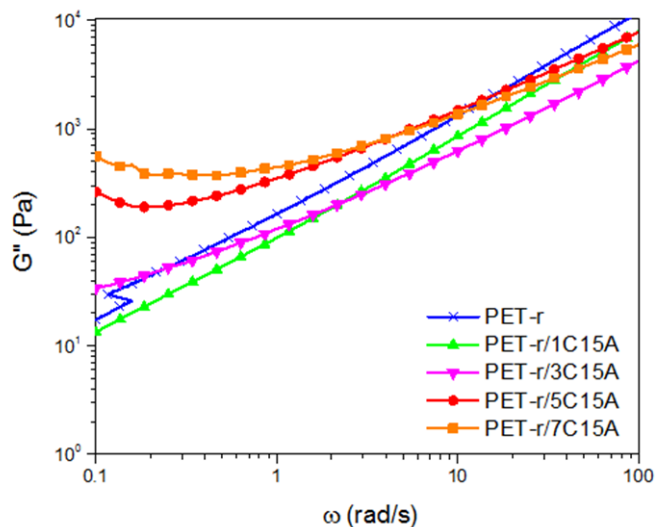


Figura 32 – Módulo viscoso (G'') em função da frequência angular (ω) para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.

Esse aumento do componente viscoso indica que a cadeia vibra com maior intensidade e maior liberdade entre as lamelas (Nait-Ali et al., 2012). No entanto, para os compósitos com os menores teores de argila C15A (1 e 3% em peso), o módulo G'' é menor em relação ao PET-r. Essa redução pode ser associada a uma diminuição da massa molar das moléculas a partir da decomposição térmica do intercalante por meio do mecanismo de Hoffman ou da substituição nucleofílica S_N2 (Kracalik et al., 2007).

As reações de degradação a alta temperatura nos nanocompósitos de PET com argila organofílica são iniciadas pelo excesso de decomposição do surfactante alquilamônio quaternário (Xie et al., 2001; Kracalik et al., 2007). Esse tipo de decomposição do composto produz cloreto de alquila e amina terciária, as quais, por sua vez, promovem a cisão na cadeia do PET e, conseqüentemente, o início do processo de degradação, desencadeando uma diminuição na viscosidade (Xie et al., 2001).

É conhecido que o processo de reciclagem de matrizes termoplásticas pode produzir alterações irreversíveis na estrutura molecular polimérica. A cisão da cadeia ocorre durante o processo de reciclagem do PET, resultando em uma competição entre a formação de cadeias de ramificação e reticulação (Oromiehie et al., 2004; Badía et al., 2009; Nait-Ali et al., 2012). Porém, a presença de argila também pode contribuir para aumentar o grau de reticulação nas cadeias de PET em detrimento da ramificação da cadeia. Este efeito é melhor ilustrado na Figura 33, para o aumento observado da rigidez do material com maiores teores de argila.

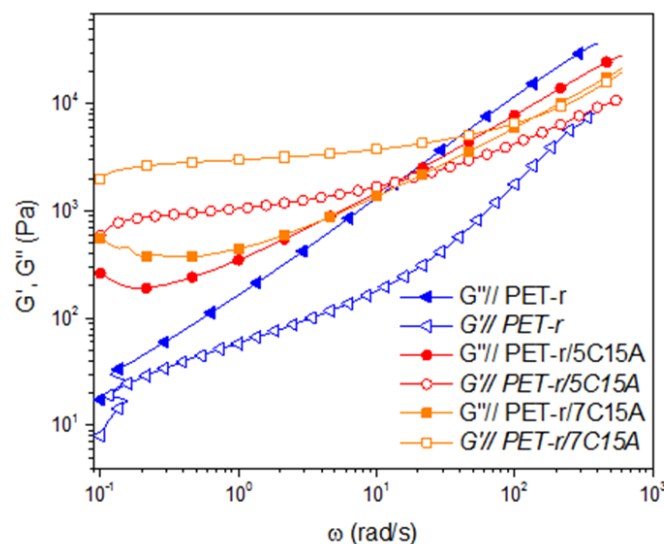


Figura 33 – Módulos elásticos para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.

O aumento dos módulos elásticos com a quantidade de argila pode ser atribuído a maiores interações da cadeia polimérica com a carga, que formariam fortes estruturas de rede física nesses nanocompósitos (Al-Samhan et al., 2017). Por outro lado, para o PET-r, observou-se que o líquido viscoelástico ($G'' > G'$) da matriz reciclada foi convertido num compósito semelhante a borracha ($G' > G''$) (Nait-Ali et al., 2012).

5.5 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os efeitos do teor de argila nas propriedades térmicas e no comportamento de cristalização do PET reciclado foram investigados por calorimetria exploratória diferencial (DSC). As propriedades térmicas dos compósitos de PET-r/C15A, como temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização à frio ($T_{c,1h}$), temperatura de cristalização (T_c), temperatura de fusão (T_m), entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c), foram obtidas a partir das análises dos resultados de DSC.

A presença da argila C15A contribuiu para reduzir a mobilidade das cadeias da matriz polimérica. O aumento da temperatura de transição vítrea T_g está relacionado à interface da morfologia, ao espaçamento entre partículas e às interações polímero/argila (Vermant et al., 2007), que favorecem a restrição do movimento segmentar das cadeias de PET reciclado pela argila organofílica C15A (Lima et al., 2017).

As Figuras 34 e 35 evidenciam os efeitos da incorporação de argila nas propriedades térmicas dos compósitos de PET-r/C15A. Na primeira curva de aquecimento (Figura 34), é possível observar um pico exotérmico por volta de 120°C para o PET-r e seus compósitos com 3, 5, e 7% em peso de argila C15A. Este evento exotérmico refere-se ao pico T_c chamado de "cristalização à frio" ($T_{c,1h}$), sendo característico do processo de cristalização da fase cristalina do PET-r semi-cristalino. Ocorre durante o primeiro aquecimento, quando as cadeias poliméricas adquirem mobilidade crítica para se organizarem com o aumento da temperatura acima da T_g . Vale ressaltar que os valores da temperatura de cristalização à frio ($T_{c,1h}$), listados na Tabela 6, permaneceram quase constantes para todos os compósitos PET-r/C15A ($\sim 120^\circ\text{C}$).

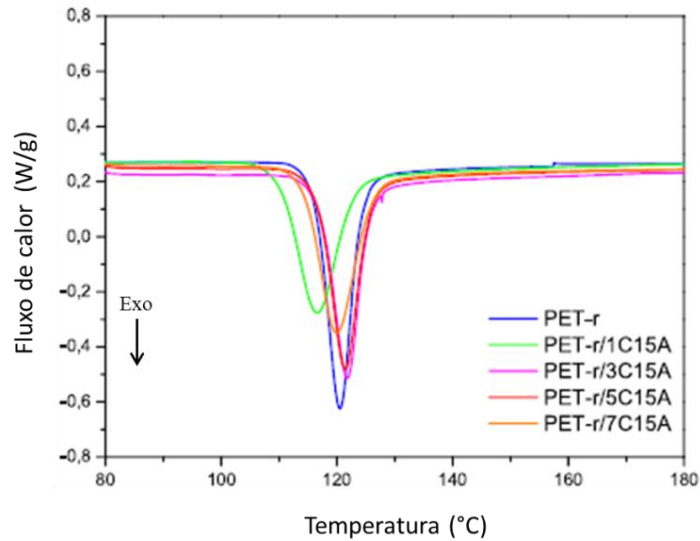


Figura 34 – Exotermas de cristalização (primeiro aquecimento) do PET-r e seus compósitos.

Na etapa de resfriamento, o pico de cristalização (T_c) foi deslocado para temperaturas mais baixas. Na Tabela 6, verifica-se que a T_c diminuiu aproximadamente 5°C com o aumento da composição de argila, haja vista a diferença entre as temperaturas de cristalização da matriz de PET-r (208°C) e dos compósitos de PET-r/C15A.

Tabela 6 – Resultados das análises de DSC.

Amostra	1º Aquecimento			Resfriamento	2º Aquecimento		
	$T_{C,1h}$ ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)	T_c ($^\circ\text{C}$)	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET-r	120	43,5	67	208	234(250)	38,3	27,4
PET-r/1C15A	117	46	68	209	235(250)	39,3	28,4
PET-r/3C15A	121	42,6	74	204	238(249)	36,7	27,0
PET-r/5C15A	121	44	75	204	237(250)	37,4	28,1
PET-r/7C15A	120	46,9	74	203	238(249)	39,1	29,9

No segundo aquecimento, apresentado na Figura 35, é importante observar duas mudanças: primeiro, a ausência do pico de "cristalização à frio" ($T_{c,1h}$) e, em segundo lugar, o aparecimento de dois picos de fusão. Essas diferenças podem ser atribuídas à distribuição de espessuras de lamelas duplas do cristal formado durante a cristalização do PET (Kong et al., 2003; Awaja et al., 2005; Badía et al., 2009). Os dois picos de fusão exibidos pelo PET-r são oriundos da reorganização dos cristais durante o aquecimento.

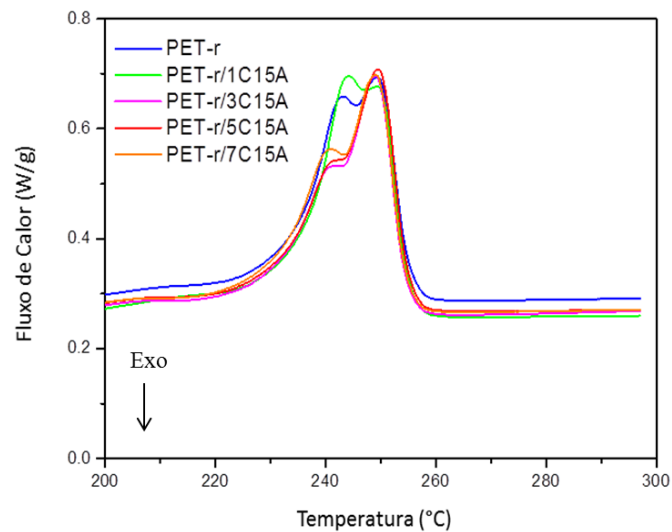


Figura 35 – Curvas de fusão (segundo aquecimento) do PET-r e seus compósitos.

O primeiro pico endotérmico ($T \sim 242^{\circ}\text{C}$) está relacionado à fusão das lamelas secundárias do cristal de PET-r, que são oriundas do material cristalino formado na T_c . O segundo pico endotérmico ($T \sim 250^{\circ}\text{C}$) refere-se à fusão das lamelas primárias do cristal de PET-r, ou seja, do material originalmente cristalino que sofreu reorganização durante o ensaio de DSC. A adição da argila promoveu a diminuição em magnitude a endoterma I (pico 1), enquanto estreitou a endoterma II (pico 2). A temperatura do segundo pico permaneceu quase inalterada em comparação com o PET-r. Este efeito pode ser relacionado a contribuição da argila para a perfeição cristalina e/ou aumento da espessura do cristal por restringir a mobilidade das cadeias de PET-r entre as lamelas.

Foi observado também um ligeiro aumento nas entalpias de fusão (ΔH_m) e cristalização (ΔH_c). Após a conformação por compressão, a têmpera foi extremamente rápida com um tempo insuficiente para a cristalização do polímero e, portanto, o PET-r encontra-se com menor grau de cristalinidade. Como foi verificado na Tabela 6, os valores de X_c foram relativamente maiores para os compósitos de PET-r/C15A em comparação à matriz pura, revelando que esses materiais apresentaram menor composição amorfa, e maior fração cristalina. Essa diferença foi considerável nos compósitos com maior composição de argila C15A, devido ao efeito de nucleação das partículas de argila (Calcagno et al., 2007; Yin et al., 2009; Majdzadeh-Ardakani et al., 2014).

O estudo do comportamento de cristalização e da cinética de cristalização não isotérmica foi realizado para a matriz de PET reciclado (PET-r) e para as composições de 1 e 3%, a fim de observar o efeito de pequenas adições de argila C15A nessa matriz polimérica. Estudos anteriores (Hao et al., 2012 e Xu et al., 2015) mostraram que pequenos percentuais de nanopartículas incorporadas ao PET aceleraram efetivamente a nucleação deste polímero. Segundo Kracalik (2018), em comparação com cargas tradicionais (carregamento de 20 a 40% em peso), a utilização de nanocargas com quantidades de 2 a 5% em peso de argila é suficiente para alcançar melhorias análogas nas propriedades.

A Figura 36 apresenta as exotermas de cristalização para as amostras analisadas com taxas de resfriamento de 5, 10, 20 e 40°C/min. A partir das exotermas de cristalização não isotérmica foi possível determinar a temperatura de início de cristalização (T_{ci}), a temperatura de cristalização (T_c) e a entalpia de cristalização (ΔH_c).

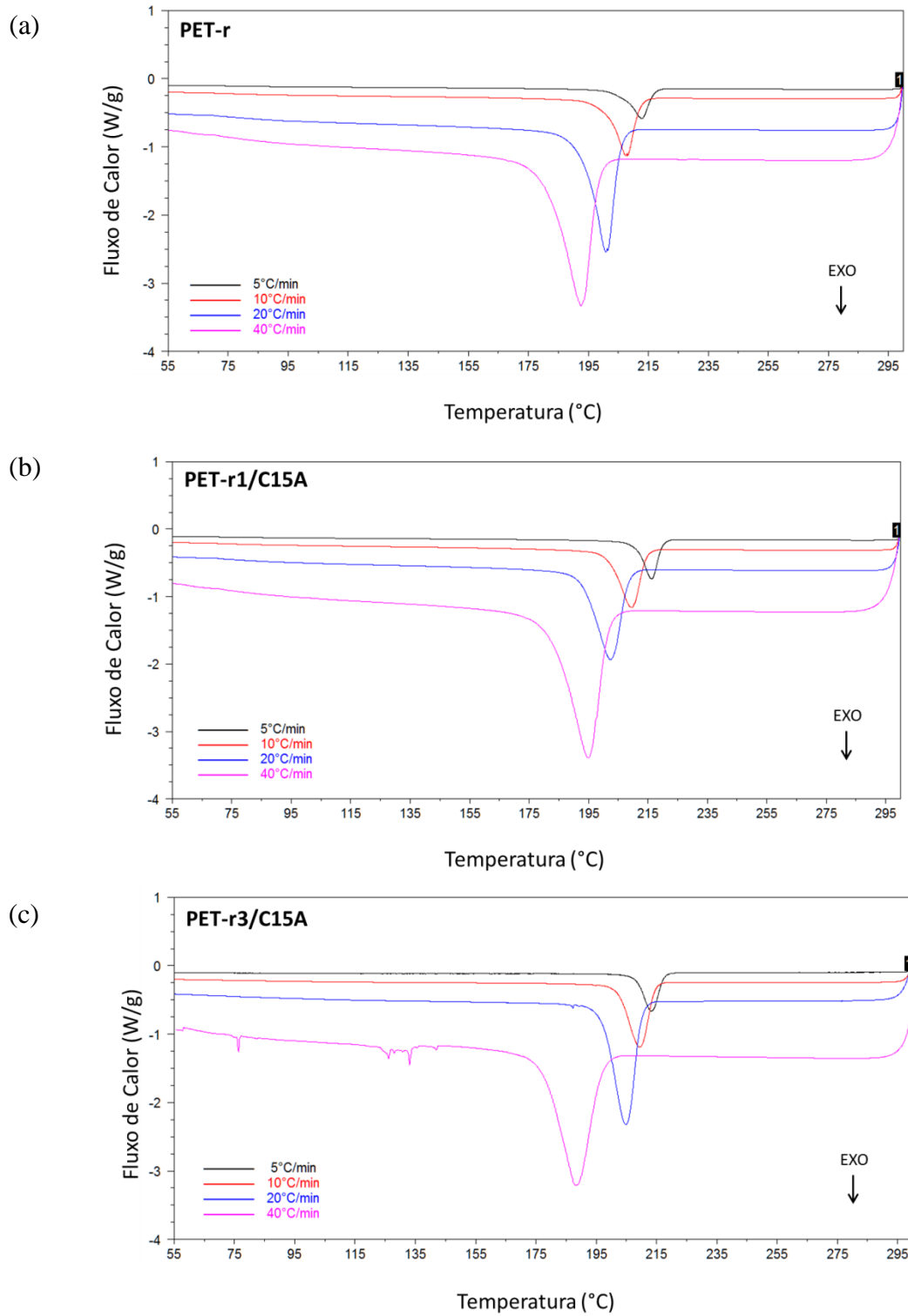


Figura 36 – Exotermas de cristalização: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A.

