

Universidade Federal de Juiz de Fora
Instituto de Ciências Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e da Radiação Gama sobre o
Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)**

Laryssa Luiza Rodrigues

Juiz de Fora - MG
2019

**Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e da Radiação Gama sobre o
Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)**

Laryssa Luiza Rodrigues

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Juiz de Fora, na Área de Física, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Zélia Maria Da Costa Ludwig

Juiz de Fora - MG
2019

Ficha catalográfica elaborada através do Modelo Latex do CDC da UFJF
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Rodrigues, Laryssa Luiza.

Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e da Radiação Gama sobre o
Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) / Laryssa Luiza Rodrigues. – .
68 f. : il.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Zélia Maria Da Costa Ludwig
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Juiz de Fora, Instituto
de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física, .

1. Caracterização de polímeros. 2. Tratamento térmico. 3. Degradação
de Polímeros 4. Poli(tereftalato de etileno). 5. Polímero Irrradiado I. Ludwig,
Zélia Maria da Costa , orient. II. Título.

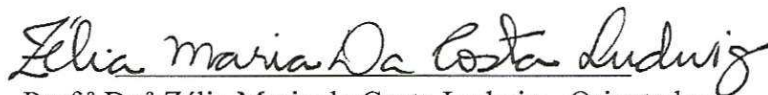
Laryssa Luiza Rodrigues

"Estudo do Efeito do Tratamento Térmico e da Radiação Gama sobre o Poli(Tereftalato de Etileno) (PET)."

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, da Universidade Federal de Juiz de Fora como requisito parcial a obtenção do grau de Mestre em Física. Área de concentração: Física

Aprovada em 05 de agosto de 2019.

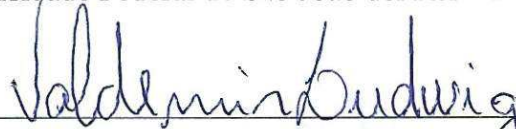
BANCA EXAMINADORA



Prof.^a Dr.^a Zélia Maria da Costa Ludwig - Orientadora
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF



Prof. Dr. Horácio Wagner Leite Alves
Universidade Federal de São João del Rei - UFSJ



Prof. Dr. Valdemir Eneias Ludwig
Universidade Federal de Juiz de Fora - UFJF

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me fornecer sua proteção, iluminação e paz em todos os momentos de minha vida. Ao meu pai Valdemar, a minha irmã Rhayssa e a minha mãe Luiza por estarem sempre ao meu lado, fornecendo amor e carinho, aos quais não consigo expressar minha imensa gratidão. Ao meu namorado por estar sempre ao meu lado e por me auxiliar em todos os momentos. A minha orientadora Dr^a. Zélia Maria da Costa Ludwig por me orientar ao longo desses anos e por me ajudar nos momentos difíceis. Agradeço ao professor Dr^o. Valdemir Ludwig por me ajudar com os tratamentos de dados e na simulação dos espectros FT-IR e Raman. Agradeço ao Kaíque D'Oliveira, ao Felipe Augusto, à Caroline Zanith, à Paula Graciele Silvestre por me ajudarem nas análises dos resultados. Agradeço aos membros do grupo (CEPEM/UFJF) pelo companheirismo. Agradeço a todos os meus amigos, tanto os antigos quanto aos que conheci em Juiz de Fora, que estiveram comigo ao longo desses dois anos e me apoiaram nos momentos de angústia e felicidade. Sou grata a instituição UFJF por tem me acolhido durante esses dois anos e por auxiliar no desenvolvimento dessa pesquisa. Agradeço a todos os professores das matérias cursadas, em especial ao professor Dr^o José Paulo de Mendonça pelo apoio, dedicação e empenho. As agências de fomento a pesquisa: CAPES pela bolsa de estudo concedida, a FINEP (Processo CT-Infra n^o 01.14.0015.00 referência 0.633/13 subprojeto 5-CIENMAT), a FAPEMIG e ao CNPQ que auxiliaram esta pesquisa e ao Centro de Pesquisa em Materiais (CEPEM/UFJF) por permitir que essas medidas fossem realizadas, ao Núcleo Multifuncional de Pesquisas Químicas (NUPEQ) e ao Professor Dr^o Luiz Fernando Cappa de Oliveira por abrir as portas para as medidas no UV-Vís. Agradeço ao Laboratório de Química BioInorgânica (LQBIn) e ao Professor Dr^o Alexandre Cuin por realizar as medidas de Difração de raio X e me auxiliar com as análises. Agradeço ao Centro de Inovação e Tecnologia em Compósitos (CITeC), ao Professor Dr^o Leandro Oliveira, ao técnico Alexandre Einstein Vale por realizar as medidas de microdureza Vickers e me auxiliar. Agradeço ao Grupo de Engenharia e Espectroscopia de materiais (GE2M), ao Professor Dr^o Virgílio dos Anjos e ao Cassiano Batesttim Costa por realizar as medidas Raman. Agradeço ao Daniel Villani doutorando da Dr^a. Letícia Lucente Campos Rodrigues do IPEN por irradiarem no Laboratório de Fontes Intensas de Radiação (LFIR)/IPEN as amostras analisadas nesse trabalho.

“Confie no Senhor de todo o coração e não se apóie na sua própria inteligência. Lembre de Deus em tudo o que fizer, e ele lhe mostrará o caminho certo.”
(Provérbios 3:5)

RESUMO

O Poli(Tereftalato de Etileno), conhecido popularmente como PET, é um polímero termoplástico que possui uma estrutura parcialmente alifática, ou seja, cadeias carbônicas abertas e fechadas; e aromática, cadeias essas compostas por anéis benzênicos. Esse material semicristalino é um dos materiais mais importante comercialmente da família dos poliésteres. Atualmente, o PET é utilizado tanto na fabricação de embalagens, quanto na substituição do aço, alumínio e vidro em veículos automotores, contribuindo assim na redução do peso de um veículo. Além disso, utiliza-se esse tipo de composto na fabricação de telhas, tijolos, placas de isolamento, entre outros. Nesse trabalho em questão, optou-se em analisar o PET proveniente de embalagens de garrafas de refrigerante, pois o mesmo é um material barato, versátil, rígido, possui estabilidade térmica e estabilidade à luz, e após seu uso como embalagem o mesmo tem encontrado inúmeras aplicações. A pesquisa foi desenvolvida com o intuito de estudar os efeitos do tratamento térmico e da irradiação gama que poderiam contribuir para uma possível degradação e influenciar no comportamento desse tipo de material que anualmente é descartado em abundância na natureza. Algumas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos com a temperatura variando entre 200 e 265° C durante um intervalo de tempo de 30 minutos enquanto outras foram submetidas à irradiação por raios gama com doses que variam de 1kGy a 100 kGy, e em seguida foram analisadas por, espectroscopia vibracional (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier e Espectroscopia Raman) e Difração de Raio X. Além dessas técnicas, fez-se também uma simulação dos espectros FT-IR e Raman com o intuito de prever o comportamento da estrutura de Poli(Tereftalato de Etileno), identificar as bandas semelhantes entre os dois casos e os possíveis grupos funcionais ou ligações presentes nos espectros simulados buscando explicar o mecanismo de formação dos mesmos. As análises empregadas neste experimento foram muito importantes, pois através delas, foi possível identificar alguns grupos funcionais pertencentes ao Poli(Tereftalato de Etileno), a estrutura cristalina, os planos cristalinos presentes na estrutura do PET e os grupos funcionais que são responsáveis pela presença da fase cristalina no material, também observou-se mudanças de fase nas amostras de PET que foram expostas ao tratamento térmico. Através desses resultados, torna-se possível explicar que o aumento de fase pode influenciar na transformação da fase amorfa em fase cristalina, possibilitando um material mais rígido.

Palavras-chaves: Caracterização de polímeros, Tratamento Térmico, Poli(Tereftalato de Etileno), Polímero irradiado, Análises Vibracionais (FT-IR e Raman), Difração de raio X, Teoria funcional da densidade (DFT) - Density functional theory.

ABSTRACT

Poly (Ethylene Terephthalate), popularly known as PET, is a thermoplastic polymer that has a partially aliphatic structure, i.e. open and closed carbon chains; and aromatic, these chains composed of benzene rings. This semi crystalline material is one of the most commercially important materials in the polyester family. Currently, PET is used both in packaging manufacturing and in the replacement of steel, aluminum and glass in automotive vehicles, thus contributing to a vehicle's weight reduction. In addition, this type of compound is used in the manufacture of tiles, bricks, insulation boards, among others. In this work, we chose to analyze PET from soda bottle packaging, because it is a cheap, versatile, rigid material, has thermal stability and light stability, and after its use as packaging it has found numerous applications. The research was developed in order to study the effects of heat treatment and gamma irradiation that could contribute to a possible degradation and influence the behavior of this type of material that is annually discarded in abundance in nature. Some samples were subjected to heat treatments ranging from 200 to 265 ° C over a 30 minute period while others were subjected to gamma irradiation at doses ranging from 1kGy to 100kGy, and then were analyzed by vibrational spectroscopy (Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy) and X-ray Diffraction. In addition to these techniques, the FT-IR and Raman spectra were simulated to predict the behavior of the Poly (Ethylene Terephthalate) structure, to identify similar bands between the two cases and the possible functional groups or bonds present in the simulated spectra trying to explain the mechanism of their formation. The analyzes employed in this experiment were very important, because through them, it was possible to identify some functional groups belonging to Poly (Ethylene Terephthalate), the crystalline structure, the crystalline planes present in the PET structure and the functional groups that are responsible for the presence of the polyethylene terephthalate crystalline phase in the material, phase changes were also observed in PET samples that were exposed to heat treatment. Through these results, it becomes possible to explain that the phase increase can influence the transformation of the amorphous phase into crystalline phase, allowing a more rigid material.

Keywords: Polymer Characterization, Heat Treatment, Poly (Ethylene Terephthalate), Irradiated Polymer, Vibrational Analysis (FT-IR and Raman), X-ray Diffraction, Density Functional Theory (DFT).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Reação padrão do processo de polimerização do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) desenhada usando o programa ChemSketch TM	17
Figura 2 – Estrutura molecular do PET desenhada usando o programa ChemSketch TM	18
Figura 3 – Reação da degradação térmica do PET desenhada usando o programa ChemSketch TM	19
Figura 4 – Cisão da cadeia polimérica desenhada usando o programa ChemSketch TM	21
Figura 5 – Reticulação da cadeia polimérica desenhada usando o programa ChemSketch TM	21
Figura 6 – Feixe de radiação atravessando a matéria.	22
Figura 7 – Esquema mostrando as partes de um Interferômetro de Michelson.	24
Figura 8 – Modos normais de uma molécula.	26
Figura 9 – Modos normais de estiramento simétrico, assimétrico e dobramento dentro e fora do plano de uma molécula.	26
Figura 10 – Interferograma da luz passando pela transformada de Fourier e se transformando em espectro.	28
Figura 11 – Princípio de funcionamento da Espectroscopia Raman.	32
Figura 12 – Polarização de uma molécula diatômica em um campo elétrico.	32
Figura 13 – Diagrama representativo do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.	34
Figura 14 – Difratorômetro de Raio X	36
Figura 15 – Difração de Raio X através de planos cristalográficos.	36
Figura 16 – Fases cristalinas e amorfas do PET.	37
Figura 17 – Amostras do Poli(Tereftalato de Etileno) em temperatura ambiente.	39
Figura 18 – Estrutura molecular do PET simulada no software Avogadro TM onde as moléculas vermelhas são os oxigênios, as pretas são os carbonos e as brancas os hidrogênios.	41
Figura 19 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) à 200°C, 250°C, 260°C, 265°C e obtido em temperatura ambiente.	42
Figura 20 – Gráfico da intensidade do pico 1960 cm ⁻¹ em função da variação de temperatura.	43
Figura 21 – Relação das bandas de absorção com seus respectivos grupos funcionais.	44
Figura 22 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) irradiado com 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy e obtido em condições ambiente.	45
Figura 23 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) irradiado com 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy e obtido em condições ambiente.	46

Figura 24 – Gráfico da intensidade do pico 1475 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama.	47
Figura 25 – Espectro Raman da amostras tratadas à 200°C , 250°C , 260°C , 265°C e obtida em temperatura ambiente.	48
Figura 26 – Gráfico da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação de temperatura.	49
Figura 27 – Espectro Raman das amostras irradiadas com 1kGy , 5kGy , 10kGy , 50kGy , 100 kGy e obtidas em condições ambiente.	50
Figura 28 – Gráfico da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama.	51
Figura 29 – Célula unitária triclinica do Poli(Tereftalato de Etileno).	52
Figura 30 – Difratoograma das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) tratadas à 200°C , 250°C , 260°C , 265°C e obtidas em temperatura ambiente.	53
Figura 31 – Planos cristalinos das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) à 200°C , 250°C , 260°C , 265°C e obtidas em temperatura ambiente.	54
Figura 32 – Difratoograma das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) irradiadas com dosagem de 1kGy , 5kGy , 10kGy , 50kGy , 100kGy e obtidas em condições ambiente.	55
Figura 33 – Planos cristalinos das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) irradiada com 1kGy , 5kGy , 10kGy , 50kGy , 100kGy e obtidas em condições ambiente.	56
Figura 34 – Espectro FT-IR da amostra de PET simulada com a amostra que não foi tratada.	58
Figura 35 – Espectro Raman da amostra simulada com a amostra que não foi tratada.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PET	Poli(Tereftalato de Etileno)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
UFJF	Universidade Federal de Juiz de Fora
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
DRX	Difração de Raio X
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FFT	Transformada Rápida de Fourier
NUPEQ	Núcleo Multifuncional de Pesquisas Químicas
CITEC	Centro de Inovação e Tecnologia em Compósitos da UFJF.
PP	Polipropileno
EG	Etileno glicol
TPA	Ácido tereftálico
BHET	tereftalato de bis-hidroxietila (BHET)
CEPEM	Centro de Pesquisa em Materiais
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
LQBIIn	Laboratório de Química BioInorgânica

LISTA DE SÍMBOLOS

θ	Ângulo
\forall	Para todo
\in	Pertence
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
^{60}Co	Cobalto 60
$^{\circ}$	Grau
s	Segundos
nm	Nanômetro
\pm	Mais ou menos
μm	Micrômetro
cm	Centímetro
Gy	Gray
\AA	Angstrom
λ	Comprimento de onda
=	Igual
-	Menos
+	Mais
\cong	Aproximadamente
\rightarrow	Tende
∞	Infinito
$>$	Maior
$<$	Menor
e	exponencial
log	logarítimo
ln	logarítimo neperiano

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	15
2.1	OBJETIVO GERAL	15
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	15
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
3.1	A HISTÓRIA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	16
3.2	POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PET	17
3.3	DEGRADAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	18
3.3.1	EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS AMOSTRAS DE PET	18
3.3.2	INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM POLÍMEROS	19
3.4	PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	22
3.4.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER	24
3.4.2	MODOS DE ESTIRAMENTO E DOBRAMENTO	25
3.4.3	RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA REGIÃO DO INFRAPER- MELHO	27
3.4.4	A TRANSFORMADA DE FOURIER	27
3.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	31
3.6	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	35
3.6.1	ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO POLI(TEREFTALATO DE ETI- LENO)	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	PREPARO DAS AMOSTRAS	39
4.2	EQUIPAMENTOS	40
4.2.1	IRRADIAÇÃO GAMA	40
4.2.2	TRATAMENTO TÉRMICO	40
4.2.3	ESPECTROSCOPIA FT-IR	40
4.2.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	40
4.2.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X	40
4.3	MÉTODOS TEÓRICOS	41
4.3.1	SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS FT-IR E RAMAN REFERENTES A MOLÉCULA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)	41

5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE	42
5.2	ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS IRRADIADAS	44
5.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE	48
5.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS IRRADIADAS	50
5.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS	52
5.5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE	52
5.5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS IRRADIADAS	55
5.5.3	SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS FT-IR E RAMAN DAS AMOSTRAS DE PET QUE NÃO FORAM TRATADAS	57
6	CONCLUSÕES	60
7	TRABALHOS FUTUROS	61
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62

1 INTRODUÇÃO

A maioria dos países enfrentam grandes desafios para controlar e organizar a geração e a disposição dos resíduos sólidos urbanos. Milhões de toneladas desses resíduos são gerados anualmente pela população e pelas indústrias. Os materiais plásticos desempenham um papel importante na transformação do estilo de vida das pessoas pois vem sendo cada vez mais utilizado na produção e no consumo da população mundial. Com o intuito de diminuir os custos de produção e evitar que esse material descartado vá para a natureza o Brasil se tornou um dos países que mais reciclam esse tipo de material, perdendo apenas para o Japão [65]. No Brasil, somente em 2011, foram consumidas cerca de 515.000 toneladas de resina PET na fabricação de embalagens. Dessa quantidade, 57,1 % foram efetivamente recicladas [23]. Apesar do alto índice de garrafas recicladas, no Brasil são descartados todos os anos uma grande quantidade de recipientes poliméricos que acabam indo para locais inapropriados para o descarte. Além disso, esse tipo de material leva anos para se decompor e impossibilita a compostagem. Devido a esses fatos, torna-se necessário intensificar incentivos a reciclagem não só primária, mas também secundária, terciária [82].

Atualmente é possível utilizar três tipos específicos de reciclagem para polímeros: Mecânica, química e energética. A reciclagem mecânica consiste no reprocessamento das garrafas PET, esse tipo de reciclagem pode ser dividida em primária e secundária, o primeiro método baseia-se na utilização de polímeros pós-indústria e o segundo é baseado no reaproveitamento de garrafas PET pós-consumo. A técnica química de reciclagem, tem o intuito de despolimerizar materiais reciclados que possuem moléculas de peso menor. A técnica energética abrange, através da incineração controlada a retomada energética das sobras de polímeros, consiste na transformação completa da estrutura química do material, é conhecida como terciária. O processo de incineração controlada de resíduos de plástico se mostrou bastante eficiente no Japão e na Alemanha. Isso porque, além de reaproveitar resíduos poliméricos, esse processo de reciclagem é mais econômico. Além do mais, os Estados unidos tem feitos testes com essa técnica e obteve bons resultados. A técnica de reciclagem predominante no Brasil é a mecânica e bem abaixo vem reciclagem química [82].

O polímero é um nome de origem grega e tem como significado muitas unidade de repetição. Dessa forma, um polímero nada mais é que uma macromolécula, sendo que essa macromolécula é formada por uma vasta quantidade de meros. Os meros são unidades que se repetem na estrutura polimérica, essas unidades de repetição se encontram ligadas através de ligações covalentes. Sendo que estes podem influenciar de uma forma direta na classificação dos polímeros de acordo com a quantidade de meros presentes em uma molécula, as particularidades e a forma na qual eles se encontram ligados. Com isso, torna-se possível dividir os polímeros em três classes compostas por plásticos, borrachas e

fibras [11] .

Plásticos são um tipo específico de polímeros que se encontram arranjados em grandes cadeias moleculares, que ao serem submetidos ao calor, podem ser moldados [13]. Os plásticos são oriundos de resinas produzidas a partir do petróleo. De acordo com a dimensão ou forma estrutural do polímero são formados dois tipos diferentes de plástico que são os termoplásticos e os termofixos [17]. Os Termoplásticos são materiais, que ao serem fundidos e novamente remoldados, não sofrem alterações na estrutura química durante todo o processo [28]. Já os termofixos, constituem um tipo específico de polímeros que ao serem expostos ao calor ou moldados por qualquer técnica de transformação , não podem mais passar pelo processo de reciclagem, pois não é possível fundir o material com o intuito de obter novas formas [22]. A Borracha, está em uma classe intermediária entre os termoplásticos e os termofixos e apresenta alta elasticidade. Analogamente aos termorrígidos o processo de reciclagem é complicado devido à incapacidade de fusão. Fundamentalmente, é caracterizada pela reversibilidade das deformações, após a retirada das cargas mecânicas, que é garantida pelo mecanismo de vulcanização [10]. As Fibras são elementos filiformes (fino e alongado) que apresentam um elevado comprimento em relação à dimensão transversal máxima, sendo caracterizadas pelas suas flexibilidade e espessura. As fibras são constituídas por macromoléculas, os polímeros, que, por sua vez, são compostos por uma sequência de monômeros. Os polímeros são materiais quimicamente estáveis, enquanto os monômeros são quimicamente instáveis, o que explica a reação de união de monômeros na formação do polímero de base que constitui as fibras.

O Poli(Tereftalato de Etileno) PET, é um poliéster amplamente utilizado, sendo que sua aplicação na produção de embalagens iniciou-se nos anos 90. A leveza, resistência e a transparência, entre outras propriedades, impulsionaram a alta produção de resina PET [82]. Esse material, tem sido, nos últimos anos, largamente utilizado como material de embalagem para alimentos. O PET é utilizado tanto na fabricação de garrafas para bebidas carbonatadas, bebidas alcoólicas e óleos vegetais, como na forma de filme simples ou laminado com outros materiais para acondicionar os mais variados tipos de produtos alimentícios. O sucesso da aplicação do PET deve-se às suas propriedades físico-mecânicas, como rigidez, brilho, estabilidade térmica, estabilidade à luz, assim como propriedades de barreira a gases [25].

Atualmente, esse tipo de material tem outras aplicações além da aplicação na fabricação de recipientes. Os plásticos na indústria automobilística têm demonstrado um alto índice de confiabilidade e muitas vantagens sobre os materiais tradicionais que vieram a substituir, tais como o aço, o alumínio e o vidro, por exemplo. Além de permitir maior flexibilidade de projeto e economia na produção, aliadas a sua baixa densidade são essenciais para a redução do consumo de combustíveis, uma vez que a substituição de materiais diversos por cerca de 100 kg de plástico, em um carro pesando 1 tonelada,

trará uma economia de combustível de 7,5% [30]. Dentro de um automóvel muitas partes são produzidas em polipropileno (PP) e em PET e este estudo pode contribuir para a utilização de materiais reciclados, rendendo um valor agregado maior para esses materiais e com isso, tendo aplicações mais nobres [30]. Além da aplicação do Poli(Tereftalato de Etileno) em veículos automotores, é possível citar o desenvolvimento de pesquisas que analisam os benefícios da adição de fibras de PET no concreto. Aumento da resistência à tração, resistência ao aparecimento de trincas e resistência ao desgaste são alguns dos benefícios da adição de fibras de PET no concreto [12].

Outro campo de pesquisa que desponta com grande vigor é a produção e a utilização dos polímeros biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis. Como esses produtos apresentam um rápido descarte, tem-se observado uma grande quantidade de garrafas e outras embalagens de PET descartadas aleatoriamente, contribuindo para o aumento da poluição dos centros urbanos [7]. Observando não só os benefícios, mas também os danos que algumas tecnologias vêm causando ao meio ambiente e, portanto à própria subsistência do homem moderno, nesse trabalho, optou-se em direcionar os estudos para o efeito que o tratamento térmico e a irradiação com radiação gama podem desencadear sobre o Poli(Tereftalato de Etileno). Podendo assim, influenciar em melhorias, através do processo de degradação parcial do material. Dessa forma, almeja-se encontrar alternativas que possibilitem o desenvolvimento de novos produtos aliados a uma minimização do prejuízo à natureza.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar as mudanças estruturais e os processos que podem induzir à degradação do Poli (Tereftalato de Etileno) durante os processo de tratamento térmico e irradiação com radiação gama através de diferentes técnicas de caracterização.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o comportamento de amostras de PET ao serem submetidas ao tratamento térmico ou irradiadas com radiação gama usando técnicas espectroscópicas vibracionais (Transformada de Fourier no Infra Vermelho (FT-IR), espectroscopia Raman);
- Identificar mudanças estruturais em amostras de PET tratadas termicamente ou irradiadas usando a Difração de Raios X;
- Identificar em quais temperaturas ou doses de radiação gama ocorrem mudanças na estrutura, ou até mesmo degradação das amostras.
- Identificar os diferentes modos vibracionais presentes nas amostras de PET e associá-los com as mudanças estruturais que ocorrem quando o mesmo sofre diferentes tipos de tratamento.
- Obter os espectros Raman e FT-IR da molécula de PET simulada, com o intuito de identificar as principais bandas que possam ter relação com os espectros experimentais e atribuir a presença de possíveis grupos funcionais e ligações químicas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 A HISTÓRIA DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

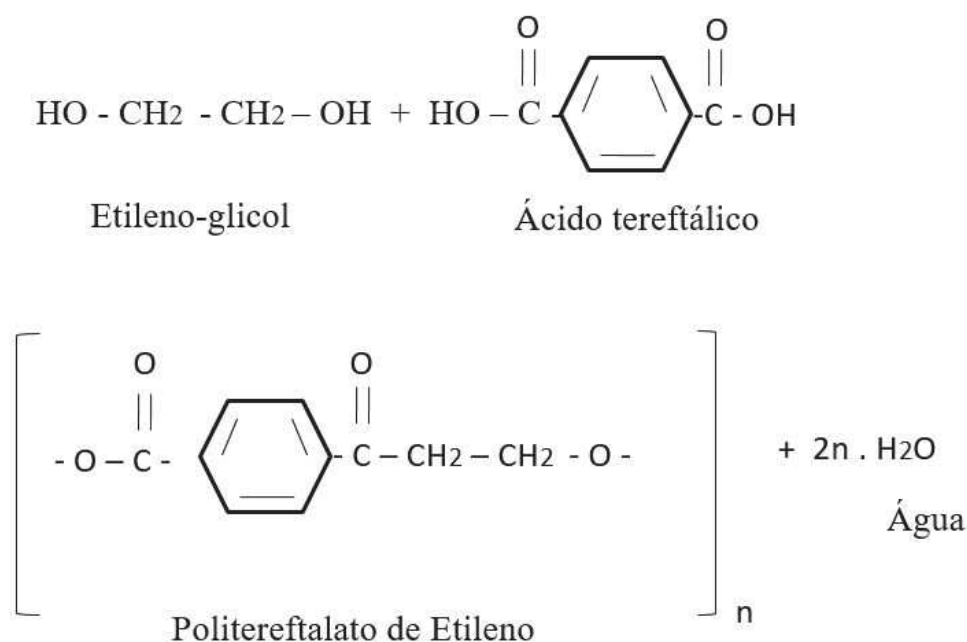
A partir da Pré-história, o homem iniciou o processo de produção de polímeros através dos polímeros naturais (fibras de algodão, de seda e de lã) que já existiam na natureza [31]. Porém, somente no século XIX passou-se a produzir, esse tipo de material, propositalmente. Os primeiros polímeros surgiram da transformação de polímeros naturais [16]. Após anos de trabalho, Leo Baekeland em 1907 anunciou em uma reunião da Sociedade Americana de Química a síntese do primeiro material polimérico verdadeiramente sintético [67]. Em 1890 Baekeland fez uma grande descoberta de um papel fotográfico que poderia ser utilizado em luz sintética. Vendo a importância desse feito, George Eastman pagou US \$ 750.000 pelos direitos do papel conhecido como *Vox* [67]. Em um experimento com uma dosagem exagerada de fenol, Smith, Luft; e Blumer conseguiram descobrir por acaso um termoplástico duro e que podia ser derretido [8]. Após vários resultados indesejados, o cientista conseguiu determinar em quais circunstâncias seria possível obter um sólido transparente, esse material ficou conhecido por *Baquelite*. Esse termoplástico era maleável, podia resistir a ácidos e líquidos orgânicos, era resistente ao calor e receptível a coloração. Além do mais, através da reação de fenol com uma dosagem reduzida de formaldeído em uma atmosfera ácida, Baekeland criou um termoplástico que ficou conhecido como *Novolacs*. Através da deposição de formaldeído descobriu-se o termofixo cuja rigidez não se altera com a temperatura [67]. Porém, o período que alavancou a descoberta de polímeros foi durante a Segunda Guerra Mundial, com a escassez dos materiais comumente utilizados na época, encorajando os cientistas a procurarem substitutos ainda melhores [8]. Devido à grande demanda das indústrias alimentícias, militares, eletrônicas, dentre outras, ocorreu um grande estímulo no desenvolvimento de novos compósitos de propriedades específicas que continua até hoje[67].