Nas exotermas de cristalização não isotérmica, apresentadas na Figura 36, ficou evidente que as temperaturas de cristalização (T_c), onde a taxa de cristalização se aproxima do valor máximo, foram deslocadas para temperaturas menores com o aumento das taxas de resfriamento para todas as amostras. Além disso, os picos de cristalização também se tornaram mais amplos para maiores taxas de resfriamento (Saeed et al., 2014). Para a cristalização não isotérmica de PET, o processo de cristalização precisa de algum tempo, para taxas de resfriamento menores. Dessa maneira, todo o processo de cristalização ocorre principalmente em altas temperaturas. Pelo contrário, para altas taxas de resfriamento, todo o processo de cristalização ocorre principalmente em baixas temperaturas (Xu et al., 2015). Outra observação a se destacar, é que de uma maneira geral, para uma mesma taxa de resfriamento, a temperatura de cristalização (T_c) da matriz de PET reciclado foi menor do que este mesmo parâmetro para as amostras dos compósitos PET-r/C15A, conforme listado na Tabela 7. Isto indicou um efeito de nucleação da argila na cristalização do PET-r (Saeed et al., 2014).

Tabela 7 – Resultados das análises de DSC com variação das taxas de resfriamento.

Amostra	β (°C /min)	T_{ci} (°C)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PET-r	5	226	213	43,6	43,8	31,3
	10	219	208	43,0	41,5	29,7
	20	215	201	50,1	46,9	33,5
	40	208	193	37,9	39,4	28,2
PET-r/1C15A	5	227	216	46,5	45,0	32,5
	10	220	210	44,7	45,2	32,6
	20	217	202	41,6	39,9	28,8
	40	211	195	42,6	39,0	28,2
PET-r/3C15A	5	221	213	44,7	44,4	32,6
	10	219	209	49,4	45,8	33,7
	20	214	205	49,1	45,1	33,6
	40	203	188	35,0	35,4	26,1

As taxas de resfriamento não exerceram influência significativa nas entalpias de cristalização e de fusão. Consequentemente não houve mudanças expressivas no grau de cristalinidade das amostras. No entanto, para todas as amostras, o grau de cristalinidade

apresentou menores valores para a taxa de 40°C/min. Segundo Costa et al. (2014) um resfriamento mais rápido implica em um menor tempo para a nucleação e o crescimento dos cristais, ou seja, há formação de um menor número de núcleos de crescimento com a consequentemente redução no número de cristais formados e consequentemente, redução dos valores de X_c e dos parâmetros associados.

No estudo da cinética de cristalização não isotérmica, a equação de Avrami modificada pela equação de Jeziorny e a teoria de Mo foram aplicadas para descrever a cinética de cristalização não isotérmica à frio das amostras selecionadas. Nesta etapa do trabalho, foi definido analisar a influência da argila Cloisite 15A (C15A) na matriz de PET reciclado (PET-r) para as composições de 1 e 3%, a fim de observar o efeito da argila C15A nesses materiais. As curvas da cristalinidade relativa $X(t)$ em função do tempo t , para a matriz de PET reciclado e seus compósitos, obtidas nas taxas de resfriamento de 5, 10, 20 e 40°C/min estão apresentadas na Figura 37. As curvas apresentaram perfis sigmoidais típicos dos processos de nucleação e crescimento (Callister, 1999). Cada curva tem uma porção inicial linear, e apresenta um desvio em maior intervalo de tempo. A não linearidade da curva (desvio) está relacionada a cristalização secundária, a qual é causada pelo choque dos esferulitos (*impingement*) que ocorre em maior intervalo de tempo da cristalização (Hedge et al., 2013). A porção linear foi deslocada paralelamente para menores intervalos de tempo, com o aumento da taxa de resfriamento, indicando que o mecanismo de nucleação e cristalização são similares para a cristalização primária e secundária em todas as taxas de resfriamento (Wang et al., 2004). Diversos estudos de cristalização de nanocompósitos de PET exibiram curvas similares (Chen et al., 2008; Hao et al., 2012; Gao et al., 2017; Nikam et al., 2019).

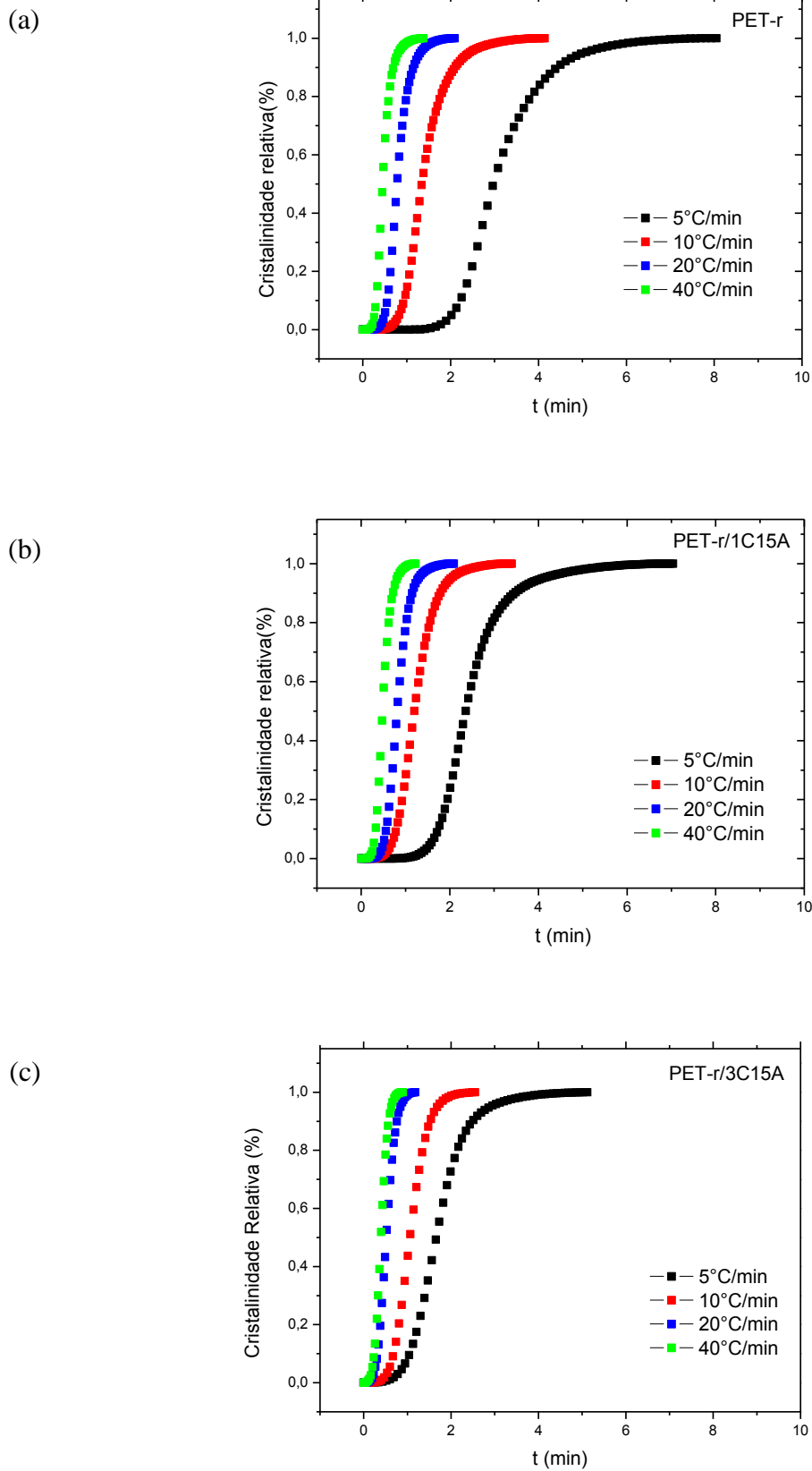


Figura 37 – Cristalinidade relativa: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A.

O tempo decorrido desde o início do processo da cristalização até a conclusão de 50% da cristalização ($t_{1/2}$) diminuiu para todas as amostras em função do aumento da taxa de resfriamento, conforme pode ser observado na Figura 38. Todos os sistemas analisados apresentaram igual mecanismo de cristalização. Este comportamento indica que as variações ocorridas durante o processo de solidificação são marcadas por diferenças nas taxas de nucleação e crescimento cristalino, porém todas as composições apresentaram o mesmo crescimento morfológico (Wellen, 2002). Além disso, este comportamento indica que o processo de cristalização pode ser acelerado utilizando maiores taxas de resfriamento. Resultados similares foram observados por Zhu et al. (2015) para misturas poliméricas de PP e PET reciclado.

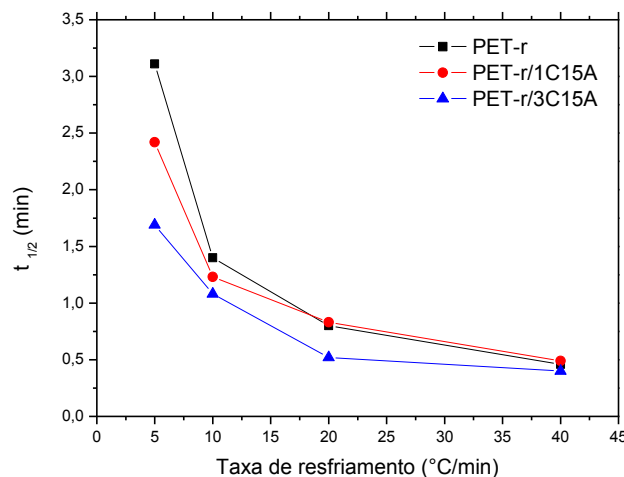


Figura 38 – Efeito da taxa de resfriamento no tempo para atingir 50% da cristalização da amostra de PET-r e seus compósitos.

Também foi constatada a influência da carga de argila, verificando-se a diminuição nos valores do tempo para 50% de cristalização com o aumento do teor de argila nos compósitos. Isto indica que a argila C15A acelerou o processo de cristalização do PET (Jian et al., 2016). No entanto, para o PET-r1, nas taxas de 20 e 40 °C/min, esse efeito mostrou-se pouco efetivo. Hedge e colaboradores (2013) encontraram resultados semelhantes para nanocompósitos de PET com a argila Cloisite Na⁺ e concluíram que a adição de argila atuou como agente nucleante e aumentou a cinética de cristalização das amostras.

A cristalização não isotérmica é desenvolvida durante a conformação da maioria das técnicas de processamento das matrizes termoplásticas enfatizando sua importância para as matrizes termoplásticas recicladas como o PET-r. Sob condições não isotérmicas, e rápido

resfriamento torna o tempo de reptação longo porque os movimentos de longo alcance de cadeias poliméricas longas são restritos na direção de seu eixo devido aos segmentos entrelaçados das cadeias poliméricas vizinhas. Por isso, o curto tempo para se difundir dentro do cristalito e conformar em uma estrutura ajustada são comprometidos a altas taxas de resfriamento. Assim, a cristalização inicia tardiamente, e um pequeno número de esferulitos grandes são os responsáveis por alargar o pico de cristalização em baixas temperaturas, diferentemente do comportamento desenvolvido sob baixas taxas de resfriamento. Semelhante resultado foi encontrado para nanocompósito de PET com a argila comercial Nanomer I.30E (Papageorgiou et al., 2014). Adicionalmente, o tempo de análise é muito menor que o intervalo característico de cristalização, resultando em cristalitos imperfeitos. É conhecido que as argilas ao atuarem como agentes nucleantes contribuem para a formação de um maior número de núcleos a altas taxas de resfriamentos e em menores temperaturas (Ghasemi et al., 2012). Na Tabela 8 foram resumidos os parâmetros cinéticos do PET reciclado e dos compósitos. Os valores para os expoentes de Avrami “n” variaram entre 3 e 4 para todas as amostras, o que indica uma nucleação heterogênea com crescimento tridimensional na forma de esferulitos (Brito, 2010), tal como encontrado para nanocompósitos de PET (Ghasemi et al., 2012). Embora os valores de n não tenham apresentado uma tendência, como no trabalho de Papageorgiou et al. (2014), o aumento nos valores de n para os nanocompósitos é atribuído a diferenciação nos mecanismos de cristalização e a nucleação heterogênea, como mostrado na literatura (Papageorgiou et al., 2014). A nucleação heterogênea ocorre com a presença de cargas, impurezas, pigmentos, que servem como núcleos de cristalização, reduzindo a energia livre crítica para a consolidação do núcleo e acelerando o processo global de cristalização. A nucleação homogênea é desfavorável termodinamicamente, pois precisa de grandes reduções de temperatura para atingir a energia de ativação necessária para a nucleação. Ademais, na nucleação heterogênea parte da energia necessária é fornecida pelo nucleante (Leal, 2015).