O PET foi desenvolvido em 1941 por dois químicos britânicos, John Rex Whinfield e James Tennant Dickson [73]. Com o auge da Segunda Guerra Mundial, as pesquisas para aplicação desse material alavancaram em pesquisas desenvolvidas em laboratórios dos EUA e Europa. Inicialmente, o PET foi utilizado quase totalmente na indústria de tecido, com o intuito de desenvolver polímeros para aplicação têxtil, quando os pesquisadores da *DuPont* sintetizaram o primeiro PET em 1940. Ao longo dos anos, esse polímero foi chamado de "*Dracon*" [58]. Em 1950, os cientistas da época desenvolveram uma metodologia para criar filmes de PET, que atualmente são utilizadas como filmes de embalagem, filmes para raios X, dentre outros [58]. Em 1970, desenvolveu-se a técnica baseada no sopro, com o intuito de moldar garrafas proveniente de PET. Em meados de 1993, o Brasil começou a utilizar resina na produção de recipientes [73].

3.2 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PET

A fórmula estrutural do PET feita usando o programa ChemSketchTM mostrada na figura 2, é basicamente um polímero semi cristalino que possui arranjo alifático e aromático. Além disso, as estruturas desse polímero são compostas por frações de hidrogênio, carbono e oxigênio respectivamente, equivalente a 0,04, 0,63 e 0,33 [47]. Esse tipo de material (termoplástico) é versátil, podendo passar por vários ciclos de reciclagem. Por essas e outras características é que esse composto é o mais famoso da família dos poliésteres [36]. Atualmente, o PET é empregado em um mercado mundial muito vasto, sendo que a maioria das fibras sintéticas são produzidas através desse material [58]. Esse termoplástico, é formado através da policondensação do etileno glicol (EG) e do ácido tereftálico (TPA), representada na figura 1. A síntese do PET requer duas etapas de reação: a primeira é a esterificação do TPA com EG, formando o então chamado pré-polímero que contém o monômero tereftalato de bis-hidroxietila (BHET) e oligômeros de cadeia curta. O sub-produto da esterificação é a água que é removida por um sistema de coluna. A segunda etapa da reação é a policondensação, na qual a reação de transesterificação ocorre na fase fundida, o sub-produto EG é removido do fundido pelo uso de alto vácuo. O PET de alta viscosidade usado na fabricação de garrafas ou fios técnicos são tipicamente produzidos por posterior policondensação em um processo adicional no estado sólido sob vácuo ou em atmosfera inerte respectivamente [30] [43].

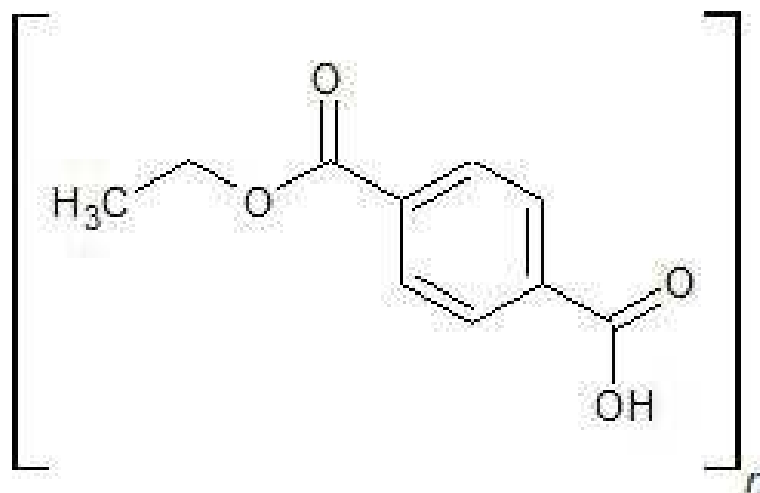
Figura 1 – Reação padrão do processo de polimerização do Poli(Tereftalato de Etileno) (PET) desenhada usando o programa ChemSketchTM.



O PET em grau garrafa é transparente por apresentar-se no estado semicristalino. O fato das garrafas PET manter a transparência é resultado da alta taxa de nucleação

conseguido durante o sopro, o que resulta em grande número de cristalitos de pequenas dimensões. Esses cristais de mínimas dimensões em um polímero semicristalino não espalham apreciavelmente a luz visível e, portanto, a transparência é pouco afetada em comparação com os produtos totalmente amorfos [30]. Esse material, é uma molécula gigante linear que dependendo das condições do processo de fabricação faz com que o produto final seja cristalino ou amorfo. O grau máximo de cristalinidade que esse polímero atinge é de aproximadamente 55 %. Os recipientes de refrigerante, possuem aproximadamente a cristalinidade de 25 %. Já a transparência presente em recipientes PET, é referente a presença dos monômeros distintos (EG) e (TPA), formados durante a polimerização [60].

Figura 2 – Estrutura molecular do PET desenhada usando o programa ChemSketch TM.



3.3 DEGRADAÇÃO DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

Pode-se dizer que a degradação ocorre quando ligações simples presentes na cadeia principal de macromoléculas se rompem, e ocorre formação de outras ligações. Essa mudanças físico-químicas contribuem com transformações na estrutura química do material e na massa molar. Tanto o PET como outros materiais sofrem mudanças tanto na estrutura física quanto na estrutura química ao ser exposto a ação da água, do oxigênio, do gás carbônico, dos raios ultravioleta, de esforços mecânicos, de altas temperaturas e do efeito da irradiação [11]. Neste trabalho, as atenções serão voltadas para dois tipos de degradação, a causada por efeito da temperatura e da irradiação.

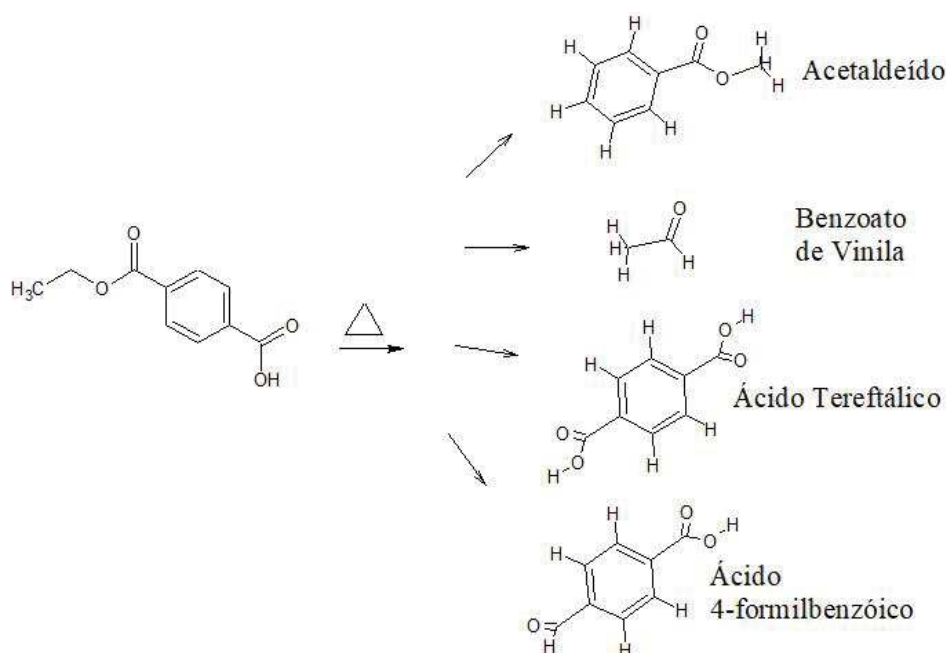
3.3.1 EFEITO DO TRATAMENTO TÉRMICO SOBRE AS AMOSTRAS DE PET

Através do tratamento térmico em polímeros, é possível obter mudanças significativas no material. Dessa forma, torna-se possível aumentar a área de atuação do material, pois ao ser exposto ao calor, ocorrem mudanças nas propriedades mecânicas e tribológicas (atrito e desgaste) dessas macromoléculas. Essas mudanças são referentes ao aumento

da fase cristalina na estrutura do PET. Com isso, a um aumento da parte elástica da viscoelasticidade, isso gera maior resistência à tração e a condutividade térmica [2]. Quando o PET é submetido a uma fonte de calor ele se torna propenso à degradação térmica, esse fator aumenta ainda mais quando o material se encontra em meio aquoso quando exposto a uma fonte de calor [73].

Quando na cadeia polimérica há presença de ligações com energia menor que a ligação C - C, que possui energia de 83 kcal/mol, estas ligações podem ser rompidas e se juntar com moléculas de baixa massa molar, tais como oxigênio, água, o que acaba resultando em quebra da cadeia principal [11]. Os componentes resultantes da degradação térmica do PET estão presentes na figura 3 são: acetaldeído, o benzoato de vinila, o ácido tereftálico, o ácido 4-formilbenzóico e os dímeros lineares (interação de duas moléculas idênticas e mais próximas que as demais moléculas). Quando esse termoplástico é exposto a temperatura de 300°C, o material passa a apresentar oligômeros cíclicos na sua composição e ao chegar na temperatura de 400°C o material se decompõe [73].

Figura 3 – Reação da degradação térmica do PET desenhada usando o programa ChemSketch TM.



3.3.2 INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM POLÍMEROS

A luz, as ondas de radio e os raios X são radiações eletromagnéticas [9], a radiação é um tipo de energia gerada através de uma fonte e essa energia segue o princípio da dualidade onda-partícula [69]. Cada radiação citada anteriormente, possui uma faixa característica de comprimento de onda, sendo que o espectro eletromagnético da radiação vai desde a faixa dos raios gama até as ondas de radio [9]. O surgimento de ondas eletromagnéticas ocorre quando um átomo muda de um nível mais energético para um

menos energético, ou produz oscilação de cargas elétricas aceleradas ou até mesmo de um campo elétrico variável que induz um campo magnético e assim vice-versa [41]. De acordo com a literatura, a quantidade de radiação que é absorvida pela matéria pode ser escrita em termos de (J/Kg), essa unidade referente a dose absorvida é convencionalmente conhecida como gray (Gy), a relação dessa unidade com as demais unidades de medidas física é dada por $1\text{Gy} = 100\text{ rad} = 1\text{ J/kg} = 6,24 \cdot 10^{15}\text{ eV/g} = 1 \cdot 10^4\text{ erg/g}$ [65]. Além disso, os raios gama possuem propriedades semelhantes as do raio X, uma delas, é que ambos possuem a capacidade de penetrar na matéria. Além do mais, essa radiação é altamente energética, e com isso, consegue penetrar em camadas mais internas e ionizar a matéria ou arrancar elétrons dos átomos [1]. Quando a radiação não é intensa o suficiente para arrancar elétrons, ela passa a ser conhecida como não ionizante. A radiação não ionizante excita os átomos de modo que os elétrons fiquem mais energéticos e passem para as camadas mais externas do átomo sem se desprender [65].

O fato que diferencia a radiação X da radiação γ está na origem de cada uma, quando elétrons de um determinado elemento estão excitados, ocorre um salto de camadas inferiores para camadas mais energéticas, logo após, os elétrons retornam para o estado fundamental (emissão da radiação eletromagnética raio X). Já a radiação gama, é um tipo de radiação eletromagnética de alta frequência oriunda de elementos radioativos. Esse tipo de radiação ocorre quando um núcleo atômico que se encontra em um estado excitado libera próton ou neutron para uma camada de energia inferior [18]. Já quando o núcleo do átomo libera as partículas α ou β , o interior do núcleo pode ter um excesso de energia e a única forma de liberar esse excesso é através da emissão de raios gama [9].

Devido a presença de grupos aromáticos na estrutura do PET esse material se torna resistente a radiação, em particular a baixas doses. Isso ocorre pelo fato de que grupos aromáticos são mais resistentes a radiação [55]. Por outro lado, quando a radiação gama interage com os polímeros, os átomos dessa macromolécula passam a absorver essa energia, o que acarreta em mudanças estruturais na molécula do material. A exposição à radiação ionizante (raio X, radiação gama) influencia na formação de ligações covalentes entre cadeias poliméricas ou podem degradar o polímero exposto a esse tipo de radiação [35]. A degradação do PET, mudanças na sua estrutura física ocorrem quando as amostras são exposto a radiação gama superior a 10^4 Gy [27], abaixo dessa faixa a radiação gama é utilizada com o intuito de esterilizar o material, entre 70 Gy e 10 kGy essa radiação tem a capacidade de eliminar população de bactérias [81]. As principais mudanças sofridas pelos polímeros ao entrarem em contato com a radiação gama são:

- Cisão que é a quebra aleatória da cadeia principal que influencia na redução da massa molar, a representação desse tipo de degradação pode ser vista na figura 4.
- Reticulação que é a formação de ligações entre as cadeias, aleatória responsável pelo

aumento da massa molar, aumento da resistência mecânica e térmica do material [65]. Esse tipo de degradação pode ser vista na figura 5.

Figura 4 – Cisão da cadeia polimérica desenhada usando o programa ChemSketch TM.

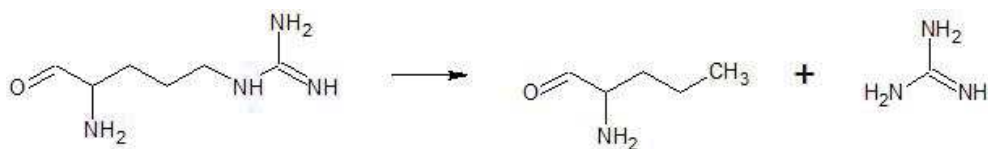
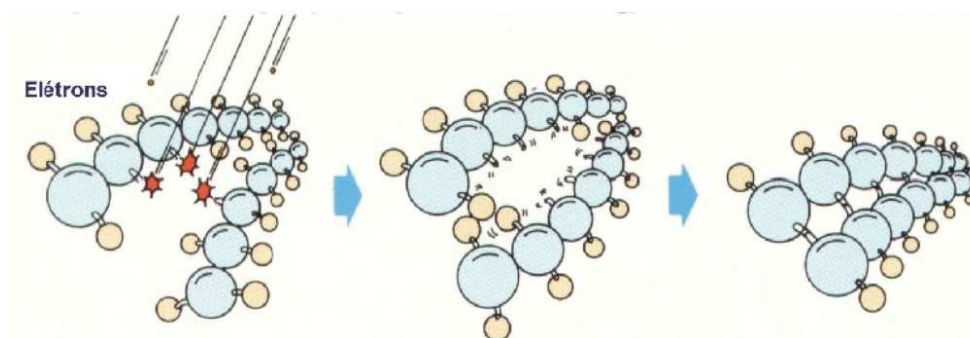


Figura 5 – Reticulação da cadeia polimérica desenhada usando o programa ChemSketch TM.



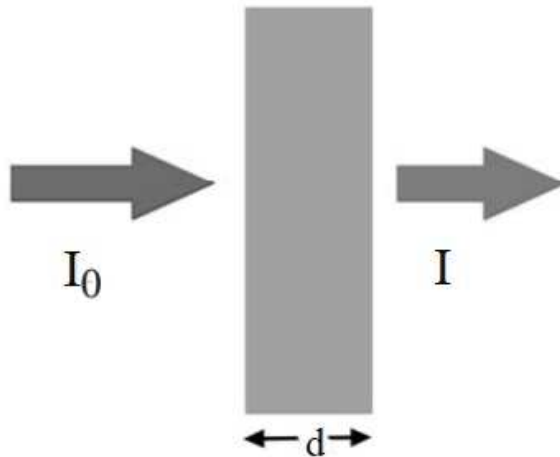
Fonte: SANTOS [65].

Ambos os processos, cisão e reticulação coexistem e a predominância de um deles sobre o outro, depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (dose, taxa de dose, atmosfera da irradiação).

3.4 PRINCÍPIOS BÁSICOS DA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

Os espectros provenientes da interação da radiação com a matéria são de extrema importância para as pesquisas científicas na área de materiais. Isso porque, é através deles que torna-se possível descrever a estrutura atômica. Cada átomo possui um espectro característico e único para cada elemento. As análises espectrais partem basicamente desse princípio, ou seja, observar a composição química de um determinado elemento através do espectro característico do material. A capacidade das moléculas, presentes nas amostras, de absorção ou emissão de radiação em uma determinada frequência está diretamente relacionada a intensidade de absorção. Se um número maior de grupos funcionais absorver radiação em determinado comprimento de onda, maior será a banda de absorção [54]. A Lei de Bouguer-Lambert-Beer representa fisicamente a absorção de luz, por cada molécula presente na amostra, na região do visível, do ultravioleta e do infra vermelho [57]. Como pode ser visto na figura 6.

Figura 6 – Feixe de radiação atravessando a matéria.



Fonte: TELLE [79]

$$I = I_0 \cdot e^{-\beta \cdot d} \quad (3.1)$$

Sendo,

β : Coeficiente de absorção

I_0 : é a intensidade da luz que entra na amostra

I : é a intensidade dessa luz que está emergindo da amostra

d : é o comprimento da cela de amostra (cm)

Tomando-se o logaritmo neperiano da razão entre a radiação que entra na amostra e a radiação que sai da amostra,

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\beta \cdot d \quad (3.2)$$

$$\ln(x) = \log x \cdot \ln 10 \quad (3.3)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \cdot \ln 10 = -\beta d \quad (3.4)$$

$$\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{-\beta \cdot d}{\ln 10} \quad (3.5)$$

$$\log I_0 - \log I = \frac{\beta d}{\ln 10} \quad (3.6)$$

Fazendo:

$$\log I_0 - \log I = \varepsilon d \quad (3.7)$$

Temos

$$A_{\tilde{\nu}} \equiv \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon d \quad (3.8)$$

$$A_{\tilde{\nu}} \equiv \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \log\left(\frac{100}{T(\%)}\right) \quad (3.9)$$

Onde a absorvância é dada por 3.10:

$$\mathbf{A}_{\tilde{\nu}} = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (3.10)$$

A transmitância é dada em porcentagem por 3.11:

$$T_{\tilde{\nu}} = \frac{I}{I_0} \cdot 100, \quad (3.11)$$

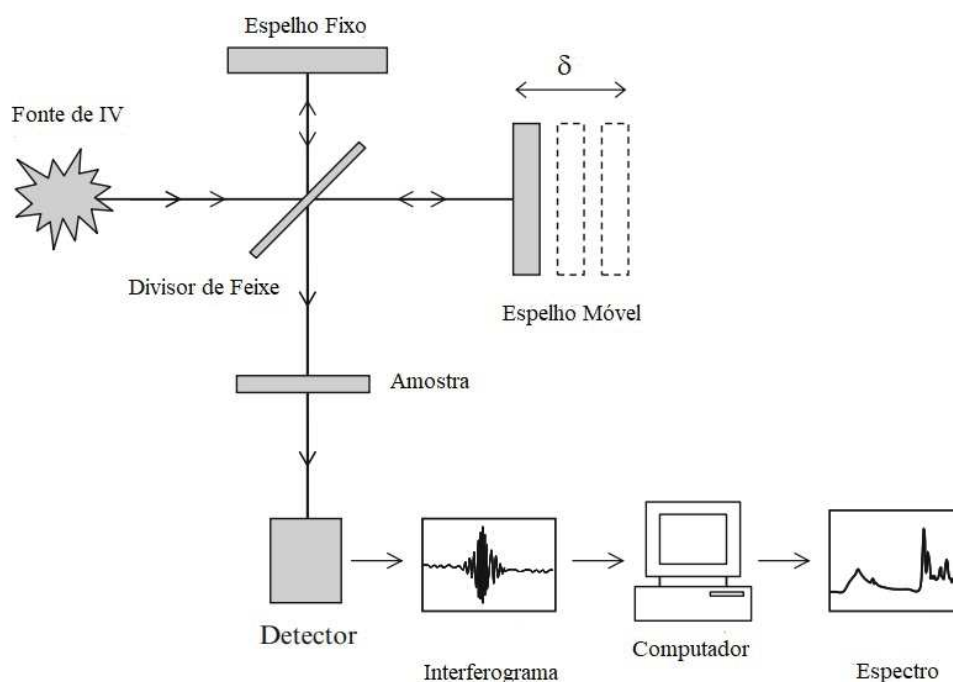
Tanto na espectroscopia Raman quanto na espectroscopia no infravermelho, a radiação interage com o material a ser analisado. Porém, cada uma dessas técnicas é baseada em um princípio físico diferente. A espectroscopia no infravermelho, tem como princípio básico a absorção de radiação, através das moléculas. Já a espectroscopia Raman, baseia-se no princípio de espalhamento de luz pela matéria. Como ambas as técnicas

são baseadas no princípio de interação com a matéria, porém possuem princípios físicos diferentes, através da análise utilizando as duas técnicas, é possível obter informações distintas, pois essas técnicas são complementares, e combinadas fornecem um conhecimento amplo a respeito do material analisado [64].

3.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER

A espectroscopia de infravermelho é utilizada para estudar as ligações, bem como para a identificação de mecanismos de interações específicas [30]. Como o espectro de cada elemento possui uma frequência característica, ao incidir uma onda eletromagnética em uma substância, essa onda é absorvida pelos átomos e moléculas. Deve-se ressaltar que essa radiação absorvida possui frequência equivalente a radiação eletromagnética emitida pelos elétrons e moléculas[41]. Isto é, a frequência equivalente a cada banda de absorção possui uma proporção direta com a variação de energia dos estados excitados e fundamentais[45]. O espectrômetro usado para essas análises é composto basicamente por uma fonte de radiação no infravermelho médio; um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos, sendo um fixo e outro móvel; e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr (Brometo de Potássio) [75].

Figura 7 – Esquema mostrando as partes de um Interferômetro de Michelson.



Fonte: OJEDA [49].

A figura 7 ilustra o esquema funcional do interferômetro de Michelson usado em espectroscopia de infravermelho para modular a radiação da região óptica, ou seja, o

interferograma é utilizado com o intuito de transformar a energia enviada à amostra. Como pode ser visto na figura 7, a radiação incide em um divisor de feixes fazendo com que parte da radiação percorra o caminho até o espelho móvel, que deve fazer pequenos deslocamentos x para sempre se manter perpendicular ao feixe, e a outra parte seja direcionada para o espelho fixo, sendo este novamente redirecionado para o divisor de feixes. A radiação que continuou a percorrer o caminho até o espelho móvel sofre reflexão e é redirecionada ao divisor de feixes. Quando esses feixes se encontram no divisor de feixes, devido a diferença de caminho, a radiação pode sofrer interferências construtivas e destrutivas. A interferência construtiva dos feixes resulta em um interferograma que é representado na figura 10 [54]. A diferença de caminhos é conhecida como atraso e o interferograma é o espectro da intensidade de radiação em função do atraso [24]. Depois que a combinação de feixes penetra na amostra, o feixe incidente passa por um detector fotossensível que tem como objetivo converter esse sinal luminoso que foi captado em interferograma. Em seguida, o interferograma passa por um computador que seja capaz de aplicar à técnica matemática (FFT).

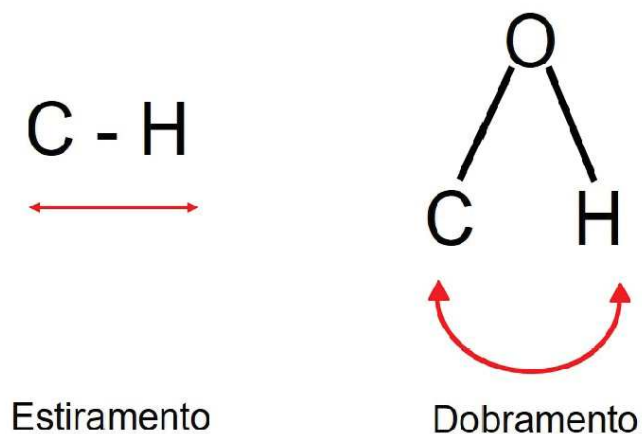
A radiação que passa pelo aparato, pode ser contínua ou monocromática. No caso desse trabalho a fonte de radiação utilizada é uma fonte de radiação contínua policromática. Para que de fato seja possível obter o espectro do material desejado, é necessário fazer o background antes de iniciar as medidas, sendo este, o espectro do fundo (solvente, dióxido de carbono ou água presente no ambiente). Após essa prática, é possível obter o espectro do material em análise. Com isso, a razão entre o espectro do fundo e o espectro do feixe incidente é calculada e a absorbância ou transmitância versus o comprimento de onda é registrada [34] [39].

3.4.2 MODOS DE ESTIRAMENTO E DOBRAMENTO

Existem dois modos vibracionais que são ativados quando uma determinada molécula absorve radiação na região do infravermelho, eles são conhecidos como modo de estiramento e modo de dobramento [54]. As vibrações de estiramento entre os átomos apresentam movimentos vibracionais onde a distância entre eles aumenta e diminui, já no modo dobramento ocorre mudanças dos ângulos entre as ligações. Ambos os casos podem ser vistos na figura 8.