O parâmetro cinético de Jeziorny (Z_c), relacionado à taxa de cristalização (Leal, 2015), foi desenvolvido para a condição não isotérmica (seção 3.6.2.1). De acordo com os resultados apresentados na Tabela 8, observa-se que para a matriz e também nos seus compósitos, os valores da constante Z_c aumentam com a taxa de resfriamento. Comportamento semelhante foi observado no trabalho de Ghasemi et al. (2012) para nanocompósito de PET e argila C30B. Xu et al. (2014) também apresentaram resultados similares para amostras de PET em *pellets* e para o nanocompósito de PET com 1% de SiO₂ em pó. Na Tabela 8 também pode-se observar que os coeficientes de correlação “R²” são

todos próximos de 1 ($R^2 \geq 0,994$). O valor de R^2 representa uma medida de ajustamento da regressão linear realizada, em relação aos valores observados. O coeficiente R^2 varia entre 0 e 1, indicando o quanto o modelo consegue explicar os valores observados. Quanto mais próximo de 1, mais explicativo é o modelo, melhor ele se ajusta à amostra. (Leal, 2015). Dentro das condições investigadas, o modelo parece indicar que o mecanismo de cristalização secundária ocorre apenas em pequena extensão, pois os coeficientes de correlação refletem uma dependência linear significativa (Costa et al., 2014).

Tabela 8 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Avrami modificada.

Amostra	β (°C /min)	n	Z_c	$t_{1/2}$ (min)	R^2
PET-r	5	4,2	0,4	3,1	0,994
	10	3,6	0,8	1,4	0,994
	20	4,0	1,0	0,8	0,996
	40	3,5	1,1	0,5	0,996
PET-r/1C15A	5	4,3	0,4	2,4	0,994
	10	3,6	0,9	1,2	0,997
	20	4,1	1,0	0,8	0,998
	40	3,7	1,1	0,5	0,997
PET-r/3C15A	5	3,4	0,6	1,7	0,998
	10	3,7	0,9	1,1	0,999
	20	3,4	1,1	0,5	0,999
	40	3,4	1,1	0,4	0,999

O método de Mo foi aplicado para a análise da cristalização não isotérmica para diferentes graus de cristalinidade. Os parâmetros cinéticos $F(T)$ e “ a ” foram obtidos a partir da interseção do eixo Y e da inclinação do ajuste linear do gráfico $\ln(\beta)$ - $\ln(t)$ (Hao et al., 2012 e Zhu et al., 2014). Os gráficos correspondentes ao método de Mo obtidos para as amostras de PET-r, PET-r/1C15A e PET-r/3C15A encontram-se apresentados na Figura 40. Os valores dos parâmetros cinéticos de Mo são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros cinéticos obtidos a partir da teoria de Mo.

Amostra	Parâmetros	Cristalinidade Relativa (%)				R^2
		20	40	60	80	
PET-r	F(T)	11,69	14,79	17,54	20,74	0,984
	a	1,07	1,09	1,10	1,11	
PET-r/1C15A	F(T)	7,71	9,78	11,75	14,19	0,982
	a	1,04	1,10	1,13	1,17	
PET-r/3C15A	F(T)	6,65	9,10	11,37	14,12	0,958
	a	1,32	1,33	1,34	1,34	

O parâmetro $F(T)$ aumentou com a cristalinidade relativa em todas as amostras aqui analisadas, conforme apresentado no gráfico da Figura 39. Isto indica que uma taxa de resfriamento mais alta deve ser utilizada para obter uma maior cristalinidade no tempo de cristalização unitária (Zhu et al., 2014).

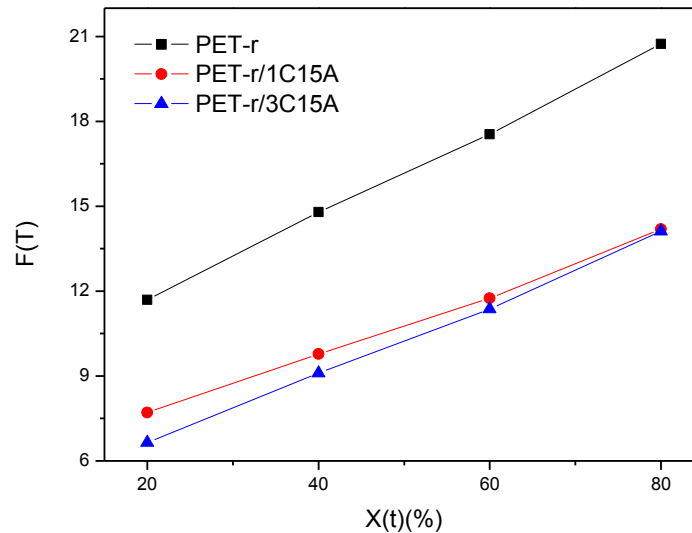


Figura 39 – Efeito da cristalinidade relativa na taxa de cristalização não isotérmica da amostra de PET-r e seus compósitos.

O parâmetro cinético $F(T)$ também pode ser considerado como um parâmetro de taxa de cristalização não isotérmica. Logo, valores mais baixos de $F(T)$ indicam que a cristalização não isotérmica ocorreu de uma maneira mais acelerada (Wang et al., 2004, Wellen et al., 2010 e Ghasemi et al., 2012). Este comportamento foi observado para as amostras dos compósitos PET-r/1C15A e PET-r/3C15A demonstrando, portanto, que o processo não-isotérmico de cristalização foi acelerado com as adições de argila C15A à matriz. Dessa maneira, também é importante mencionar que para um mesmo grau de cristalinidade “ $X(t)$ ” os valores de $F(T)$ para as amostras analisadas, diminuem com a incorporação da argila C15A, isso significa que para atingir o mesmo grau de cristalinidade, o tempo de cristalização necessário para o PET-r puro foi mais longo que o tempo de cristalização dos compósitos, indicando que a argila tem um efeito nucleante na matriz polimérica (Tao et al., 2007). Saeed et al. (2014) encontraram resultados similares para misturas poliméricas de PET reciclado com incorporação de 3% e 5% de HBPET. O parâmetro “ a ” também aumenta com a cristalinidade, contudo, de forma menos acentuada. Na avaliação das amostras de PET-r o parâmetro “ a ” encontra-se entre 1,07 e 1,11 para a matriz; entre 1,04 e 1,17 para o compósito PET-r/1C15A e entre 1,32 e 1,34 para o PET-r/3C15A.

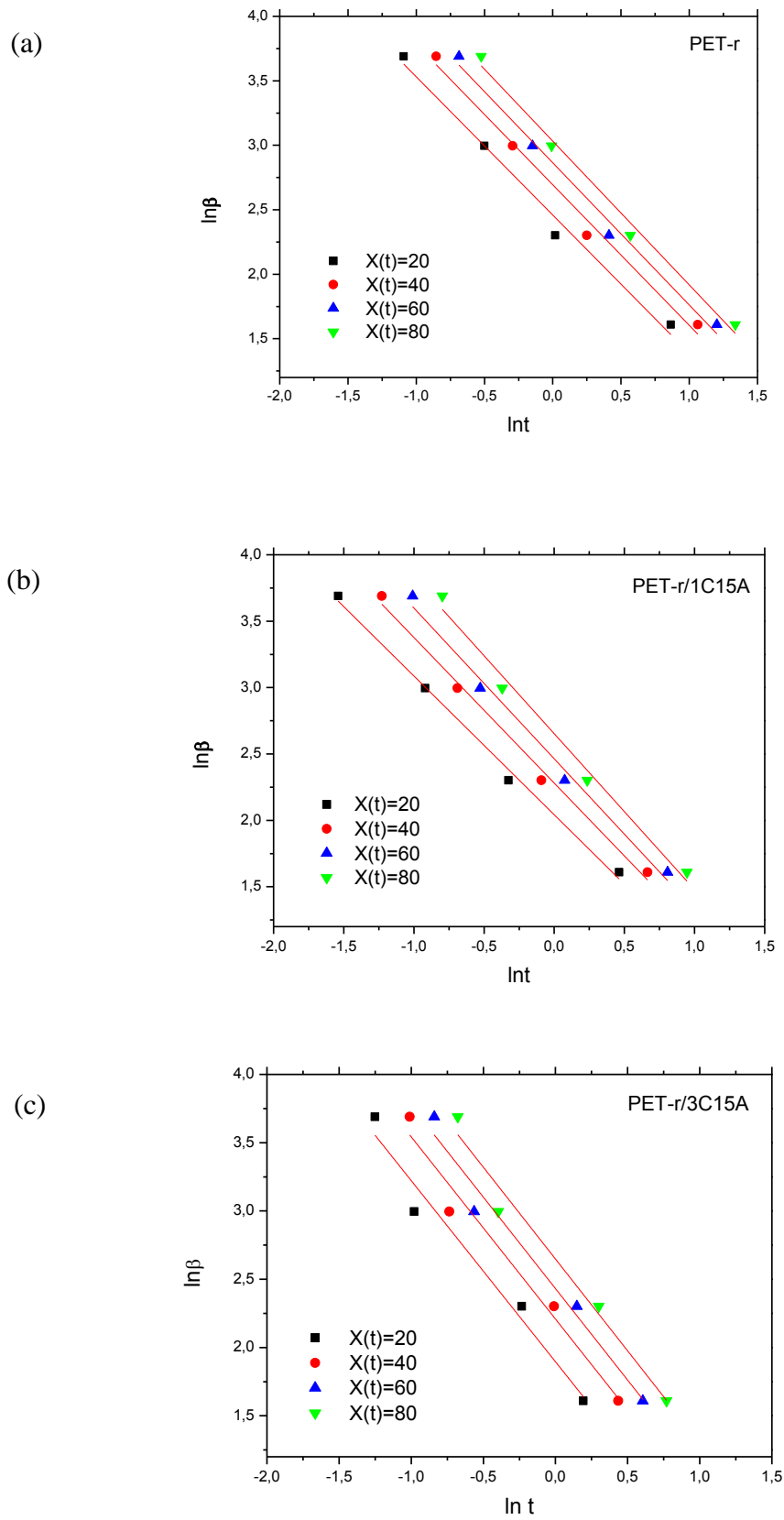


Figura 40 – Gráficos de Mo para: (a) PET-r, (b) PET-r/1C15A e (c) PET-r/3C15A.

A cristalização dos polímeros é controlada por dois fatores. Um é o fator dinâmico, relacionado com a energia de ativação para o transporte de unidades cristalinas em toda a fase. O outro é o fator estático que está relacionado com a barreira de energia livre para a nucleação (Saeed et al., 2014). Considerando a variação da temperatura de pico de cristalização com a taxa de resfriamento, as energias de ativação das amostras PET-r, PET-r/1C15A e PET-r/3C15A foram calculadas a partir do modelo de Kissinger descrito na seção 3.6.2.2. Os gráficos de $\ln(\beta/T_c^2)$ em função de $(1/T_c)$ estão apresentados na Figura 41. Os valores da energia de ativação obtidos a partir de ajuste linear dos resultados do modelo de Kissinger estão listados na Tabela 10. Os compósitos de PET-r/C15A apresentam valores menores para a energia de ativação $|\Delta E|$ (Zhu et al., 2015) em comparação com a matriz de PET-r. Este resultado é esperado pelo poder nucleante conferido pela argila. Quanto menor for a energia de ativação, mais facilmente o polímero se cristaliza (Jian, 2016). Papageorgiou et al. (2014) constataram que menores valores da energia de ativação para o nanocompósito com diferentes tipos de argilas, em que a cristalização do PET foi facilitada pela presença das lamelas das argilas.

Tabela 10 – Energia de ativação para as amostras de PET-r, PET-r/1C15A e PET-r/3C15A.

Amostras	PET-r	PET-r/1C15A	PET-r/3C15A
ΔE (kJmol ⁻¹)	- 193,85	- 193,20	- 147,34

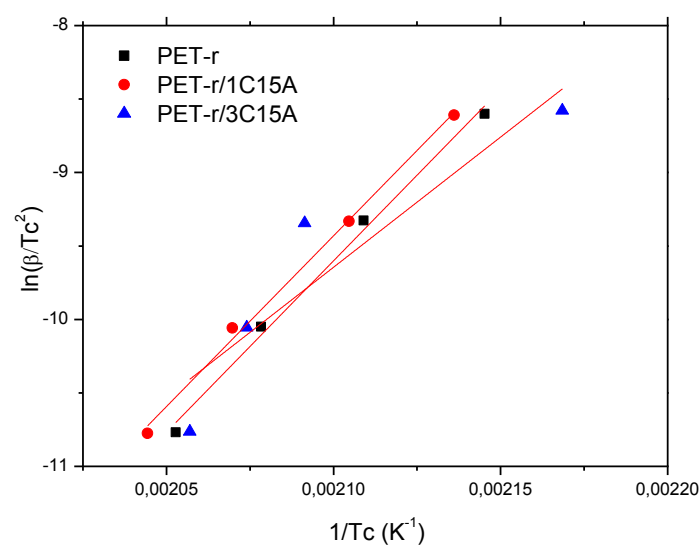


Figura 41 – Método de Kissinger aplicado para o cálculo da energia de ativação das amostras de PET-r e seus compósitos PET-r/1C15A e PET-r/3C15A.

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

As curvas de perda de massa determinadas a partir da análise termogravimétrica (TGA) sob a atmosfera de ar sintético (ambiente pirolítico) estão apresentadas na Figura 42. A análise de TGA sob atmosfera a ar sintético representa a condição termo-oxidativa. A estabilidade térmica das amostras na atmosfera oxidante foi analisada através da comparação dos resultados obtidos pelos seguintes parâmetros: W_{id} (perda de peso no estágio inicial da degradação), $T_{50\%}$ (temperatura a 50% de perda de peso), WR_R^{650} (porcentagem em peso de resíduo a 650°C) e $T_{máx}$ (temperatura máxima de degradação). Os resultados correspondentes estão resumidos na Tabela 11. A perda de massa das amostras no estágio inicial da degradação W_{id} foi calculada, a partir das curvas de perda de massa, considerando a temperatura de aproximadamente 420°C. Sendo os resultados obtidos, iguais a 16,5%; 17,1%; 16,7% e 16,1% em peso para os compósitos PET-r/1C15A, PET-r/3C15A, PET-r/5C15A e PET-r/7C15A, respectivamente. Estes valores da degradação W_{id} são superiores ao PET-r puro (14% em peso). Estes resultados sugerem que a argila organofílica C15A na matriz de PET reciclado pode catalisar o processo inicial de degradação térmica da matriz e com isso acelerar o processo de carbonização no início do processo de degradação (Tang et al., 2003). Os cátions de alquilamônio na argila organofílica são afetados por efeitos térmicos, levando a volatilização ou degradação (Tang et al., 2003). Eles envolvem reações de oxigênio a altas temperaturas e conduzem a formação de hidroperóxido no grupo metileno na ligação diéster da cadeia de poliéster.

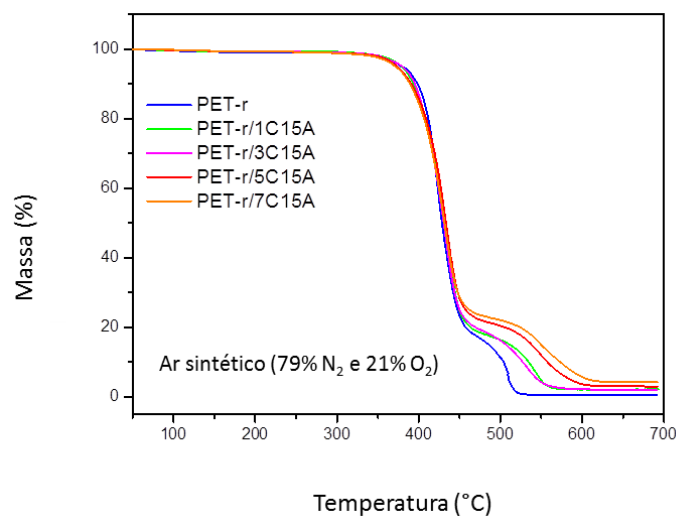


Figura 42 – Curvas termogravimétricas para o PET-r puro e compósitos de PET/C15A.

Tabela 11 – Resultados das análises de TGA para o PET-r e compósitos de PET/C15A.

Amostras	W_{id}^a (%)	$T_{50\%}^b$ (°C)	$W_R^{650\ c}$ (%)	$T_{máx}^d$ (°C)
PET-r	14,0	428	0,41	422
PET-r/1C15A	16,5	431	1,7	430
PET-r/3C15A	17,1	431	1,9	432
PET-r/5C15A	16,7	432	2,8	434
PET-r/7C15A	16,1	432	4,1	433

^a Perda de massa no estágio inicial de degradação (~ 420 °C), ^b Temperatura à 50% de perda de massa
^c Porcentagem de resíduo à 650 °C, ^d Temperatura máxima de degradação

Pelos resultados listados na Tabela 11, verifica-se que a temperatura a 50% de perda de peso ($T_{50\%}$) dos compósitos foi levemente aumentada em comparação com o PET-r (428°C). Esta temperatura é igual a 431°C para os compósitos PET-r/1C15A e PET-r/3C15A; e 432°C para os compósitos PET-r/5C15A e PET-r/7C15A, respectivamente. Ou seja, a $T_{50\%}$ dos compósitos aumentou com a carga de argila. O resíduo a alta temperatura (650°C), WR_R^{650} do PET foi 0,41, ou seja, o PET-r puro foi totalmente oxidado termicamente em produtos voláteis. Como esperado, o WR_R^{650} de todas as amostras de compósitos foi maior do que o PET-r puro. A incorporação de argila confere maior estabilidade térmica, por ser um material essencialmente inorgânico, ausente de voláteis na faixa de temperatura de degradação da cadeia polimérica.

A partir das curvas de termogravimetria derivada, traçadas na Figura 43, o aprimoramento da estabilidade térmica da matriz de PET reciclado foi verificado pelo aumento de $T_{máx}^d$ para um maior teor de C15A. A degradação termo-oxidativa envolve a reação do oxigênio a temperaturas elevadas, resultando em diferentes tipos de grupos terminais na cadeia polimérica. Como apresentado na Figura 43, as amostras exibem uma decomposição em duas etapas durante a análise termogravimétrica ao ar sintético. O primeiro estágio da decomposição do PET deve-se à cisão da cadeia da ligação éster, resultando em uma diminuição da massa molar por meio de cisão aleatória nas ligações éster ou a partir das extremidades da cadeia e um aumento nos grupos terminais carboxila (Wang et al., 2000; Venkatachalam et al., 2012). O segundo estágio de degradação para o PET, foi observado na faixa de temperatura de 500-550°C, é devido à decomposição de espécies termicamente estáveis formadas durante o primeiro estágio de degradação (Chowreddy, 2019).

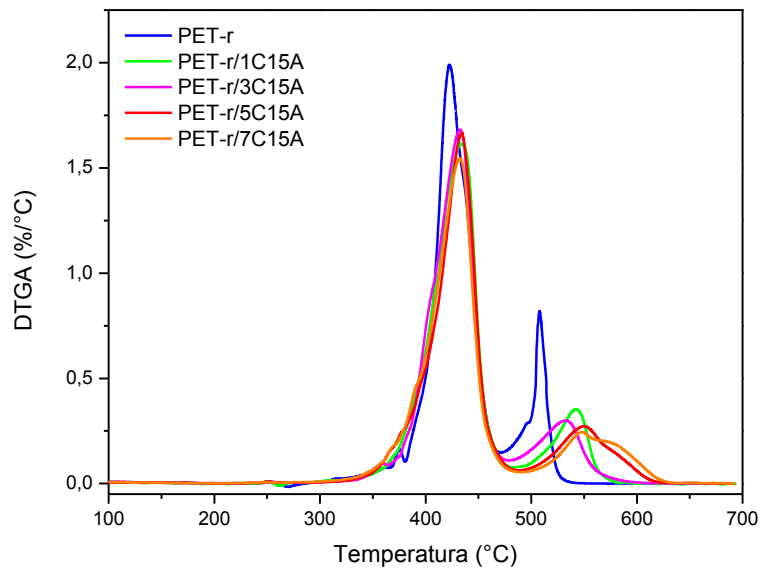


Figura 43 – Derivadas termogravimétricas para o PET-r puro e seus compósitos.

No caso das amostras dos compósitos de PET reciclado, a primeira etapa de decomposição ocorreu de forma semelhante àquela observada no PET reciclado puro, na qual, por sua vez, a decomposição tem lugar devido à resina PET e ao modificador orgânico presente na argila. Da mesma forma, as argilas atrasam a volatilização dos produtos gerados a partir da cisão carbono-carbono na matriz PET reciclada. O efeito labirinto das camadas de argila dispersas na matriz de PET reciclado também pode retardar a volatilização. Como resultado, este retardamento impedirá a difusão ou escape de produtos voláteis de baixa massa molar dentro dos compósitos e também isola o polímero subjacente da atmosfera de calor e ar.

5.7 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Os resultados da análise dinâmico-mecânica para o PET reciclado e seus compósitos são discutidos a seguir. Os três parâmetros importantes que podem ser obtidos durante um teste mecânico dinâmico são: (i) módulo de armazenamento (E'), que é uma medida da energia máxima, armazenada no material durante um ciclo de oscilação. Este parâmetro também dá uma ideia da rigidez e da carga compressiva suportada pelo compósito; (ii) módulo de perda (E''), que é proporcional a quantidade de energia que foi dissipada, na forma de calor, pela amostra, e (iii) fator de perda ou tangente de perda (termo de amortecimento mecânico) ($\tan \delta$), que é a razão entre o módulo de perda e o módulo de armazenamento, relacionado ao grau de mobilidade molecular do material polimérico (Jacob et al., 2006).

5.7.1 Efeito da composição da carga no módulo de armazenamento

As medições realizadas pela técnica de DMA nos compósitos de PET-r/C15A forneceram informações relacionadas à influência da incorporação da argila na mobilidade/rigidez do polímero. Em geral, a incorporação homogênea de cargas de reforço leva a propriedades mecânicas aprimoradas (Lai et al., 2008). Na Figura 44 estão apresentadas as variações obtidas do módulo de armazenamento em função da temperatura para o PET-r puro e seus compósitos. As curvas do módulo de armazenamento (E') destas amostras apresentam três regiões distintas, de acordo com a temperatura (Gokkurt et al., 2013). Essas regiões representam o platô vítreo (A), a região borrachosa (B) e a região de cristalização à frio (C), conforme as regiões indicadas na Figura 44.

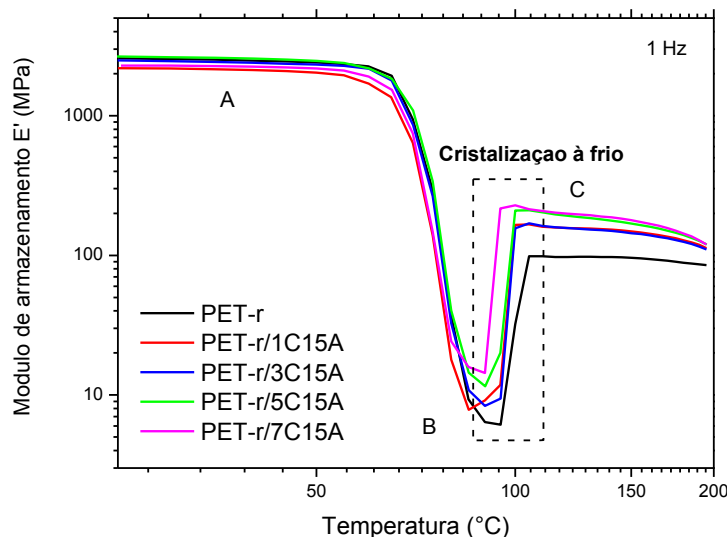


Figura 44 – Variação do módulo de armazenamento (E') em função da temperatura para o PET reciclado e seus compósitos.

No entanto, o módulo de armazenamento reduziu significativamente na região de transição vítrea, acompanhado por um aumento para um segundo platô devido à cristalização a frio. Os valores dos módulos de armazenamento próximos à região de transição vítrea, isto é, entre 50°C e 90°C , são maiores para os compósitos com maior teor de argila (5 e 7% em peso). A diferença entre os valores de E' no estado vítreo e na região elástica foi menor para compósitos com maior teor de argila do que para PET puro, revelando o efeito de reforço substancial da argila organofílica Cloisite 15A.

Como esperado, os valores do módulo de armazenamento das amostras de compósitos quando abaixo da transição vítrea (região A) foram maiores, mas o efeito da argila na matriz

PET não é tão pronunciado, como pode ser verificado na Tabela 12 (Gokkurt et al., 2013). O efeito de reforço da argila Cloisite 15A na matriz de PET reciclado foi analisado a partir dos valores do módulo na região C, à 110°C, que correspondem aos valores do platô borrachoso. Foram analisados os valores de módulo nesta região, pois eles estão entre as temperaturas T_g e T_m , e também estão relacionados à densidade dos emaranhamentos e, portanto, indicam o tipo de interação entre o material de reforço e a matriz polimérica. O efeito de reforço da Cloisite 15A na matriz de PET reciclado foi calculado e será mostrado posteriormente na seção 5.7.3.

Tabela 12 – Módulos de armazenamento (E') determinados em diferentes regiões para as amostras do PET-r e seus compósitos com argila C15A.

Amostras	E' (MPa)		
	<i>Região A</i>	<i>Região B</i>	<i>Região C</i>
PET- r	2550	7,7	98,3
PET-r/1C15A	2190	8,5	160,7
PET-r/3C15A	2460	9,5	163,1
PET-r/5C15A	2630	12,9	203,2
PET-r/7C15A	2290	15,1	207,8

A boa dispersão das lamelas do silicato pelas cadeias do polímero promove a melhoria das interações interfaciais matriz polimérica/carga de reforço, resultando no efeito sinérgico da contribuição dos constituintes do compósito, e conseqüentemente ganho de propriedades. Desta forma, o efeito sinérgico entre a carga e o PET reciclado mostrou um aumento de valores de módulos de armazenamento do compósito. A adição de argila C15A conferiu reforço à matriz de PET reciclado. O compósito apresentou maior rigidez devido o reforço oriundo do alto valor de módulo de Young presente na grande maioria das argilas utilizadas em compósitos (Bizarria et al., 2007).

5.7.2 Efeito da composição da carga no módulo de perda (E'') e $\tan \delta$

Na Figura 45 podem ser observadas as variações do módulo de perda (ou viscoso) do PET reciclado e seus compósitos. Pode-se observar que o pico do módulo de perda aumentou com a adição de C15A na matriz de PET-r. Isso se deve principalmente à grande área de superfície por unidade de volume dos silicatos em camadas, permitindo um aumento significativo nos efeitos de atrito entre os constituintes do compósito. Por conseguinte, há um aumento na viscosidade dos compósitos de PET reciclado com maiores teores de argila. Desta forma, maior viscosidade indica boa compatibilidade entre as superfícies da carga e matriz. Pode-se observar na Figura 45 que os compósitos contendo maiores teores de C15A exibiram maiores valores do módulo de perda (E'') em toda faixa de temperatura.

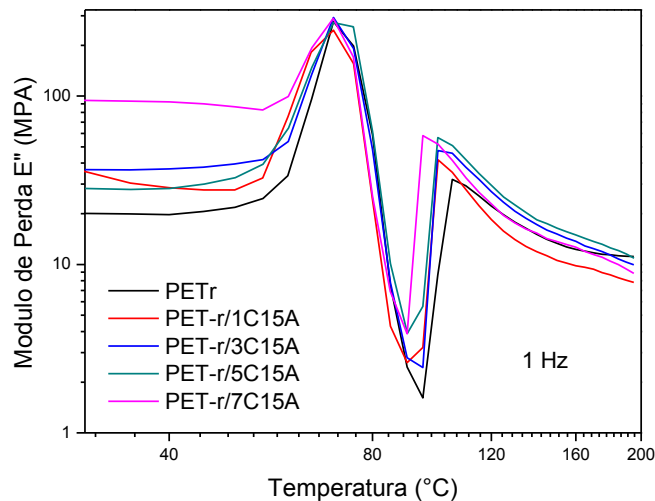


Figura 45 – Variação do módulo de perda (E'') para o PET-r e seus compósitos.

Por outro lado, o parâmetro calculado $\tan \delta$ é um indicador da movimentação molecular em um material (Canevarolo, 2003). Neste presente trabalho, o resultado do parâmetro $\tan \delta$ permite a quantificação da contribuição da argila C15A para o aumento da rigidez/reforço da matriz PET-r (Ornaghi et al., 2010). As variações deste parâmetro em função de temperatura para o PET reciclado e seus compósitos estão apresentadas na Figura 46. Os efeitos correspondentes podem ser observados principalmente pela redução do tamanho do pico do parâmetro $\tan \delta$. Os compósitos de PET/C15A apresentam menores valores de pico quando comparados ao material puro, indicando que as adições de argila resultam em respostas mais elásticas, ou seja, maior rigidez (Chowreddy, 2018).