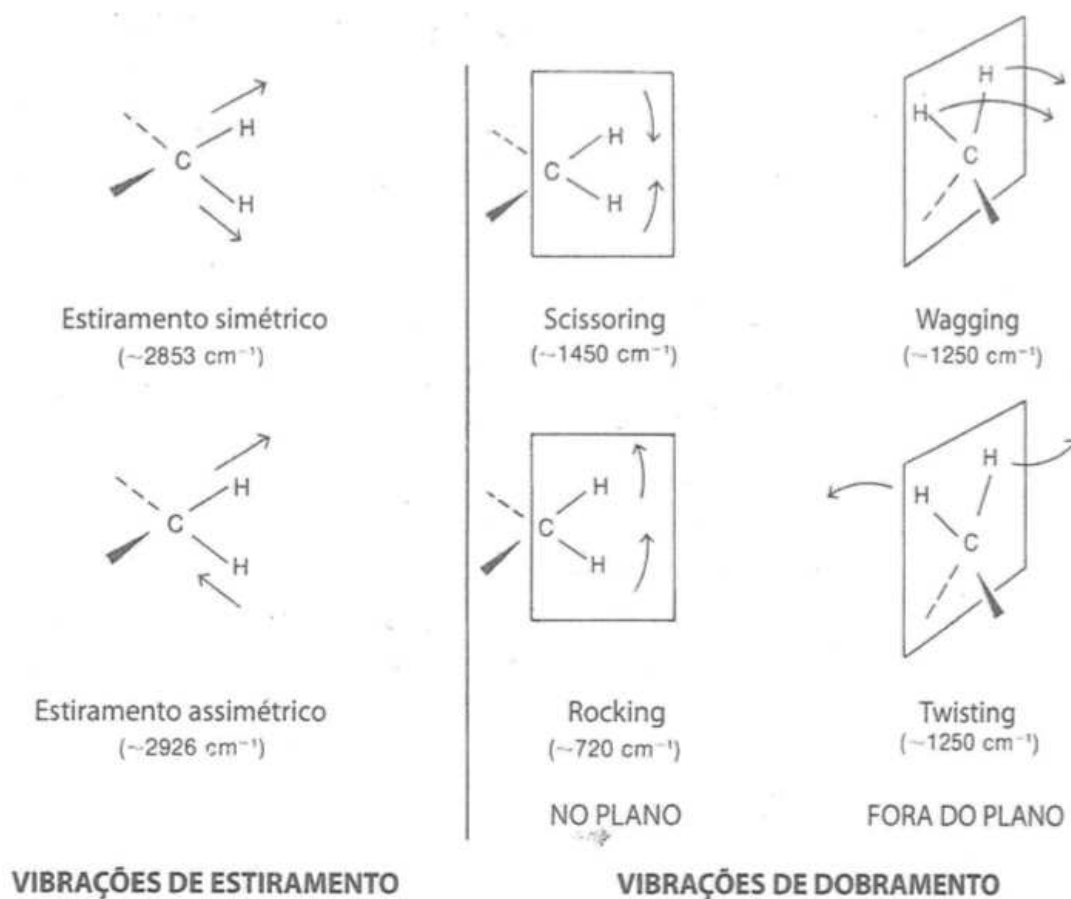
Os modos de estiramento podem ser divididos em estiramento simétrico e assimétrico. No estiramento simétrico, os átomos se movimentam em fase e no assimétrico os átomos movimentam-se fora de fase. Quanto ao dobramento, ele pode ser dividido em 4 grupos, são eles *Scissoring* (ou corte), *Wagging* (ou balanço), *Twisting* (ou torção), *Rocking* (ou oscilação), como pode ser visto na figura 9. Esses termos são comumente usadas na literatura para descrever faixas do infravermelho nos quais ocorrem certos tipos de deformação vibracional [71] [54].

Figura 8 – Modos normais de uma molécula.



Fonte: PAVIA [54].

Figura 9 – Modos normais de estiramento simétrico, assimétrico e dobramento dentro e fora do plano de uma molécula.



Fonte: PAVIA [54].

Os modos vibracionais que foram abordados são movimentos vibracionais indepen-

dentos e aproximadamente harmônicos, esses movimentos ocorrem em torno de um eixo de equilíbrio. Essas vibrações são conhecidas como vibrações fundamentais, as mesmas são provenientes do estado fundamental para o estado excitado.

3.4.3 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A maioria dos compostos que apresentam ligações covalentes são ativos na região do infravermelho do espectro eletromagnético. Os interesses desse estudo estão voltados para a região do infravermelho entre os comprimentos de onda $2,5 \mu\text{m}$ e $25 \mu\text{m}$. A relação do comprimento de onda com a frequência é dado pela equação 3.12, onde ν é a frequência, c é a velocidade da luz e λ é o comprimento de onda [34].

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3.12)$$

O espectro de absorção na região do infravermelho é expresso em termos do número de onda, que é o inverso do comprimento de onda e sua unidade é dada em cm^{-1} , e não da frequência, pois o número de onda expresso na equação 3.13 é diretamente proporcional a energia dada pela equação 3.14, onde ν é obtido através da relação 3.12

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}, \quad (3.13)$$

$$E = h\nu. \quad (3.14)$$

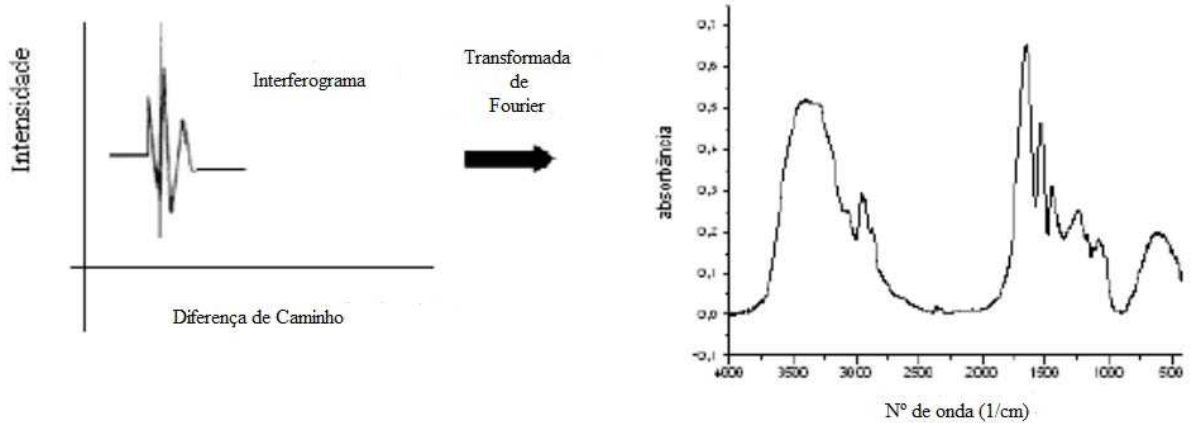
Dessa forma, em termo do número de onda, o infravermelho vibracional vai de 4000 a 400 cm^{-1} , que corresponde a 2,5 a 25 μm .

3.4.4 A TRANSFORMADA DE FOURIER

Na área experimental não é viável obter um espectro no domínio do tempo, pois seria complexo analisar os resultados e obter a leitura do comportamento de uma determinada amostra exposta a radiação infravermelha. Porém com os avanços da tecnologia tornou-se possível desenvolver softwares capazes de converter espectros no domínio do tempo (interferômetros) em espectros no domínio da frequência, conhecidos como espectrômetros de infravermelho, através da transformada de Fourier.

A transformada de Fourier é utilizada em casos que envolvem natureza ondulatória em estudo de ondas, particularmente em casos que envolvem informações de fase. Essa função separa funções temporais (sinal) em frequência, essa prática só é possível pois o sinal que se encontra no domínio do tempo é proveniente de uma fonte que contém muitos comprimentos de onda [3] [34]. Através dessa transformada, torna-se eficiente a análise de

Figura 10 – Interferograma da luz passando pela transformada de Fourier e se transformando em espectro.



Fonte: NOVELLI [48].

espectros de difícil interpretação devido a sobreposição espectral e ao excessivo número de linhas [34].

Conforme ocorre o deslocamento do espelho móvel, um interferograma é formado, a onda cosseno do interferograma pode ser descrita pela equação 3.15.

$$I(\delta) = \frac{1}{2}I(\nu)\cos(2\pi ft) \quad (3.15)$$

Sendo $I(\delta)$ é a potência de amplitude de sinal do interferograma, $I(\nu)$ é a potência referente a radiação do feixe no interferômetro. Onde a primeira está no domínio do tempo e a segunda no domínio da frequência [34].

Como a relação da frequência do interferograma f com o número de onda é dada por

$$f = 2\nu_M\nu \quad (3.16)$$

onde ν_M é a velocidade do espelho. Introduzindo uma nova variável $B(\nu)$, a equação 3.15 pode ser reescrita da seguinte forma.

$$I(\delta) = B(\nu)\cos(2\pi ft) \quad (3.17)$$

Substituindo a equação 3.16 na equação 3.15, temos.

$$I(\delta) = B(\nu)\cos(4\pi\nu_M\nu t) \quad (3.18)$$

Como a velocidade do espelho pode ser expressa em função do retardo.

$$\nu_M = \frac{\delta}{2t} \quad (3.19)$$

Podemos substituir 3.19 em 3.18, dessa forma teremos.

$$I(\delta) = B(\nu)\cos(2\pi\delta\nu) \quad (3.20)$$

A equação 3.20 é referente a magnitude do sinal do interferograma em função do atraso e do número de onda do sinal óptico de entrada. Se os feixes se encontram em fase ($\delta = n\lambda$, onde $n = 0, 1, 2, \dots$) resultará em uma interferência construtiva, contribuindo para que uma intensidade máxima chegue no detector. Por outro lado, se os feixes estiverem fora de fase, $\delta = (n + \frac{1}{2})\lambda$ isso fará com que ocorra uma interferência destrutiva, contribuindo para uma intensidade mínima chegar no detector. Para o caso de uma fonte contínua, o interferograma pode ser escrito como a soma de infinitos termos de cosseno em que nesse caso a expressão característica do interferograma em função do atraso dada pela equação 3.21 e a do espectro infravermelho em função da frequência dada pela equação 3.22 será :

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{\infty} B(\nu)\cos(2\pi\delta\nu)d\nu \quad (3.21)$$

onde

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\delta)\cos(2\pi\nu\delta)d\delta \quad (3.22)$$

Uma transformada de Fourier é normalmente encontrada em termos de componentes reais (cosseno) e imaginárias (seno), porém como estamos tratando de funções reais e pares, a transformada de Fourier será apenas em termos de cosseno. Ambas as equações são a base da espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier. As mesmas são conhecidas como pares de Fourier. Quanto aos feixes refletidos representados na equação (3.23) e os transmitidos na equação (3.24), podem ser representados da seguinte forma:

$$E_1 = rTcE_m \cos(\nu t - 2\pi kx) \quad (3.23)$$

$$E_1 = rTcE_m \cos(\nu t - 2\pi k(\nu x + \Delta d)) \quad (3.24)$$

Sendo Δd a diferença de caminho, E_m é a amplitude da fonte de radiação IR, r é a reflectância, T é a transmitância, t é o tempo, k é o número de onda da fonte de radiação IR, ν é a frequência da fonte e c é a constante de polarização. A superposição de feixes no detentor é representada pela equação (3.25):

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.25)$$

$$E = 2rTcE_m \cos(\nu t - 2\pi kx) \cos(\pi k\Delta d) \quad (3.26)$$

Já a intensidade I , é representada pela equação (3.27):

$$I = 4r^2T^2c^2E_m^2 \cos^2(\nu t - 2\pi kx) \cos^2(\pi k\Delta d) \quad (3.27)$$

,

sendo a média temporal do primeiro cosseno, equivalente a $\frac{1}{2}$, a intensidade pode ser reescrita da seguinte forma representada na equação 3.28 e 3.29:

$$I = 2I(k) \cos^2(\pi k\Delta d) \quad (3.28)$$

e

$$I(\Delta d) = I(k)(1 + \cos(2\pi k\Delta d)) \quad (3.29)$$

O termo $I(k)$ na equação acima é uma constante, esse termo é equivalente a:

$$I(k) = r^2T^2c^2E_m^2 \cos^2(\nu t - 2\pi kx) \quad (3.30)$$

Partindo das equações (3.28) e (3.29) e através da transformada de Fourier, é possível chegar na equação 3.31 :

$$I(\Delta d) - I(\infty) = \int_0^{k_m} I(k) \cos(2\pi k\Delta d) dk \quad (3.31)$$

Considerando que k_m tende para infinito

$$k_m \rightarrow \infty \quad (3.32)$$

tem-se o seguinte resultado:

$$I(k) = \int_0^\infty (I(\Delta d) - I(\infty)) \cos(2\pi k\Delta d) d\Delta d \quad (3.33)$$

Onde a equação 3.33 é referente ao espectro na região do infravermelho que foi obtido através da aplicação da transformada de Fourier no interferograma.

3.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O uso da espectroscopia Raman permite observar as transições vibracionais através da análise da radiação espalhada inelasticamente ao incidir no material [45] [44]. Esse tipo de espectroscopia registra o modo vibracional próprio de um tipo de material específico [5]. O esquema utilizado na espectroscopia Raman pode ser visto na figura 11, onde a radiação vinda de uma fonte monocromática passa pelo filtro responsável em transmitir apenas um único sinal da fonte laser e elimina as outras linhas. A radiação se depara com o divisor de feixe, é refletida para o posicionador onde se encontra a amostra. Com isso, o material analisado entra em contato com um feixe de radiação na região visível do ultravioleta. Ao entrar em contato com a amostra, os feixes são dispersos e ao passarem pela lente objetiva são redirecionados para o divisor de feixe. Esses feixes podem ter a mesma frequência do feixe incidente ou frequência diferente quando a radiação espalhada inelasticamente conhecida como Rayleigh, tem uma mudança na frequência conhecida como espalhamento Raman, sendo este muito fraco ($\simeq 10^{-5}$ do feixe incidente). Na técnica em questão mede-se o movimento vibracional específico através da comparação da frequência vibracional V_m com a frequência do feixe incidente V_0 [20]. Ao passar pelo filtro *notch* a radiação espalhada inelasticamente, (Rayleigh), é descartada, ou seja, evita a passagem de feixe de alta intensidade permitindo apenas a passagem da radiação Raman. Logo após, os feixes passam pela lente e são direcionados para a entrada da fenda do monocromador, essa radiação é direcionada para o monocromador com o intuito de separar os comprimentos de onda. Essa radiação que foi dispersa é redirecionada para detector CCD (dispositivo de carga acoplada), esse dispositivo converte radiação em corrente elétrica, o sinal é enviado para o computador e a partir disso transformado em espectro [74].

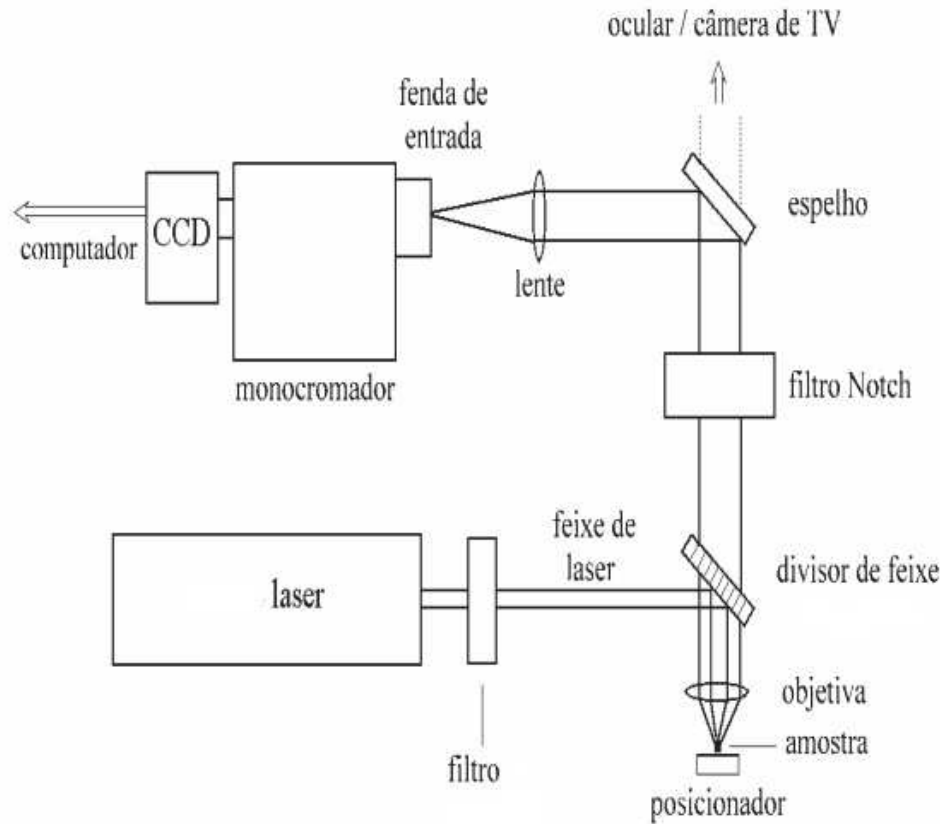
No espalhamento Raman, quando uma molécula entra em contato com um campo elétrico ela sofre alteração. Isso porque, as cargas positivas presentes no núcleo são atraídas pelo polo negativo, já os elétrons, são atraídos pelo polo positivo, representado pela figura 12. Por consequência dessa ação, tem-se um momento de dipolo induzido. Dessa forma, a vibração passa a interferir na polarizabilidade. Por esse motivo, moléculas homonucleares e heteronucleares possuem atividade no Raman [45].

Quando uma molécula que se encontra presente no material a ser analisado entra em contato com o campo elétrico dado pela equação 3.34 ocorre uma indução de momento de dipolo P dada pela equação 3.35,

$$E = E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.34)$$

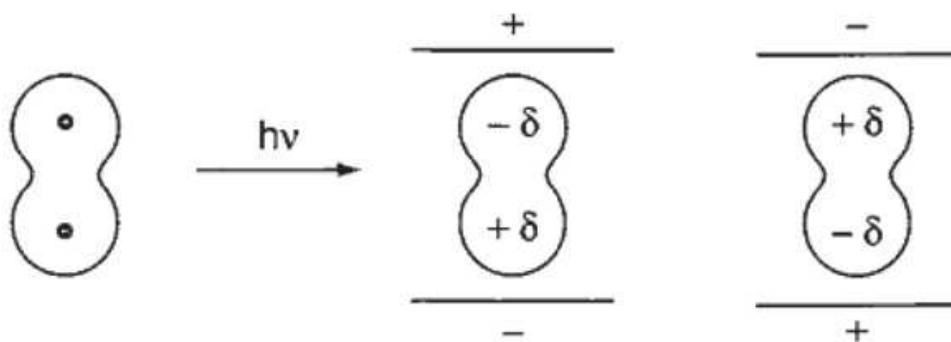
Na equação 3.34 a intensidade do campo elétrico E , da onda eletromagnética varia

Figura 11 – Princípio de funcionamento da Espectroscopia Raman.



Fonte: Adaptado de SOUZA [74].

Figura 12 – Polarização de uma molécula diatômica em um campo elétrico.



Fonte: MULATI [45].

com o tempo t , onde E_0 é a amplitude vibracional e ν_0 é a amplitude do laser.

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi \nu_0 t \quad (3.35)$$

Na equação 3.35, α é uma constante de proporcionalidade conhecida como po-

larizabilidade. Quando a molécula passa a vibrar com uma frequência ν_m , ocorre um deslocamento nuclear q_0 , sendo este representado pela equação 3.36:

$$q_0 = q \cos 2\pi\nu_m t, \quad (3.36)$$

sendo q a amplitude vibracional. Como a amplitude vibracional deve ser pequena, α pode ser expandida em torno da posição de equilíbrio.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 + \dots \quad (3.37)$$

Na equação (3.37) α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0$ é a taxa de mudança de α em relação a mudança de q , avaliada em torno da posição de equilíbrio.

A partir das equações 3.35, 3.36 e 3.37 é possível obter

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (3.38)$$

Onde a polarizabilidade foi substituída na equação 3.35.

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \cos 2\pi\nu_m t \quad (3.39)$$

Utilizando as relações trigonométricas do cosseno,

$$\cos A \cdot \cos B = \frac{1}{2} [\cos(A + B) + \cos(A - B)] \quad (3.40)$$

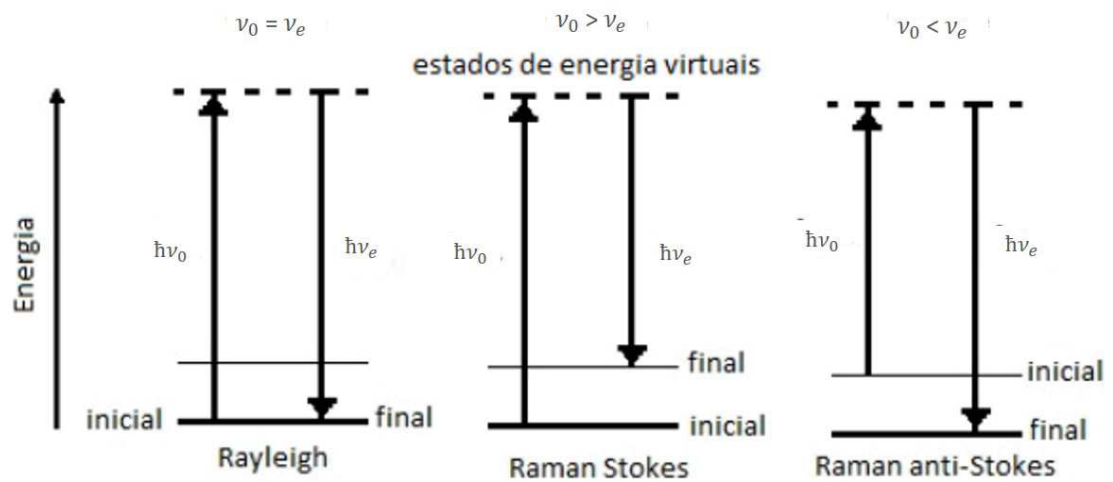
Temos,

$$P = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos \{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos \{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (3.41)$$

Seguindo o princípio da teoria clássica, o primeiro termo é referente a um dipolo oscilando que irradia luz de frequência ν_0 (espalhamento Rayleigh), nesse caso, o fóton se choca com a molécula no estado fundamental, vai para o estado virtual que é um estado mais energético, e volta para o mesmo estado inicial. O segundo termo é referente ao espalhamento Raman que possui a seguinte frequência $\nu_0 + \nu_m$ (anti-Stokes). O espalhamento Raman ocorre quando a molécula já se encontra no estado excitado ao colidir com o fóton. Logo após a molécula passar para o estado virtual, ela sofre um decaimento e volta para o estado fundamental. Já o termo, $\nu_0 - \nu_m$ é referente ao (Stokes),

ocorre quando a energia do fóton espalhado é menor que a do fóton incidente, nesse caso a molécula se encontra no estado fundamental, ao se deparar com o fóton ela vai para o estado virtual sofre um decaimento e volta para o estado excitado, onde pode ser representado na figura 13. Para que a transição Raman seja ativada, a taxa de variação de polarizabilidade α com a vibração não deve ser zero [20].

Figura 13 – Diagrama representativo do espalhamento Rayleigh, Raman Stokes e Raman Anti-Stokes.



Fonte: Adaptado de SOUZA [74].

3.6 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Em 1912, o Físico Max Von Laue voltou seus estudos para óptica e teoria ondulatória da luz. Devido ao grande empenho do cientista, descobriu-se que os Raios X poderiam ser utilizados para estudar materiais cristalinos [37].

Isso ocorre quando a radiação monocromática proveniente de um tubo de Raios X ($K\alpha\text{Cu} = 1,54 \text{ \AA}$) incide na amostra que se encontra no porta amostra. A difração de Raios X por cristais ocorre quando os Raios X interagem com os elétrons do material a ser analisado. Quando o Raio X é espalhado, em um determinado ângulo, pela estrutura ordenada do cristal, podem ocorrer interferência construtiva (a partir do qual aparecerá um pico de difração) [34]. A técnica em questão, gera um difratograma da intensidade em função do ângulo 2θ , através do difratograma é possível obter características da forma cristalina do material analisado através das análises qualitativas e quantitativas dos dados fornecidos pelo difratograma.

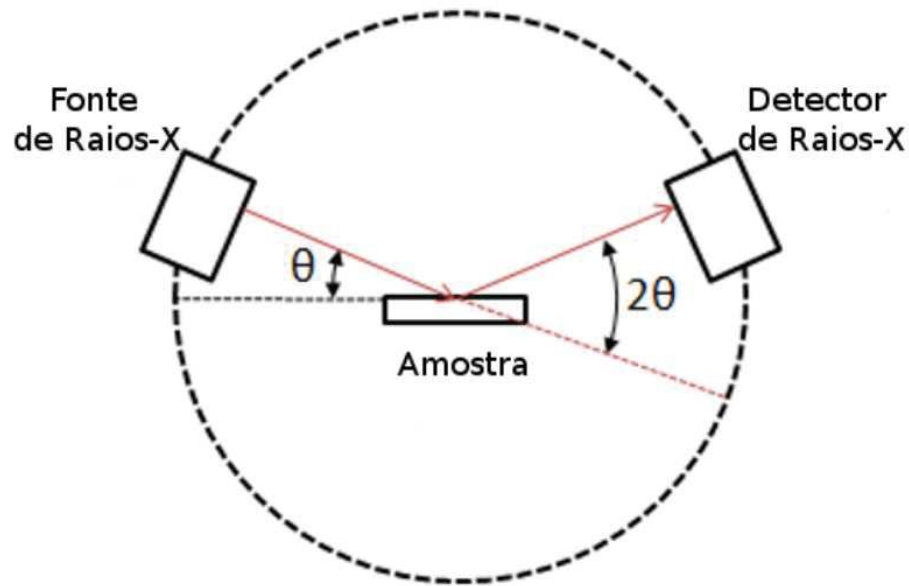
O equipamento de difração de Raios X é composto pelos seguintes componentes: Dois colimadores, que funcionam como fendas em um instrumento óptico e dispersão de elementos. A dispersão é feita por um cristal posicionado em um aparato que possibilita a escolha do ângulo θ , que não pode ser qualquer ângulo, entre o cristal e o feixe colimado. Como o cristal está girando em um ângulo θ , o detector deve se manter girando ao mesmo tempo que o cristal, porém com um ângulo 2θ , um esquema representativo simples pode ser mostrado na figura 14. Os colimadores são compostos por várias placas metálicas ou tubos que se posicionam bem próximos com o intuito de deixar passar apenas os raios paralelos. As linhas de raio X de maior importância se encontram entre 0,1 e 10 \AA , porém, nenhum cristal individual tem a capacidade de difratar raio X em toda essa região. Com isso, é necessário o uso de um monocromador com dois cristais (ou mais) permutáveis [34].

A difração de raio X, na maioria dos casos, é aplicada para determinar o tipo de estrutura cristalina de um material e os parâmetros atômicos, permitindo uma análise estrutural do material. Quando um feixe de raio X incide nos planos cristalográficos A-A' e B-B', mostrados na figura 15, com um determinado ângulo θ . Os raios incidentes são difratados ao entrarem em contato com os átomos G e E, a diferença entre os comprimentos da trajetória realizada pelo feixe deve ser equivalente a um número inteiro, n , de comprimento de onda para que haja uma interferência construtiva entre os raios difratados [9].

$$n\lambda = \overline{DE} + \overline{EF}, \text{ ou, } n\lambda = d \sin \theta + d \sin \theta \quad n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.42)$$

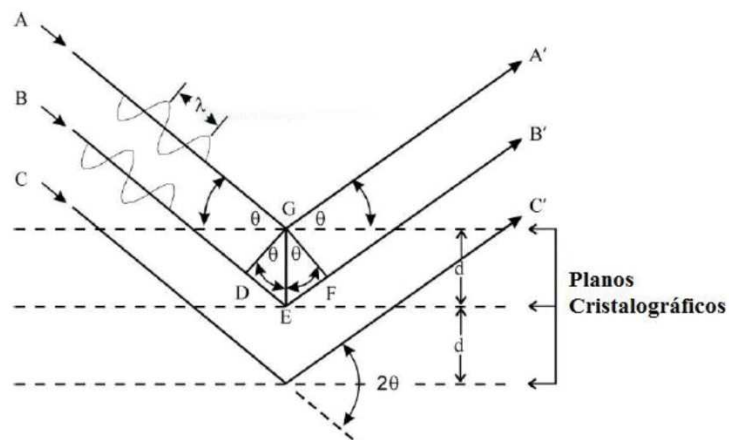
Na equação 3.42 de Bragg, o ângulo θ é o ângulo formado com a superfície do cristal, d é a distância interplanar do cristal, λ é o comprimento de onda, n é a ordem de difração que deve ser um número inteiro.