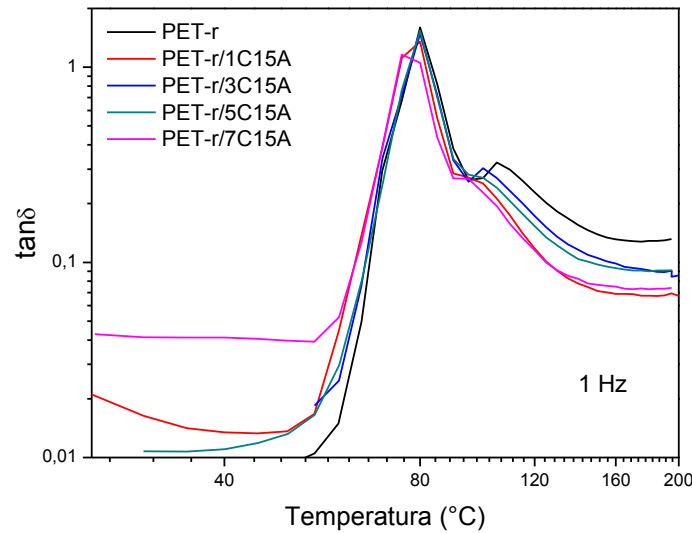


Figura 46 – Variação do parâmetro $\tan \delta$ para o PET-r e seus compósitos.

5.7.3 Efeito de reforço da argila nos compósitos de PET-r

A eficácia do efeito de reforço da argila no módulo de armazenamento dos compósitos de PET-r/C15A foi avaliada pelo coeficiente C (Pothan et al., 2003 e Ornaghi et al., 2010), definido por:

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{compósitos}}}{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{resina}}} \quad (18)$$

O parâmetro C é uma medida relativa da diminuição do módulo quando a temperatura aumenta e o material passa através de sua transição vítrea (Ornaghi et al., 2010). Na Eq. (18), E'_g e E'_r correspondem aos módulos de armazenamento na região vítrea (ajustado para 35°C) e na região borrachosa (ajustado para 110°C), respectivamente. Um alto valor do coeficiente C no sistema reforçado indica que um dado enchimento está sendo menos eficaz (Pothan et al., 2003). Neste estudo, o coeficiente C diminuiu com o aumento da quantidade de carga na matriz, conforme resumido na Tabela 13.

Tabela 13 – Coeficiente C para as amostras do PET-r e seus compósitos.

Amostras	Coeficiente C
PET- r	-
PET-r/1C15A	0,7815
PET-r/3C15A	0,7842
PET-r/5C15A	0,6175
PET-r/7C15A	0,4593

Os resultados apresentados a partir do cálculo do coeficiente C confirmaram que a argila Cloisite 15A contribuiu para o reforço da matriz de PET reciclado, aprimorando suas potenciais aplicações (Kráčalík et al., 2007; Chowreddy et al., 2018; Dicastillo et al., 2020; Singh et al. 2021).

A dependência do módulo de armazenamento com a fração volumétrica da carga de argila pode ser quantificada por modelos micromecânicos. Logo, é possível calcular a proporção da camada e/ou das pilhas de argila. Neste estudo, foi usado o modelo de Halpin-Tsai (H-T), cuja teoria é conhecida por prever a rigidez de um material compósito como função da fração volumétrica da carga e a razão de aspecto (Gökkurt et al., 2013). O modelo de Halpin-Tsai é definido pela Equação 19:

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1+2A_f\mu\phi_f}{1-\mu\phi_f} \quad (19)$$

Na Eq. (19), E_c e E_p são os módulos elásticos do compósito e polímero, respectivamente. A razão de aspecto da carga é A_f enquanto que ϕ_f é a fração volumétrica da carga. Para a determinação de ϕ_f foram consideradas as frações em massa e as densidades do PET e da organoargila, como: W_p , W_f , ρ_p , ρ_f , respectivamente. Sendo que os valores das densidades do PET e da argila Cloisite 15A são iguais a 1,39 e 1,66g/cm³ (Gökkurt et al., 2013 e Golestani et al., 2012), respectivamente.

$$\phi_f = \frac{\rho_p \times W_f}{\rho_f \times W_p + \rho_p \times W_f} \quad (20)$$

O parâmetro μ é o fator geométrico definido por:

$$\mu = \frac{(E_{C15A}/E_p)-1}{(E_{C15A}/E_p)+2A_f} \quad (21)$$

sendo E_{C15A} o módulo elástico da carga. Neste estudo, os valores do módulo elástico para uma única camada de argila e PET puro foram considerados, iguais a 176 GPa (Luo et al., 2003) e 1,1 GPa (Gökkurt et al., 2013), respectivamente. A Figura 47 apresenta o gráfico plotado a partir da aplicação do Modelo de Halpin-Tsai.

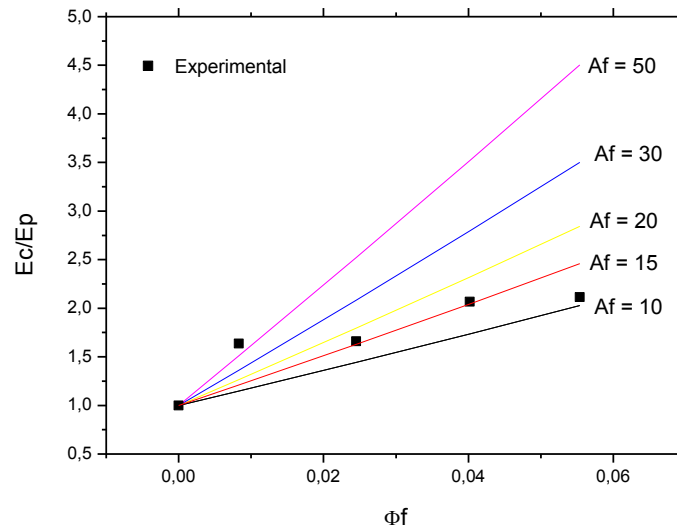


Figura 47 – Previsões do modelo de Halpin-Tsai empregando-se os dados das análises de DMA das amostras para estimar a razão de aspecto das camadas de argila nos compósitos de PET-r.

A Tabela 14 apresenta os valores da razão entre os módulos elásticos, E_c/E_p , em função da variação dos valores da razão de aspecto, A_f , previstos pelo modelo H-T para o PET-r e seus compósitos. Os valores da razão de aspecto foram variados com bases na literatura (Gökkurt et al., 2013).

Tabela 14 – Valores da razão entre os módulos elásticos E_c/E_p previstos com o modelo de Halpin-Tsai e determinados experimentalmente a partir das análises de DMA (Tabela 12).

Amostra	E_c/E_p (Modelo H-T)					Experimental
	$A_f = 10$	$A_f = 15$	$A_f = 20$	$A_f = 30$	$A_f = 50$	
PET-r	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PET-r/1C15A	1,15	1,21	1,27	1,36	1,51	1,63
PET-r/3C15A	1,44	1,63	1,79	2,08	2,52	1,66
PET-r/5C15A	1,74	2,04	2,32	2,79	3,52	2,07
PET-r/7C15A	2,03	2,46	2,84	3,50	4,50	2,11

Com o modelo H-T é possível prever a razão de aspecto das camadas ou lamelas da argila organofílica C15A na matriz do PET reciclado, empregando-se os valores experimentais dos módulos de armazenamento E' obtidos a partir das análises de DMA, região C na Tabela 12. Portanto, ao plotar as previsões do modelo H-T para a razão entre os módulos elásticos (E_c/E_p), em função da fração volumétrica do material de enchimento (ϕ_f), obtém-se uma estimativa para o valor da razão de aspecto (A_f) para os compósitos estudados conforme mostrado na Figura 47. O modelo H-T prevê que o módulo de armazenamento dos compósitos (E_c) aumenta linearmente com o aumento da fração volumétrica de argila C15A. Aplicando os dados obtidos da análise DMA das amostras, região C na Tabela 12, os resultados previstos pelo modelo H-T sugerem que os compósitos com adição superior a 3% apresentam uma razão de aspecto $A_f = 15$. Por um lado, é preciso confirmar esta previsão a partir de medidas da razão de aspecto, por microscopia eletrônica de varredura da razão de aspecto e/ou ensaios de permeabilidade ao oxigênio (Gökkurt et al., 2013), por outro lado, verificar a consistência das previsões do modelo H-T para o caso de pequenas frações volumétricas do material de enchimento como no caso do PET-r/1C15A ($\phi_f = 0,0083$).

Nos compósitos, o amortecimento é influenciado pela incorporação, tipo e distribuição da carga de reforço, bem como pela interação carga/matriz e vazios. Em um dado compósito, quando a altura do pico de $\tan \delta$ for mais baixa em comparação à amostra do polímero puro, este perfil indica que há uma boa adesão interfacial entre a carga e a matriz (Ornaghi et al., 2010). Uma vez que o parâmetro $\tan \delta$ indica a movimentação das moléculas em um material, sua estimativa permitirá a quantificação da ligação interfacial carga-matriz. Em um compósito, constituído pela carga (elástica, leia-se rigidez), matriz polimérica (viscoelástica) e pela interface carga-matriz, a energia de deformação é dissipada principalmente na matriz, e uma interface forte, promove menor dissipação. Quando na matriz, a fração volumétrica da carga e a orientação da carga são idênticas, o fator de perda ($\tan \delta$) pode ser então empregado para avaliar as propriedades interfaciais entre carga e matriz. Com base neste conhecimento, um indicador de resistência interfacial (B) pode ser adotado para caracterizar as propriedades da ligação interfacial. Este indicador é dado por (Jacob et al., 2006):

$$B = \left(1 - \frac{\tan \delta_c}{\tan \delta_m}\right) \phi_f \quad (22)$$

Na Eq.(22), ϕ_f é a fração volumétrica de argila C15A, calculada através da Eq. (20); $\tan \delta$ é a tangente da perda, e os subscritos c e m referem-se ao compósito e a matriz, respectivamente. Quanto maior for o valor de B , melhor será a adesão na interface. Os valores calculados do indicador de força interfacial, Eq. (22), estão resumidos na Tabela 15. Pode-se observar que a força interfacial aumentou de acordo com o aumento da concentração de carga na matriz e esses resultados corroboram com as micrografias observadas, das superfícies de fratura dos compósitos, mostradas anteriormente na Figura 28.

Tabela 15 – Valores do indicador de força interfacial (B) para o PET-r e seus compósitos.

Amostras	Pico máx. de $\tan \delta$	ϕ_f	B
PET- r	1,599	0	-
PET-r/1C15A	1,352	0,008	0,0012
PET-r/3C15A	1,481	0,025	0,0018
PET-r/5C15A	1,438	0,040	0,004
PET-r/7C15A	1,055	0,055	0,020

5.7.4 Estudo do efeito da variação de frequência

No estudo de frequência, foi investigado o efeito da argila Cloisite 15A numa amostra representativa do compósito PET-r/5C15A. As curvas do módulo de armazenamento em função da temperatura para diferentes frequências são mostradas na Figura 48. Esta figura mostra um aumento no módulo de armazenamento (E') com a frequência até que o compósito atinja sua fase de transição vítrea, após a qual o material tornou-se viscoso e o módulo diminuiu substancialmente. As amostras apresentaram uma diminuição acentuada no módulo de armazenamento entre 70°C e 90°C.

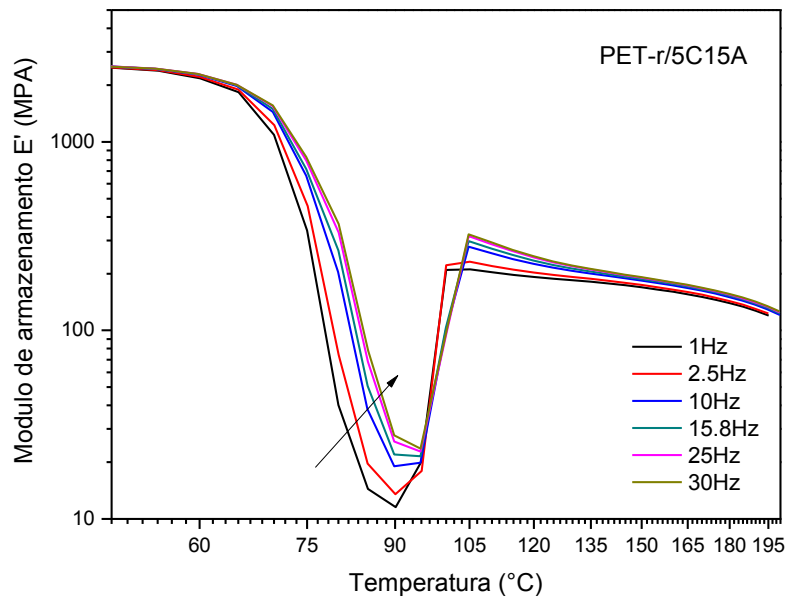


Figura 48 – Variação do módulo de armazenamento em função da temperatura para diferentes frequências.

Este resultado também mostra que a argila teve uma boa interação com a matriz, favorecendo uma boa dispersão. De forma contrária, a formação de aglomerados iria ter como consequência a queda do módulo de acordo com a frequência aplicada, pois em alta temperatura e frequência, a quebra dos aglomerados de cargas e a quebra da ligação entre as fases de enchimento e o polímero também poderiam ocorrer (Barick and Tripathy, 2009; Godiya et al., 2020).

A frequência também exerce influência nos valores de $\tan \delta$. Na Figura 49 fica evidente que o pico de $\tan \delta$ foi deslocado para temperaturas maiores à medida que a frequência do ensaio foi aumentada. Foi possível verificar que o compósito PET-r/5C15A sofreu a transição vítrea em frequências mais baixas da mesma forma que respondeu às frequências maiores. Portanto, pode-se afirmar que a T_g é dependente da frequência. Na verdade, a transição vítrea pode depender de uma série de parâmetros, sendo também sensível à técnica usada para medição, à taxa da medição e à escala do movimento molecular resultante. É bem diferente do processo de fusão, que ocorre a uma temperatura única, independentemente de como essa temperatura é alcançada e da técnica usada para sua medição. Essa é a razão do ponto de fusão ser definido como uma transição de primeira ordem enquanto a transição vítrea é definida como uma transição de segunda ordem (Shamsi et al., 2018).

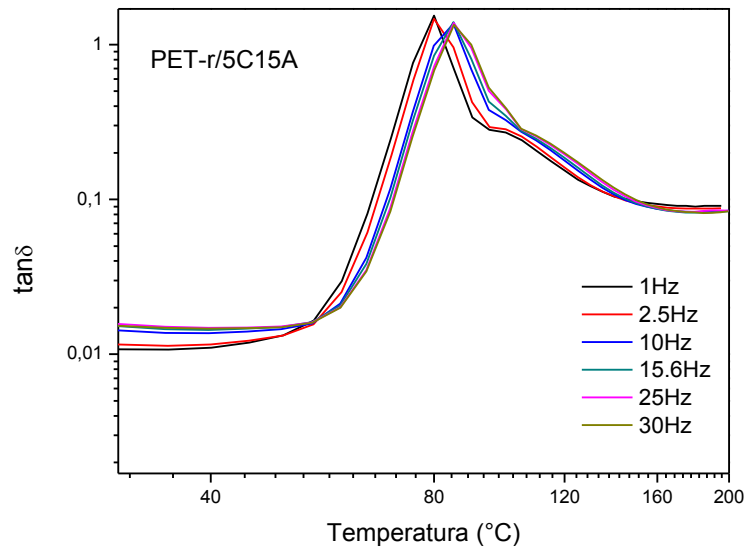


Figura 49 – Valores de $\tan \delta$ em diferentes frequências para a amostra de PET-r/5C15A.