Figura 14 – Difratorômetro de Raio X .



Fonte: GRAPHENE [29].

Figura 15 – Difração de Raio X através de planos cristalográficos.



Fonte: GIACOVAZZO [26].

De acordo com a Lei de Bragg, o feixe que incide no plano refletor e o feixe difratado devem ser coplanares. Além disso, o ângulo de difração que se encontra entre o feixe difratado e o transmitido deve ser 2θ . Durante análises experimentais, esse ângulo é responsável por fornecer as características de substâncias cristalinas. Com o intuito de que ocorram interferências construtiva, e com isso, ocorra a difração de raio X, o comprimento de onda do movimento das ondas deve ser da mesma ordem de grandeza que a distância de repetição entre os centros de dispersão [14].

3.6.1 ESTRUTURA MORFOLÓGICA DO POLI(TEREFALATO DE ETILENO)

Com o intuito de ilustrar o processo de cristalização de um material polimérico, são apresentados os parâmetro de rede e as células unitárias [11]. A estrutura da célula unitária do PET é a triclínica, esse tipo de estrutura conta com a ausência de planos de simetria e seus parâmetros de rede são: $a = 4.56 \text{ \AA}$, $b = 5.94 \text{ \AA}$, $c = 10.75 \text{ \AA}$, $\alpha = 98,5^\circ$, $\beta = 118^\circ$, $\gamma = 112^\circ$ [15],[11]. Na estrutura cristalina triclínica os eixos a, b e c devem ser diferentes entre si, essa regra também é válida para os ângulos alfa, beta e gama. Os três ângulos além de serem diferentes entre si, devem ser diferentes de 90° . Além do mais, a geometria do PET é caracterizada pela sua polaridade média, essa característica influencia positivamente no empacotamento das cadeias, e acaba contribuindo com o surgimento de fases cristalinas. Porém, a presença de grupos aromáticos (responsáveis pela formação de segmentos rígidos) influenciam na redução da velocidade de cristalização, já a parte alifática presente na estrutura é responsável pela parte flexível do material [73]. O PET pode ser encontrado na forma cristalina ou na forma amorfa. Quando ocorre o resfriamento brusco, ou seja, a resina é depositada sobre um molde gelado, os produtos provenientes desse processo serão amorfos, pois serão formadas cadeias que não tiveram tempo de se reorganizar. Já no caso em que a resina é depositada sobre um molde quente, o processo é mais lento, o que resulta em um material, em que as cadeias tiveram tempo de se reorganizar, formando um material semicristalino presente na figura 16 [62].

Figura 16 – Fases cristalinas e amorfas do PET.



Fonte: CANEVAROLO [11].

Um fato interessante é que o PET amorfo pode ser transformado em PET cristalino, isso ocorre quando o polímero amorfo é exposto a uma temperatura superior à sua

temperatura vítrea ($70^{\circ}\text{C} - 74^{\circ}\text{C}$) (as moléculas passam a se movimentar) as cadeias da estrutura se reorganizam e com isso, ocorre a cristalização. Essa técnica, ao contrário da cristalização convencional, tem início através do estado amorfo[62]. Para uma produção em larga escala e mais eficiente de garrafas PET utiliza-se comonômeros, tais como o ácido isoftálico e o ciclohexanodimetanol para evitar a cristalização do material através da perturbação da cadeia do material [73].

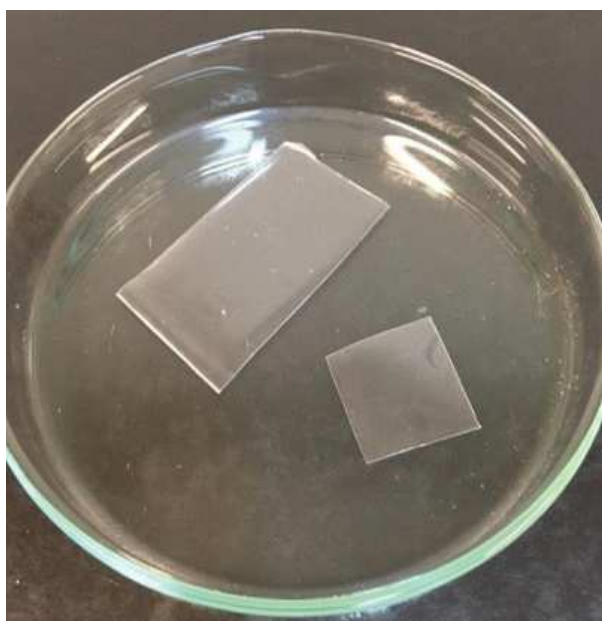
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS

Nesse trabalho utilizou-se garrafas PET transparentes, com espessura ($0,24 \pm 0,01$) μm , que foram utilizadas previamente como embalagens de refrigerantes. As garrafas foram compradas em um mercado local, o líquido foi consumido e as garrafas foram higienizadas usando uma solução de água e detergente neutro, logo após, com álcool etílico 70%. A seguir foram enxaguadas de forma abundante em água corrente e secas a temperatura ambiente por 1 semana e armazenado em local arejado. As amostras foram colocadas em uma placa de Petri, com diâmetro de 90 mm, como pode ser visto na figura 17. Em seguida, elas foram colocadas em um forno, após a estabilização da temperatura o material foi submetido a temperaturas de 200°C , 250°C , 260°C , 265°C no forno operando com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durante 30 minutos, esse forno pode atingir uma temperatura máxima de 1200°C .

Após o intervalo de 30 minutos, esperou-se que a amostra resfriasse até atingir a temperatura ambiente, o filme de PET foi retirado da placa de Petri e foi colocado em um porta amostras e identificado. Além disso, algumas amostras de PET transparente foram irradiadas através do irradiador de ^{60}Co , tipo *Gammacell*, em temperatura ambiente, sob condições de equilíbrio eletrônico, com radiação gama nas seguintes doses: 1kGy, 5 kGy, 10kGy, 50kGy, 100kGy. As amostras usadas para a Espectroscopia Raman, Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier, Difração de Raio-X foram cortadas em placas com tamanhos: 7x3 cm, 3x3 cm.

Figura 17 – Amostras do Poli(Tereftalato de Etileno) em temperatura ambiente.



4.2 EQUIPAMENTOS

4.2.1 IRRADIAÇÃO GAMA

As amostras de PET com dimensões de 3x3 cm foram irradiadas no irradiador de cobalto-60 da *Atomic Energy of Canada* com taxa de dosagem de 1,23 kGy/h. O irradiador foi utilizado para irradiar as amostras com doses de 1 kGy até 100kGy. O equipamento é pertencente as instalações do Laboratório de Fontes Intensas de Radiação (LFIR) localizado no IPEN.

4.2.2 TRATAMENTO TÉRMICO

Para o tratamento térmico das amostras de PET com dimensões de 7x3 foi usado um forno tipo mufla 3000-10P da Tecnal. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10 °/min, um tempo de permanência de 30 minutos e expôs as amostras à temperaturas de 200 °C até 265 °C. O equipamento se encontra localizado no laboratório CEPEM/UFJF, Instituto de Ciências Exatas-ICE da Universidade Federal de Juiz de Fora.

4.2.3 ESPECTROSCOPIA FT-IR

Para a análise do FT-IR no modo absorbância foi utilizado um Espectrômetro Bruker Tensor 27 que possui um detector do tipo DTGS, velocidade de varredura de 10 kHz, fenda de abertura de 6 mm, resolução de 4 cm⁻¹, n° de varreduras equivalente a 60, analisou-se a região espectral do infravermelho médio que varia de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹. O espectro de absorção obtido, foi processado no software *OPUS™*, localizado no laboratório CEPEM, Instituto de Ciências Exatas-ICE da Universidade Federal de Juiz de Fora.

4.2.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para análise através da espectroscopia Raman utilizou-se um Espectrômetro T64000 da Horiba Jobin Yvon com os seguintes parâmetros: Resolução de 2 cm⁻¹, tempo de aquisição de 120 s, região espectral varrida variou de 300-1800 cm⁻¹ e 2650-3150 cm⁻¹, comprimento de Onda do laser de argônio foi de 488 nm, fenda 1: 200 × 10 μm, fenda 2: 100 × 10 μm. O programa utilizado para a coleta dos dados foi o software *Labspec™*, localizado no Centro de Pesquisa em Materiais da Universidade Federal de Juiz de Fora.

4.2.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

O equipamento utilizado para realizar a difração de Raios X foi um Difratorômetro D8 ADVANCE com uma fonte de radiação um tubo com ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å /8,047 keV de CuKα, potência máxima de 1,6 kW, detector do tipo cintilador (SC), acúmulo de 1 segundo, passo equivalente a 0,02, velocidade máxima

de 20 °/s e ângulo 2θ que variou de 5° - 70°. O difratograma obtido foi analisado no software *X' Pert HighScore Plus*TM [52]. Este equipamento se encontra localizado no Laboratório de Química BioInorgânica do Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas-ICE da Universidade Federal de Juiz de Fora.

4.3 MÉTODOS TEÓRICOS

4.3.1 SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS FT-IR E RAMAN REFERENTES A MOLÉCULA DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

A simulação dos espectros vibracionais são de extrema importância, pois através deles é possível prever características e propriedades moleculares. Pensando nisso, desenhou-se a estrutura do Poli(Tereftalato de Etileno) em um construtor molecular de código aberto, software AvogadroTM [33]. Logo após, foi gerado um *input*, ou seja, através das coordenadas da geometria da molécula criou-se um arquivo de entrada compatível com o ORCA [46], através desse software foi possível obter as posições de equilíbrio dos átomos com o auxílio da Teoria Funcional da Densidade (DFT) essa função é um método empregado para aproximar a distribuição eletrônica nos átomos [68]. Nessa teoria é necessário apenas o uso de três variáveis espaciais e uma de spin para qualquer quantidade de partículas, a partir da posição de equilíbrio, referentes ao sistema físico a ser descrito [40]. Os modos normais podem ser obtidos por meio dos cálculos da energia de coesão [59], através do qual são adquiridas as constantes elásticas necessárias para obter a frequência vibracional. Para a estrutura do PET presente na figura 18, calculou-se os modos normais de vibração (frequência) e com isso, tornou-se possível obter os números de onda para regiões maiores que zero. Com isso, torna-se possível gerar o espectro de absorção na região do infravermelho. No caso da espectroscopia Raman, considera-se uma perturbação nas características do campo elétrico da molécula, logo após o ORCATM [46] irá gerar as frequências que serão utilizadas para plotar o espectro da intensidade em função do deslocamento Raman. Tanto no caso do FT-IR quando no Raman utilizou-se o software OriginProTM [51] para plotar os dados fornecidos pelo ORCA [46].

Figura 18 – Estrutura molecular do PET simulada no software AvogadroTM onde as moléculas vermelhas são os oxigênios, as pretas são os carbonos e as brancas os hidrogênios.

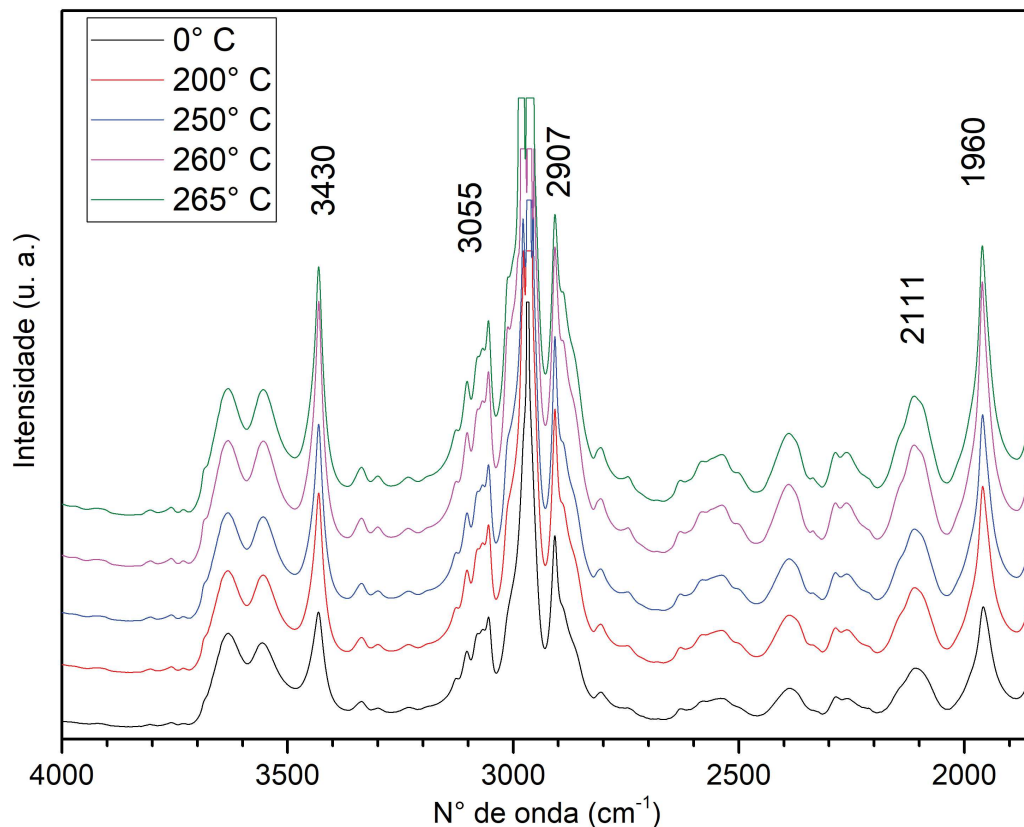


5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Os resultados das análises das amostras tratadas termicamente através da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier são mostrados na figura 19, onde foi possível identificar os principais componentes presentes nos filmes Poli(Tereftalato de Etileno). Através do modo vibracional específico de cada molécula presente no PET, identificou-se que a banda localizada em 3430 cm^{-1} é referente a presença do grupo hidroxila (O-H), já a ativação banda em 3055 cm^{-1} é referente a ligação C - H. A banda em 2907 cm^{-1} pode ser atribuída a presença do estiramento simétrico entre a ligação C - H, em relação ao pico 2111 cm^{-1} , esse pico é ativado devido à ligação tripla entre carbonos ($\text{C} \equiv \text{C}$). O pico em 1960 cm^{-1} é referente a vibração da ligação entre o átomo de H e o anel aromático. Outro fato que pode ser observado é uma pequena mudança na intensidade dos pico, que pode ser referente ao aumento de alguns grupos funcionais nas temperaturas de 260° e 265° [54] [56] [61].