6. CONCLUSÕES

A intercalação por fusão foi uma metodologia efetiva para proporcionar a incorporação da argila Cloisite 15A e promover a boa interação entre as lamelas da argila com as cadeias de PET-r, as quais foram expandidas, ao mostrarem o aumento do espaçamento das lamelas.

O processamento de moldagem por compressão foi uma metodologia de conformação adequada para promover a interação interfacial entre as cadeias de PET-r e a argila Cloisite 15A. O maior grau da interação interfacial entre a matriz do PET reciclado pelas lamelas da argila promoveu o aumento das propriedades térmicas. Assim, a matriz reciclada que poderia apresentar aumento da mobilidade molecular em função na reciclagem, mostrou tempos de relaxação spin-rede menores para os compósitos, revelando uma interação interfacial mais forte entre as lamelas da argila e as cadeias do polímero. Adicionalmente, as condições do processo de compressão também favoreceram a nucleação das partículas de argila e o aumento do grau de cristalinidade dos compósitos.

No estudo da cinética de cristalização não isotérmica, a teoria de Avrami modificada mostrou que a argila atuou como agente de nucleação heterogênea com crescimento tridimensional na forma de esferulitos, além de reduzir o tempo para 50% da cristalização dos compósitos em comparação com o PET reciclado puro. A teoria de Mo corroborou com a demonstração do efeito nucleante da argila ao apresentar uma diminuição da taxa de cristalização não isotérmica nos compósitos. A incorporação da argila também reduziu a energia de ativação dos compósitos em comparação com a matriz polimérica.

De outra forma, o ganho da interação interfacial também contribuiu para a melhoria da estabilidade térmica das cadeias de PET-r mostrando que a adição da argila organofílica

C15A na matriz de PET reciclado pode catalisar o processo inicial de degradação térmica da matriz e com isso acelerar o processo de carbonização no início do processo de degradação. A temperatura a 50% de perda de peso dos compósitos aumentou levemente com a carga de argila. Além disso, a incorporação de argila conferiu maior estabilidade térmica, aumentando a quantidade de resíduos à alta temperatura de todas as amostras de compósitos. Houve também o aumento da temperatura máxima de degradação para um maior teor de C15A alcançando até um incremento de 11°C para a amostra PET-r/7C15A.

A análise dinâmico-mecânica dos compósitos de PET-r indicou um efeito reforçador da argila com o aumento nos valores do módulo de armazenamento (E') dos compósitos, sobretudo na região borrachosa. Este efeito sinérgico entre a carga e o PET reciclado também foi comprovado pelo aumento do pico do módulo de perda (E''), pela diminuição dos valores dos picos de $\tan \delta$ e pela diminuição dos valores do coeficiente C com a adição de C15A. O aumento da força interfacial (B) com o aumento da concentração de carga na matriz indicou que há uma boa adesão interfacial entre a carga e a matriz. A variação da frequência também aumentou os valores de E' e deslocou o pico de $\tan \delta$ para maiores temperaturas. O modelo Halpin-Tsai sugeriu uma razão de aspecto $A_f = 15$ para os compósitos com adição superior a 3% C15A. No entanto, seria necessário validar esta previsão através de outras técnicas como microscopia eletrônica de varredura da razão de aspecto e/ou ensaios de permeabilidade ao oxigênio, além de verificar a consistência das previsões do modelo H-T para o caso de pequenas frações volumétricas de carga de reforço.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abipet. Associação Brasileira da Indústria do PET. Resina PET – História. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=46>. Acesso em: 14/04/2020.

Abiplast. Associação Brasileira da Indústria do Plástico. Perfil 2019. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil2019/>. Acesso em: 13/03/2021.

Acik E., Orbey N., Yilmazer U. Rheological properties of poly(lactic acid) based nanocomposites: Effects of different organoclay modifiers and compatibilizers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016; 133: 42915.

Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M. R., Abdelaziz, M., Ahmadinia, E. Performance evaluation of utilization of waste Polyethylene Terephthalate (PET) in stone mastic asphalt. *Construction and Building Materials.* 2012; 36: 984–989.

Aglietto M. Coltelli M. B., Savi S., Lochiatto F., Ciardelli F., Giani M. Postconsumer polyethylene terephthalate (PET)/polyolefin blends through reactive processing. *Journal of Material Cycles and Waste Management.* 2004; 6: 13–19.

Albano, C., Camacho, N., Hernandez, M., Matheus, A., Gutierrez, A. Influence of content and particle size of waste pet bottles on concrete behavior at different w/c ratios. *Waste Management.* 2009; 29: 2707–2716.

Allaf, R. M.; Albarahmeh, E.; Futian, M. Preparation of Sawdust-Filled Recycled-PET. Composites via Solid-State Compounding. *Processes.* 2020; 8: 100.

Almeshal I., Tayeh B. A., Alyousef R., Alabduljabbar H., Mohamed A.M. Eco-friendly concrete containing recycled plastic as partial replacement for sand. *Journal of Material Research and Technology.* 2020.

Al-Samhan M., Samuel J., Al-Attar F., Abraham G. Comparative Effects of MMT Clay Modified with Two Different Cationic Surfactants on the Thermal and Rheological Properties of Polypropylene Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science.* 2017;1-8.

Awaja F., Pavel D. Recycling of PET. *European Polymer Journal.* 2005; 41(7):1453-1477.

Badia J.D., Vilaplana F., Karlsson S., Rives-Greus A. Thermal analysis as a quality tool for assessing the influence of thermo-mechanical degradation on recycled poly(ethylene terephthalate). *Polymer Testing.* 2009; 28(2):169-175.

- Baek, Y-M.; Shin, P-S.; Kim, J-H.; Park, H-S.; Kwon, D-J.; DeVries, K. L., Park, J-M. Investigation of Interfacial and Mechanical Properties of Various Thermally-Recycled Carbon Fibers/Recycled PET Composites. *Fibers and Polymers* 2018, 19(8): 1767-1775.
- Banda-Cruz EE, Flores-Gallardo SG, Rivera-Armenta JL. Study of the dispersion of Cloisite 10A in recycled polyethylene terephthalate by extrusion. *DYNA*. 2017; 84 (200):107-111.
- Barick, A. K and Tripathy, D. K. Effect of organoclay on thermal and dynamic mechanical properties of novel thermoplastic polyurethane nanocomposites prepared by melt intercalation technique. *Polym. Adv. Technol.* 2010; 21: 835–847.
- Behroozi M., Pakizeh M. Study the effects of Cloisite15A nanoclay incorporation on the morphology and gas permeation properties of Pebax2533 polymer. *J. Appl. Polym. Sci.* 2017; 134, 45302.
- Bizarria M.T.M., Giraldo A.L.F.M., Carvalho C.M., Velasco J. I., Avila M. A. , Mei L. H. I. Morphology and thermomechanical properties of recycled PET–organoclay nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2007; 104 (3): 1839–1844.
- Bento, N. I., Santos, P. S. C., Souza, T. E., Oliveira, L. C. A., Castro, C. S. Composites based on PET and red mud residues as catalyst for organic removal from water. *Journal of Hazardous Materials.*2016; 314:304–311.
- Bobić, I., Ružić, J., Bobić, B., Babić, M., Vencl, A., Mitrović, S.. Microstructural characterization and artificial aging of compo-casted hybrid A356/SiC_p/Gr_p composites with graphite macroparticles. *Materials Science&Engineering A.* 2014; 612:7–15.
- Bovey F. A., Mirau P. A. *NMR of Polymers.* [S.l.] Elsevier Science.1996.
- Brito, A. C., Cinética de cristalização isotérmica e não isotérmica a frio do PET e das blendas de PET/PHB em diferentes concentrações, Dissertação de Mestrado, Orientadora: Prof^a Dr^a Yêda Medeiros Bastos de Almeida, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.
- Calcagno, C. I. W., Estudo da morfologia, do comportamento de cristalização e das propriedades mecânicas de nanocompósitos de PET e PP/PET com montmorilonita, Tese de Doutorado, Orientadores: Prof^a. Dr^a. Raquel Santos Mauler e Prof. Dr. Sérgio Ribeiro Teixeira, Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2017.
- Calcagno CIW, Mariani CM, Teixeira SR, Mauler RS. The effect of organic modifier of the clay on morphology and crystallization properties of PET nanocomposites. *Polymer.* 2007; 48(4): 966-974.
- Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais.* 5^a Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos S/A., 1999. Capítulo: 16, p. 355 – 357, 17, p. 372, p. 384.
- Canevarolo Jr., S.V., *Ciência dos Polímeros*, 2^a ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006. Capítulo: 4, p.96, p.106.
- Canevarolo Jr., S.V., *Técnicas de caracterização de Polímeros*, São Paulo: Editora Artliber, 2004. Capítulo: 13, p. 269.
- Cassu, S. N., Felisberti, M. A. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Quim. Nova.* 2005; 28 (2): 255-263.

- Cataldo, F., Ursini, O., Lillia, E., Angelini, G. A Comparative Study on the Reinforcing Effect of Aramide and PET Short Fibers in a Natural Rubber-Based Composite. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2009; 48:1241–1251.
- Chen, Z., Yao, C., Yang, G. Nonisothermal crystallization behavior, and morphology of poly(trimethylene terephthalate)/polyethylene glycol copolymers. *Polymer Testing*. 2012; 31: 393–403.
- Chimanowsky J. P. J., Soares I. L. , Luetkmeyer L., Tavares, M. I. B. Preparation of high-impact polystyrene nanocomposites with organoclay by melt intercalation and characterization by low-field nuclear magnetic resonance. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2014; 77: 66–76.
- Chinchillas-Chinchillas, M. J., Gaxiola, A., Alvarado-Beltrán, C. G., Orozco-Carmona, V. M., Pellegrini-Cervantes, M. J., Rodríguez-Rodríguez, M., Castro-Beltrán, A. A new application of recycled-PET/PAN composite nanofibers to cement-based materials. *Journal of Cleaner Production*. 2020; 252:119827.
- Chowreddy RR, Nord-Varhaug K, Rapp F. Recycled polyethylene terephthalate/carbon nanotube composites with improved processability and performance. *J Mater Sci* 2018; 53: 7017–7029.
- Chowreddy R.R., Nord-Varhaug K., Rapp F. Recycled Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites: Rheology, Thermal and Mechanical Properties. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019; 27:37–49.
- Ciclo Vivo. Brasil recicla 311 mil toneladas de garrafas PET em 2019. Disponível em: <https://ciclovivo.com.br/inovacao/negocios/brasil-recicla-311-mil-toneladas-de-garrafas-pet-em-2019/>. Acesso em: 10/05/2021.
- Coelho, A. A. S., Desenvolvimento morfológico sob deformação de nano compósitos de PET e nano tubos de carbono, Dissertação de Mestrado, Orientadoras: Prof.^a Dr.^a Carla Isabel Martins e Prof.^a Dr.^a Maria Conceição Paiva, Programa de Pós-graduação da Universidade do Minho, Portugal, 2013.
- Dardmeh N., Khosrowshahi A., Almasi H., Zandi M. Study on effect of the polyethylene terephthalate/nanoclay nanocomposite film on the migration of terephthalic acid into the yoghurt drinks simulant. *Journal of Food Process Engineering*. 2015; 40(1): e12324.
- Dealy, J.M., Wissbrun, K.F., *Melt rheology and its role in plastics processing: theory and applications*, Springer Science & Business Media; 2012.
- Dias, J. C., Rotas de destinação dos resíduos plásticos e seus aspectos ambientais: uma análise da potencialidade da biodegradação, Dissertação de Mestrado, Orientadora: Alessandra Magrini, Programa de Planejamento Energético, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2016.
- Dicastillo, C. L., Velásquez, E., Rojas A., Guarda, A., Galotto, M. J. The use of nanoadditives within recycled polymers for food packaging: Properties, recyclability, and safety. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2020; 19:1760–1776.
- Fang, C., Yang, R., Zhang, Z., Zhou, X., Lei, W., Cheng, Y., Zhang, W., Wang, D. Effect of multi-walled carbon nanotubes on the physical properties and crystallisation of recycled PET/TPU composites. *RSC Adv.*, 2018; 8: 8920–8928.

- Fraternali, F., Spadea, S., Berardi, V. P. Effects of recycled PET fibres on the mechanical properties and seawater curing of Portland cement-based concretes. *Construction and Building Materials*. 2014; 61: 293–302.
- Freitas, F. L. S.; Chinellato, A. C.; Filho, E. R. P.; Cruz, S. A. Evaluation of the effect of additives on thermo-oxidative and hydrolytic stabilization of recycled post-consumer poly (ethylene terephthalate) using Design of Experiments. *Polymer Testing*, 2020; 81: 106275.
- Gao, W., Ma, X., Liu, Y., Wang, Z., Zhu, Y. Effect of calcium carbonate on PET physical properties and thermal stability. *Powder Technology*. 2013; 244: 45–51.
- Garay, A. C., Paese, L. T., Souza, J. A., Amico, S. C. Studies on thermal and viscoelastic properties of vinyl ester resin and its composites with glass fiber. *Revista Matéria*. 2015; 20 (1): 64-71.
- Ghasemi H., Carreau P. J., Kamal M. R. Isothermal and Non-Isothermal Crystallization Behavior of PET Nanocomposites. *Polym. Eng. Sci*. 2012; 52: 372–384.
- Godiya, C.B., Marcantoni, E., Dunjić, B., Tomić, M., Nikolić, M. S., Maletaškić, J., Djonlagić, J. Effect of organoclay modifier structure on the viscoelastic and thermal properties of poly(methyl methacrylate)/organoclay nanocomposites. *Polym. Bull*. 2021; 78: 2911–2932.
- Goettler L. A., Lee K. Y., Thakkar H. Layered silicate reinforced polymer nanocomposites: development and applications. *Polymer Reviews*. 2007; 47(2):291–317.
- Gökkurt, T., Durmus, A., Sariboga, V., Öksüzömer, M. A. F. Investigation of Thermal, Rheological, and Physical Properties of Amorphous Poly (ethylene terephthalate)/Organoclay Nanocomposite Films. *Journal of Applied Polymer Science*, 2013, 129: p. 2490-2501.
- Golestani, B.; Nejad, F. M. ; Galooyak, S. S. Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. *Construction and Building Materials*. 2012; 35: 197-203.
- Gorrasi, G., D'Ambrosio, S., Patimo, G., Pantani, R. Hybrid Clay-Carbon Nanotube/PET Composites: Preparation, Processing, and Analysis of Physical Properties. *J. Appl. Polym. Sci*. 2014; 131: 40441.
- Hao W, Wang X, Yang W, Zheng K. Non-isothermal crystallization kinetics of recycled PET-Si₃N₄ Nanocomposites. *Polymer Testing*. 2012; 31: 110-116.
- Honorato, L. R., Rodrigues, P. F., Silva, A. A., Moreira, L. P. Synergistic effects of organoclay Cloisite 15A on recycled polyethylene terephthalate. *J Mater Res Technol* 2020; 9: 13087-13096.
- Hopewell J., Dvorak R., Kosior E. Plastics recycling: challenges and opportunities. *Philosophical Transactions of the Royal Society B*. 2009; 364: 2115–2126.
- Izzati W. A., Arief Y. Z., Adzis Z., Shafaniza M. Partial Discharge Characteristics of Polymer Nanocomposite Materials in Electrical Insulation: A Review of Sample Preparation Techniques, Analysis Methods, Potential Applications, and Future Trends. *The Scientific World Journal*. 2014; DOI: 10.1155.
- Jacob M., Francis B., Thomas S. Dynamical Mechanical Analysis of Sisal/Oil Palm Hybrid Fiber-Reinforced Natural Rubber Composites. *Polymer Composites*. 2006; 27: 671– 680.

- Jiang Z., Liu S., Zhao J., Chen X. Flame-retarded mechanism of SEBS/PPO composites modified with mica and resorcinol bis(diphenyl phosphate). *Polymer Degradation and Stability*. 2013; 98:2765-2773.
- Khan A.N., Hong P.D., Chuang W.T., Shih K.S. Effect of uniaxial drawing on the structure and glass transition behavior of poly(trimethylene 2,6-naphthalate)/layered clay nanocomposites. *Polymer*. 2009; 50(26): 6287–6296.
- Kracalik, M. Recycled clay/PET nanocomposites evaluated by novel rheological analysis approach. *Applied Clay Science*. 2018; 166: 181–184.
- Kráčalík M., Studenovský M., Mikesova J., Sikova A., Thomann R., Friederich C. et al. Recycled PET nanocomposites improved by silanization of organoclays. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007; 106(2):926–937.
- Kráčalík M., Mikešová J, Puffr R, Baldrian J, Thomann R, Friedrich C. Effect of 3D structures on recycled PET/organoclay Nanocomposites. *Polymer Bulletin*. 2007: 58, 313–319.
- Kilinc, M., Cakal, G. O., Bayram, G., Eroglu, I., Ozkar, S.. Flame retardancy and mechanical properties of PET-based composites containing phosphorus and boron-based additives. *Polym. Sci*. 2015; 132: 42016.
- Kim, S-G., Lofgren, E. A., Jabarin, S. A. Dispersion of Nanoclays with Poly(ethylene terephthalate) by Melt Blending and Solid State Polymerization. *J. Appl. Polym. Sci*. 2013; 127: 2201–2212.
- Kim H., Macosko C.W. Processing-property relationships of polycarbonate/graphene composites. *Polymer*. 2009; 50(15): 3797–3809.
- Kim H., Macosko C.W. Morphology and properties of polyester/exfoliated graphite nanocomposites. *Macromolecules*. 2008; 41(9): 3317-3327.
- Kong Y., Hay J. Multiple melting behaviour of poly (ethylene terephthalate). *Polymer*. 2003; 44(3): 623–633.
- Korpela, T. E., Salstela, J., Suvanto, M., Pakkanen, T. T. Periodically micro-patterned viscose fiber-reinforced polypropylene. *Wear*. 2014; 310: 20–26.
- Koschevic, M. T.; Bittencourt, P. R. S., Meio ambiente e materiais poliméricos: breves considerações com ênfase ao Politereftalato de Etileno (PET) e processos de degradação. *R. Eletr. Cient. Inov. Tecnol*. 2016; 2 (14): 60-80.
- Lai, M. C., Chang, K. C., Huang, W. C., Hsu. S. C., Yeh J. M. Effect of swelling agent on the physical properties of PET–clay nanocomposite materials prepared from melt intercalation approach. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 2008; 69: 1371–1374.
- Leal, C. V., Desenvolvimento, caracterização e avaliação in vitro de nanocompósitos de poli(L-ácido láctico) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas purificados; Tese de Doutorado, Orientadora: Eliana Aparecida de Rezende Duek, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2015.
- Lee, J. H., Lim, K. S., Hahm, W. G., Kim, S. H. Properties of Recycled and Virgin Poly(ethylene terephthalate) Blend Fibers. *J. Appl. Polym. Sci*. 2013; 128: 1250–1256.
- Lee, Y. H., Kim, H. J., Park, J. H. Synthesis and characterization of polyester-based nanocomposites coatings for automotive pre-coated metal. *Progress in Organic Coatings*. 2013; 76: 1329–1336.

- Leite, I. F., Malta, O. L., Raposo, C. M. O., canedo, L. E., Carvalho, L. H., Silva, S. M. L. Efeito de Diferentes Tipos de Argilas e Modificadores Orgânicos na Morfologia e Propriedades Térmicas dos Nanocompósitos de PET. *Polímeros*. 2011; 21(3): 195-203.
- Lima J.A., Fitaroni L.B., Chiaretti D.V.A., Kaneko M.L.Q.A., Cruz A.S. Degradation process of low molar mass poly(ethylene terephthalate)/organically modified montmorillonite nanocomposites: Effect on structure, rheological, and thermal behavior. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2017; 30(4): 504–520.
- Lu, G., Wang, W., Shen, S. Mechanical Properties of Wood Flour Reinforced High Density Polyethylene Composites with Basalt Fibers. *Materials Science (MEDŽIAGOTYRA)*. 2014; 20:(4) 464-467.
- Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. E. C., *Caracterização de Polímeros*, 1ª ed. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001. Capítulo: 10, p.252.
- Luo, J-J., Daniel, I. M. Characterization and modeling of mechanical behavior of polymer/clay nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 1607–1616.
- Majdzadeh-Ardakani, K.; Zekriardehani, S.; Coleman, M. R.; Jabarin, S. A. A Novel Approach to Improve the Barrier Properties of PET/Clay Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science*. 2017; DOI: 10.1155.
- Majdzadeh-Ardakani K, Lofgren EA, Jabarin SA. The effect of particle size distribution on the dispersion of nanoclays in poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2014; 33 (4): 358–368.
- Mariano RM, Nunes RCR, Visconte LLY, Altstaedt V. Efeito da hibridização de montmorilonita e celulose II sobre as propriedades mecânicas de nanocompósitos de borracha natural. *Polímeros*. 2013; 23(1): 123-7.
- Mondadori, N. M. L.; Nunes, R. C. R.; Canto, L. B.; Zattera, A. J. Composites of Recycled PET Reinforced with Short Glass Fiber. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2011; 25(6): 747–764.
- Nait-Ali K.L., Bergeret A., Ferry L., Colin X. Chain branching detection by Cole-Cole modeling of rheological properties changes during PET mechanical recycling. *Polymer Testing*. 2012; 31(3): 500-4.
- Ni, J., Xue, J., Shen, J., He, G., Chen, H. Fabrication of ZnAl mixed metal-oxides/RGO nanohybrid composites with enhanced photocatalytic activity under visible light. *Applied Surface Science*. 2018; 441:599–606
- Nikam, P. N., Deshpande, V. D. Isothermal crystallization kinetics of PET/alumina nanocomposites using distinct macrokinetic models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2019; DOI: 10.1007.
- Nofar, M., Oğuz, H., Development of PBT/Recycled-PET Blends and the Influence of Using Chain Extender. *Journal of Polymers and the Environment*. 2019; 27: 1404–1417.
- Oliveira, S. V., Araújo, E. M., Pereira, C. M. C., Leite, A. M. D. Nanocompósitos de polietileno/argila bentonítica com propriedades antichama. *Polímeros*. 2017; 27: 91-98.
- Ornaghi, H. L., Bolner, A. S., Fiorio, R., Zattera, A. J., Amico, S. C. Mechanical and Dynamic Mechanical Analysis of Hybrid Composites Molded by Resin Transfer Molding. *Journal of Applied Polymer Science*. 2010; 118: 887-896.

- Oromiehie A., Mamizadeh A. Recycling PET beverage bottles and improving properties. *Polymer International*. 2004; 53(6): 728–732.
- Ozdemir, N. G., Zhang, T., Aspin, I., Scarpa, F., Hadavinia, H., Song, Y. Toughening of carbon fibre reinforced polymer composites with rubber nanoparticles for advanced industrial Applications. *Express Polymer Letters*. 2016; 10: (5): 394–407.
- Paiva, L. B., Morales, A. R., Diaz, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. *Cerâmica*. 2008; 54(1): 213-226.
- Pakdaman A. S., Morshedian J., Jahani Y. Effect of Organoclay and Silane Grafting of Polyethylene on Morphology, Barrierity, and Rheological Properties of HDPE/PA6 Blends. *J. Appl. Polym. Sci*. 2013; 127: 1211-1220.
- Papageorgiou G. Z., Karandrea E., Giliopoulos D., Papageorgiou D. G., Ladavos A., Katerinopoulou A., Achilias D. S., Triantafyllidis K. S., Bikiaris D. N.. Effect of clay structure and type of organomodifier on the thermal properties of poly(ethylene terephthalate) based nanocomposites. *Thermochimica Acta*. 2014; 576: 84– 96.
- Pasăre M., Brâncuși, C. On the applicability of composites materials. *Fiability & Durability*. 2018; 2: 83-86.
- Pereira, P. S. C., *Mistura reativa PET/PC: Efeito da polimerização no estado sólido (SSP) nas propriedades térmicas, morfológicas, estruturais e reológicas; Tese de Doutorado, Orientador: Prof. Dr. Luis Cláudio Mendes, Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.*
- Pothan, L. A., Oommenb, Z., Thomas, S.. Dynamic mechanical analysis of banana fiber reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*. 2003; 63: 283–293.
- Pötschke P., Zhou D., Mark J.E., Heinrich G. Preparation and Rheological Characterization of Polymer Nanocomposites Based on Expanded Graphite. *Journal of Macromolecular Science Part A*. 2007; 44(6): 591- 598.
- Qiu, F., Wang, M., Hao, Y., Guo, S. The effect of talc orientation and transcrystallization on mechanical properties and thermal stability of the polypropylene/talc composites. *Composites: Part A*. 2014; 58: 7–15.
- Ray S.S., Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*. 2003; 28(11): 1539–1641.
- Ribeiro, L. A. *Efeito das argilas organofílica na estrutura e propriedades de nanocompósito de poli(metacrilato de metila), Tese de Doutorado, Orientadores: Prof. Dr. Edson Noriyuki Ito e Prof. Dr. José Daniel Diniz Melo, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.*
- Romão, W., Spinacé, M. A. S., Paoli, M. A. *Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem*, 2009; 19 (2): 121-132.
- Salminen, P., *Using recycled polyethylene terephthalate (PET) in the production of bottle trays; Degree Thesis, Supervisor: Mariann Holmberg, Plastics Technology, 2013.*

- Santos, R. P. O.; Castro, D. O.; Ruvolo-Filho, A. C.; Frollini, E. Processing and Thermal Properties of Composites Based on Recycled PET, Sisal Fibers, and Renewable Plasticizers. *J. Appl. Polym. Sci.* 2014; 131: 40386.
- Scaffaro R., Botta L., La Mantia F.P. Effect of kind and content of organo-modified clay on properties of PET nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011; 122 (1): 384-392.
- Shi, P., Wu, W., Chen, Y., Liu, M., Liu, Y., Wu, X. Influence of Fiber Surface Treatment on Mechanical Properties of CF/PET Composites. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics.* 2012; 51:1485–1497.
- Silva C. V. G., Silva F.E.A., Uliana F., Jesus L.F.R., Melo C.V.P., Barthus R.C., et al. PET glycolysis optimization using ionic liquid [Bmin]ZnCl₃ as catalyst and kinetic evaluation. *Polímeros.* 2018; 28(5): 450-459.
- Silva M.A., Tavares M.I.B., Nascimento S.A.M., Rodrigues E.J.R. Caracterização de nanocompósitos de poliuretano/montmorilonita organofílica por RMN de baixo campo. *Polímeros.* 2012; 22 (5): 481-485.
- Singla P., Mehta R., Upadhyay S.N. Clay modification by the use of organic cations. *GSC.* 2012; 2: 21-25.
- Singh, A. K., Bedi, R., Kaith, B. S. Composite materials based on recycled polyethylene terephthalate and their properties – A comprehensive review. *Composites Part B.* 2021; 219: 108928.
- Sinha V., Patel M.R., Patel J.V. PET waste management by chemical recycling: a review. *Journal of Polymers and the Environment.* 2010; 18: 8-25.
- Sirelli, L., Compósitos de Poli(tereftalato de etileno) e mica muscovita: preparação, caracterização e propriedades; Tese de Doutorado, Orientadores: Marcos Lopes Dias; Regina Célia Reis Nunes, Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
- Sirelli L., Prado R.M.K, Tavares, M.I.B., Nunes, R.C.R., Dias M.L. Molecular Dynamics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Muscovite Mica Composite by Low-Field NMR. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization.* 2008; 13(3) 180-9.
- Slavutsky A.M., Bertuzzi M.A., Armada M. Water barrier properties of starch-clay nanocomposite films. *Brazilian Journal of Food Technology.* 2012; 15(3): 208-218.
- Soares Júnior, A. B., Produção do Poli(tereftalato de etileno) modificado com glicerol e derivados; Dissertação de Mestrado, Orientadores: Prof. Dr. José Carlos Costa da Silva Pinto e Prof. Dr. Príamo Albuquerque Melo Jr., Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- Sojobi, A. O., Nwobodo, S. E., Aladegboye, O. J. Recycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic bottle wastes in bituminous asphaltic concrete. *Cogent Engineering.* 2016; 3: 1133480.
- Solomon M.J., Almusallam A.S., Seefeldt K.F., Somwangthanaroj A., Varadan P. Rheology of Polypropylene/Clay Hybrid Materials. *Macromolecules.* 2001; 34(6): 1864-1872.

- Souza, A. M. C., Caldeira, C. B. An investigation on recycled PET/PP and recycled PET/PP-EP compatibilized blends: Rheological, morphological, and mechanical properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 2015; 132: 41892.
- Spinacé, M. A. S., Paoli, M. A., A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova.* 2005; 28(1): 65-72.
- Tammaro L., Vittoria V., Bugatti V. Dispersion of modified layered double hydroxides in Poly(ethylene terephthalate) by High Energy Ball Milling for food packaging applications. *European Polymer Journal.* 2014; 52: 172-180.
- Tanaka T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2005; 12 (5): 914-928.
- Tang, S., Vongehr, S., Meng, X. Layered spherical carbon composites with nanoparticles of different metals grown simultaneously inside and outside. *Nanotechnology.* 2012; 23: 095603.
- Tang Y, Hu Y, Song L, Zong R, Gui Z, Chen Z, Fan W. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability.* 2003; 82(1): 127–131.
- Tao Y., Mai K. Non-isothermal crystallization and melting behavior of compatibilized polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends. *European Polymer Journal.* 2007; 43: 3538–3549.
- Vaia, R. A., Teukolsky, R. A., Giannelis, E. P. Interlayer Structure and Molecular Environment of Alkylammonium Layered Silicates. *Chem. Mater.* 1994; 6: 1017-1022.
- Velásquez, E.J. , Garrido, L., Guarda, A., Galotto, M. J., López de Dicastillo, C. Increasing the incorporation of recycled PET on polymeric blends through the reinforcement with commercial nanoclays. *Applied Clay Science* 180. 2019; 105185.
- Venkatachalam, S., Nayak, S. G., Labde, J. V., Gharal, P. R., Rao, K. and Kelkar A. K. (2012). Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate), Polyester. Hosam El-Din M. Saleh, IntechOpen, Available from: <https://www.intechopen.com/books/polyester/degradationand-recyclability-of-poly-ethylene-terephthalate>
- Vermant J., Ceccia S., Dolgovskij M.K., Maffettone P.L., Macosko C.W., Quantifying dispersion of layered nanocomposites via melt rheology. *Journal of Rheology.* 2007; 51(3): 429-450.
- Wang X-S, Li X-G, Yan D. Thermal decomposition kinetics of poly (trimethylene terephthalate). *Polymer Degradation and Stability.* 2000; 69 (3): 361–372.
- Wang Y, Jabarin SA. Novel preparation method for enhancing nanoparticle dispersion and barrier properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(*m*- xylylene adipamide). *Journal of Applied Polymer Science.* 2012; 129(3): 1455-1465.
- Wang Y., Shen C., Li H., Li Q., Chen J. Nonisothermal Melt Crystallization Kinetics of Poly(Ethylene Terephthalate)/Clay Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2004; 91: 308–314.
- Wellen, R. M. R. Cinética de cristalização a frio do poli(tereftalato de etileno). Dissertação de Mestrado, Orientador: Marcelo Silveira Rabello, Curso de Pós-graduação em Engenharia Química, Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2002.

- Wellen, R. M. R.; Canedo, E.; Rabello, M. S. Nonisothermal cold crystallization of poly(ethylene terephthalate). *J. Mater. Res.* 2011; 26 (9): 1107-1116.
- Wellen R. M. R., Rabello, M S. Non-Isothermal Cold Crystallization Kinetics and Morphology of PET+ SAN Blends. *Journal of Applied Polymer Science.* 2010; 116: 1077-1087.
- Wu, C-H, Lai, W-Y. Mechanical and open hole tensile properties of self-reinforced PET composites with recycled PET fiber reinforcement. *J. Appl. Polym. Sci.* 2016; 133: 43682.
- Wu, C. M., Hsieh, W. Y., Su, S. T., Cheng, K. B., Lee, K. C., Lai, C. C. Study of braiding commingled self-reinforced PET composites. *International Journal of Modern Physics B.* 2018; 32 (19): 1840086.
- Xie W., Gao Z., Pan W-P, Hunter D., Singh A., Vaia R. Thermal Degradation Chemistry of Alkyl Quaternary Ammonium Montmorillonite. *Chemistry of Materials.* 2001; 13(9): 2979-2990.
- Xu X., Ding Y., Qian Z., Wang F., Wen B., Zhou H., et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. *Polymer Degradation and Stability.* 2009; 94(1): 113–123.
- Yang, Z., Zhou, C., Yang, H., Cai, T., Cai, J., Li, H., Zhou, D., Chen, B., Li, A., Cheng, R. Improvement of the Compatibilization of High-Impact Polystyrene/Magnesium Hydroxide Composites with Partially Sulfonated Polystyrene as Macromolecular Compatibilizers. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2012; 51: 9204–9212.
- Yin M., Li C., Guan G., Zhang D., Xiao Y. Influence of montmorillonite treatment and montmorillonite dispersion state on the crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)/montmorillonite nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2009; 114(4): 2327-2338.
- Zare, Y. Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Management.* 2013; 33: 598–604.
- Zhang L., Chen Z., Mao J., Wang S., Zheng Y. Quantitative evaluation of inclusion homogeneity. *Journal of Material Research and Technology.* 2020.
- Zhidan, L., Juncai, S., Chao, C., Xiujun, Z. Polypropylene/Wasted Poly(ethylene terephthalate) Fabric Composites Compatibilized by Two Different Methods: Crystallization and Melting Behavior, Crystallization Morphology, and Kinetics. *Journal of Applied Polymer Science.* 2011; 121: 1972–1981.
- Zhu Y, Liang C, Bo Y, Xu S. Non-isothermal crystallization behavior of compatibilized polypropylene/recycled polyethylene terephthalate blends. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2015; 119: 2005-2013.

ANEXO I

Memória de cálculo do Modelo de Halpin-Tsai

Equação de Halpin-Tsai:

$$\frac{E_c}{E_p} = \frac{1 + 2A_f\mu\phi_f}{1 - \mu\phi_f}$$

Onde:

E_c = módulo elástico do compósito

E_p = módulo elástico do polímero

A_f = razão de aspecto da carga

ϕ_f = fração volumétrica da carga

μ = fator geométrico

Calculando a fração volumétrica e o fator geométrico:

Fração volumétrica:

$$\phi_f = \frac{\rho_p \times W_f}{\rho_f \times W_p + \rho_p \times W_f}$$

Onde:

ρ_p = densidade do PET = 1,40 g/cm³ (Gökkurt et al., 2013)

ρ_f = densidade da argila = 1,66 g/cm³ (Golestani et al., 2012)

W_p = fração em massa do PET

W_f = fração em massa da argila

Amostras	Wp (PET)	Wf (Argila)	Fração volumétrica
			ϕ_f
PET-r	1	0	0
PET-r/1C15A	0,990	0,0099	0,0083
PET-r/3C15A	0,971	0,029	0,0244
PET-r/5C15A	0,952	0,048	0,0405
PET-r/7C15A	0,934	0,065	0,0551

Fator geométrico:

$$\mu = \frac{E_{C15A}/E_p - 1}{E_{C15A}/E_p + 2A_f}$$

Onde:

E_{C15A} = módulo elástico da carga = 176 GPa (Luo et al., 2003)

E_p = módulo elástico do PET= 1,1 GPa (Gökkurt et al., 2013)

Módulo Carga (GPa)	Módulo PET (GPa)	E_{C15A}/E_p
E_{C15A}	E_p	
176	1,1	160

Razão de aspecto (Af)	Fator geométrico (μ)
10	0,8833
15	0,8368
20	0,795
30	0,7227
50	0,6115

Retornando com os valores de \emptyset e μ na equação de Halpin-Tsai para calcular os valores teóricos de E_c/E_p para as razões de aspecto estimadas:

Amostras	E_c/E_p				
	Af=10	Af=15	Af=20	Af=30	Af=50
PET-r	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
PET-r/1C15A	1,15	1,21	1,27	1,36	1,51
PET-r/3C15A	1,44	1,63	1,79	2,08	2,52
PET-r/5C15A	1,74	2,04	2,32	2,79	3,52
PET-r/7C15A	2,03	2,46	2,84	3,50	4,50

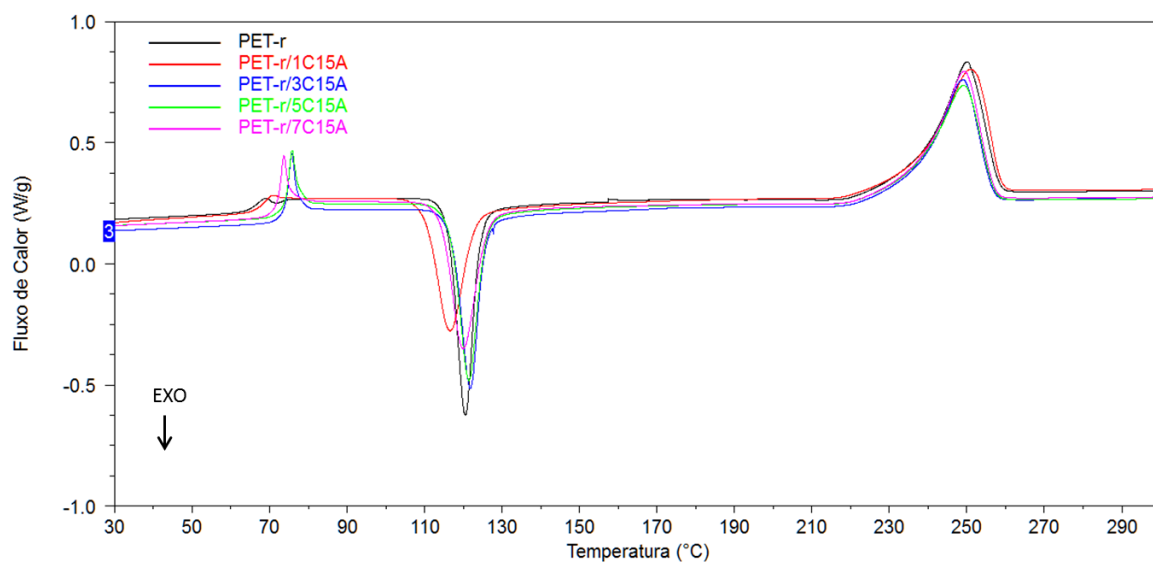
Calculando os valores experimentais da razão E_c/E_p a partir dos dados experimentais dos módulos de armazenamento (E') da região C dos ensaios de DMA:

Amostras	E' (MPa) na região C	E_c/E_p (Experimental)
PET-r	98,3	1,00
PET-r/1C15A	160,71	1,63
PET-r/3C15A	163,08	1,66
PET-r/5C15A	203,24	2,07
PET-r/7C15A	207,76	2,11

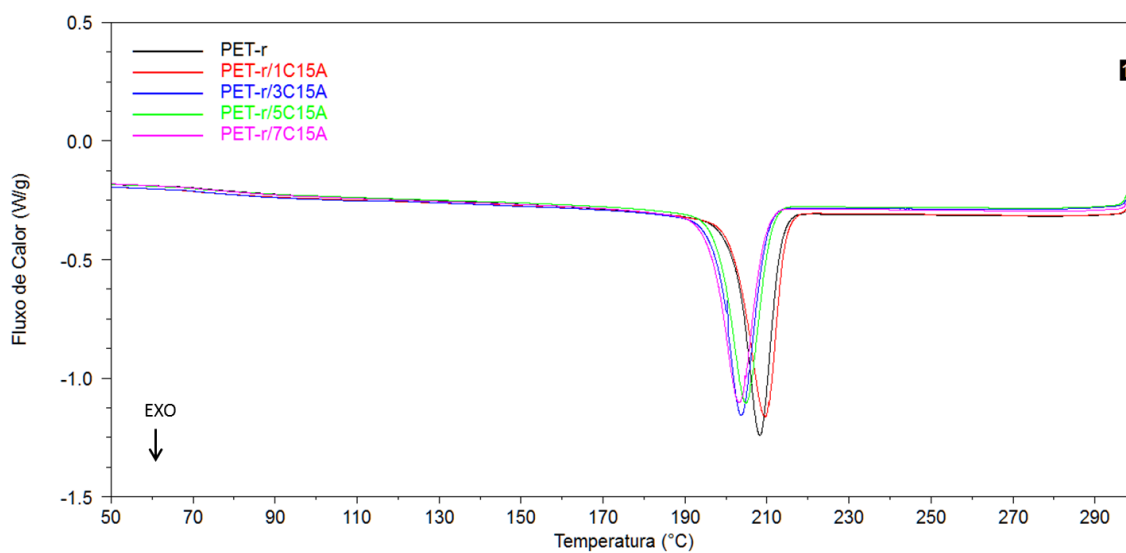
ANEXO II

Termogramas de DSC para o PET-r e seus compósitos com argila Cloisite 15A.

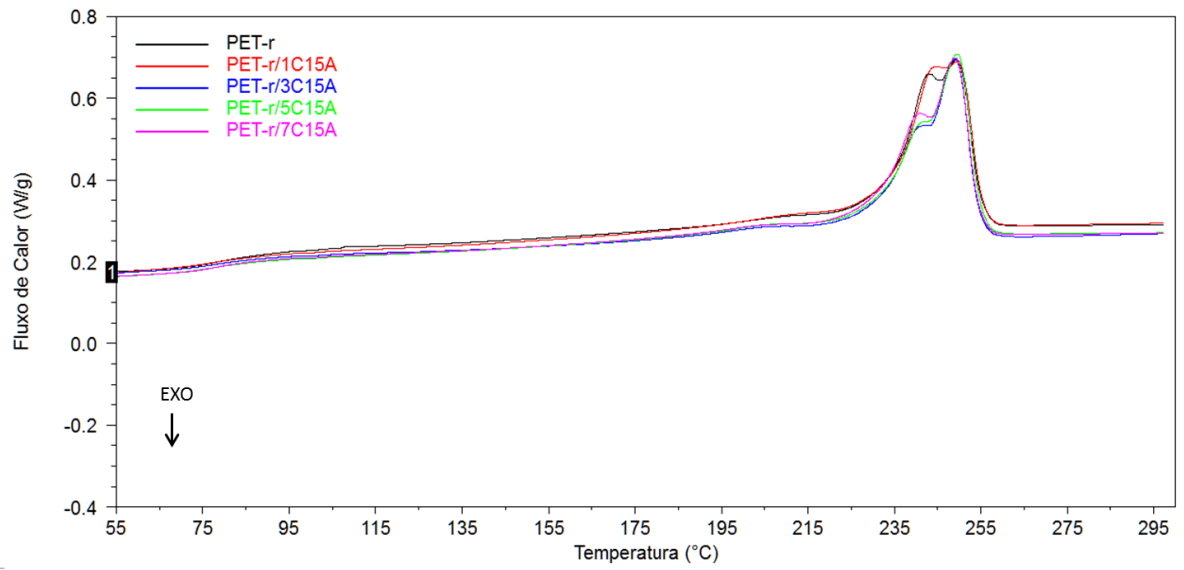
1. Curvas de DSC do primeiro aquecimento



2. Curvas de DSC do resfriamento



3. Curvas de DSC do 2º aquecimento



ANEXO III

1. Desenho técnico da rosca da Extrusora dupla-rosca HAAKE Rheomex OS, modelo PTW16.