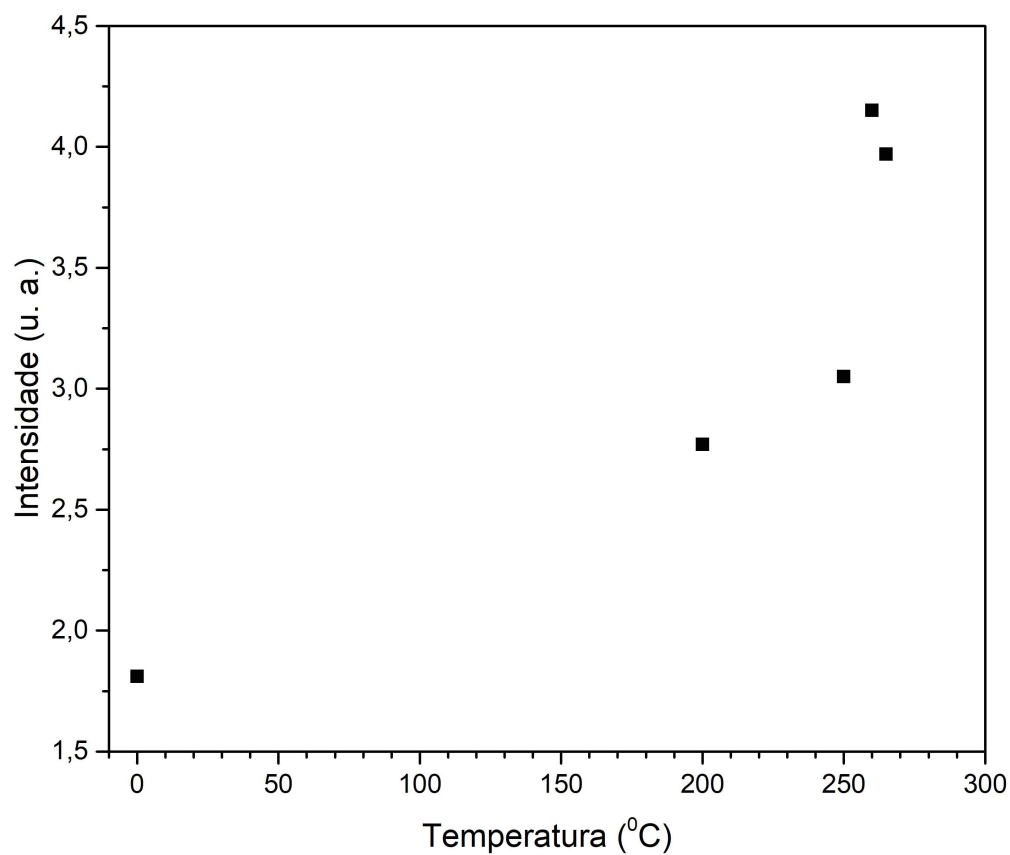
Figura 19 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) à 200°C , 250°C , 260°C , 265°C e obtido em temperatura ambiente.



Na figura 20 está representada a relação da intensidade do pico 1960 cm^{-1} em

função da variação de temperatura.

Figura 20 – Gráfico da intensidade do pico 1960 cm^{-1} em função da variação de temperatura.



Através dos pontos é possível observar que o aumento da intensidade dos picos é proporcional ao aumento da temperatura até chegar a 260° , logo após ocorre uma queda na intensidade referente a temperatura de 265° , o pico mais intenso é referente a temperatura de 260° .

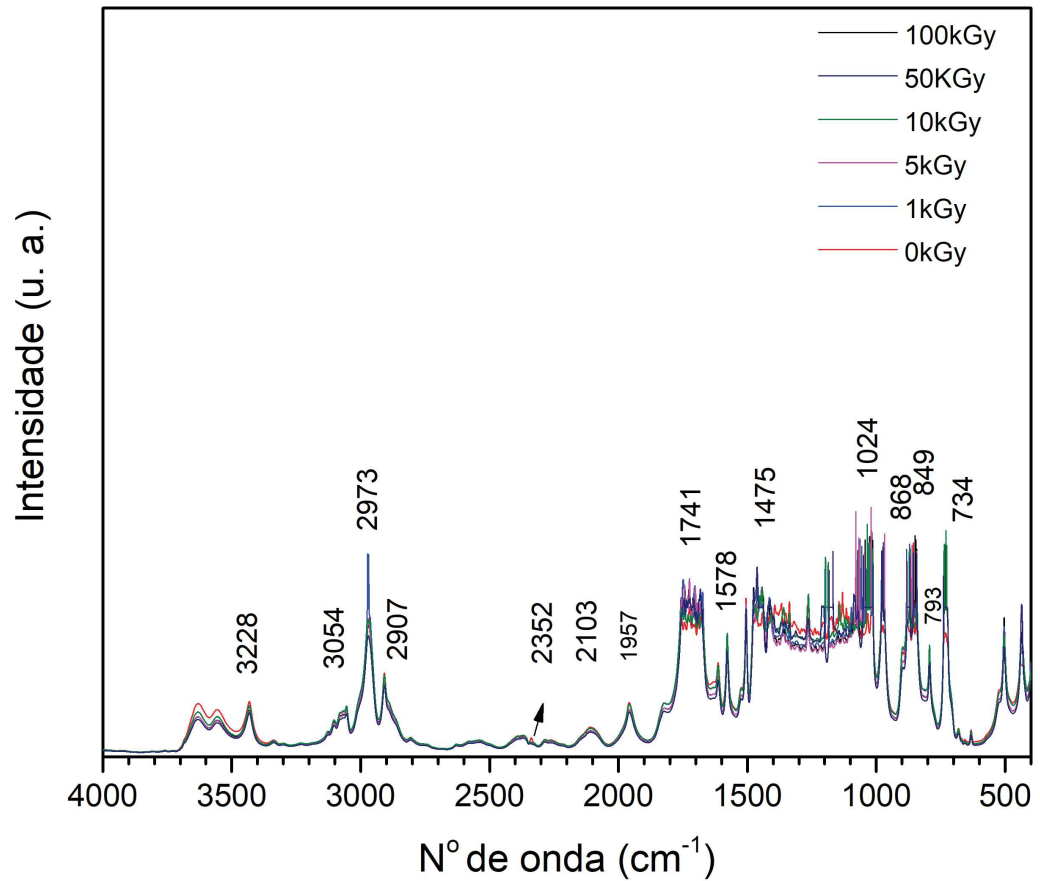
5.2 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

Uma comparação do resultado obtido para as amostras irradiadas com a amostra que não foi exposta a radiação, foi mostrado na figura 22, onde não foi possível observar mudanças significativas na região de 4000 cm^{-1} a 1865 cm^{-1} . A região de 1400 cm^{-1} a 600 cm^{-1} é referente a parte de impressão digital dessa amostra, essa região costuma ser difícil de ser interpretada, pois ocorrem sobreposição de bandas, sendo possível identificar apenas grupos funcionais principais do material analisado [54]. De 4000 cm^{-1} até 1865 cm^{-1} não ocorreram mudanças significativa nas bandas 3228 cm^{-1} , 3054 cm^{-1} , 2973 cm^{-1} , 2907 cm^{-1} , 2352 cm^{-1} , 2103 cm^{-1} , 1957 cm^{-1} . As únicas mudanças perceptíveis nessa região foi uma pequena variação na intensidade de absorção atribuída ao aumento de grupos funcionais ou ligações naquela determinada região. Na figura 21 são representadas as ligações e os grupos funcionais observados em medidas FT-IR.

Figura 21 – Relação das bandas de absorção com seus respectivos grupos funcionais.

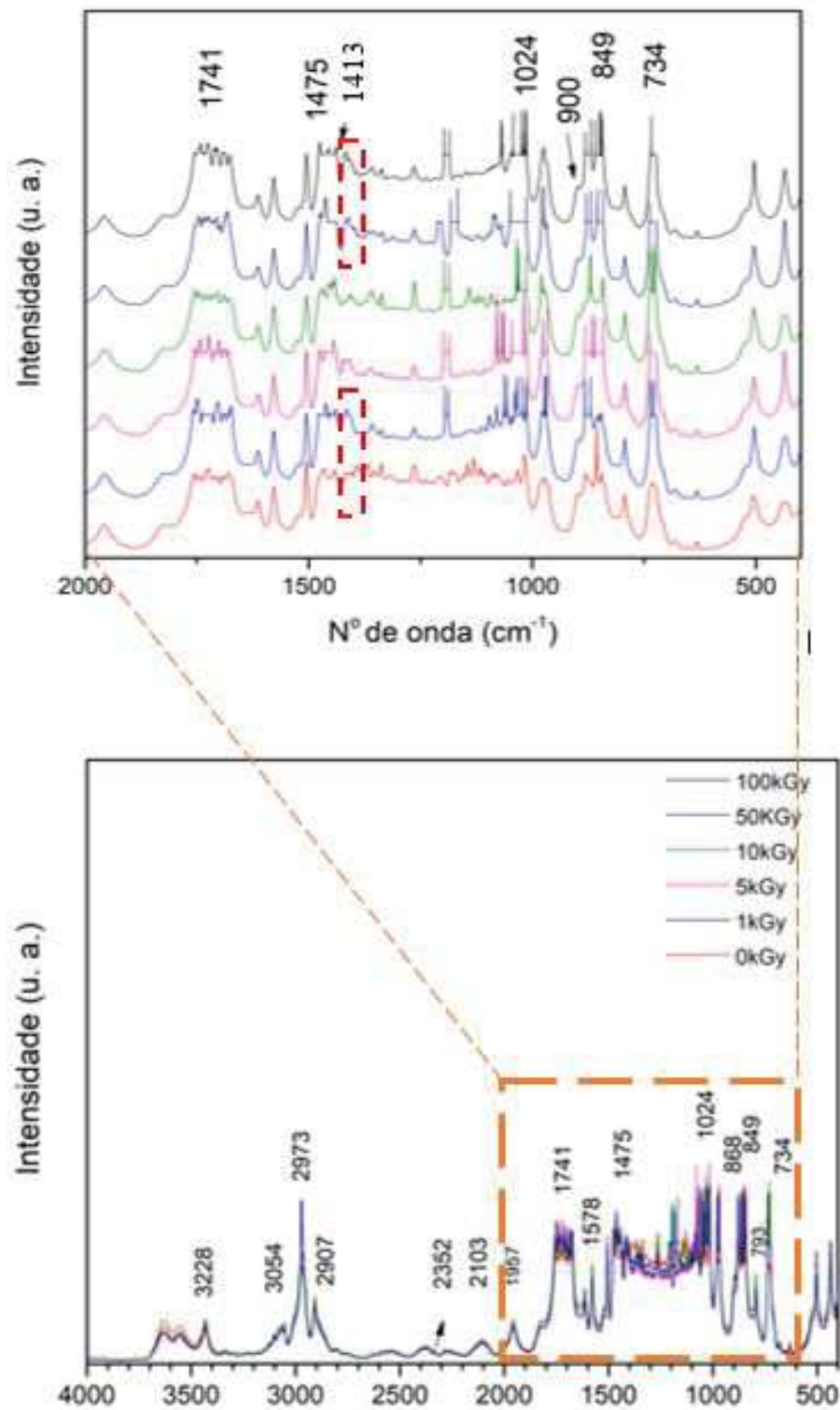
Bandas de Absorção FT-IR	Nº de Onda
O-H	3228 [54, 56]
C-H	2973 [54]
Estiramento da carbonila C=O	1741 [54, 61]
Vibração do H ligados ao aromático	1957 [54, 56]
Vibração do C-O	1024 [54]
C-C e C-O causadas pelo estiramento das ligações	1432 a 900 [32]
C-H	3054 [56]
Estiramento simétrico da ligação C-H	2907 e 2973 [56]
Vibração da estrutura aromática com estiramento do C=C	1578 [56]
Interação de grupos éster e anéis de benzeno	734 [56]
Deformação angular fora do plano atribuída ao (CH ₂)	849 [61]
Deformação angular fora do plano C-H	868 [61]
Etilenoglicol	1475 [61]
Ligação tripla entre os carbonos C≡C	2103 [61]

Figura 22 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) irradiado com 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy e obtido em condições ambiente.



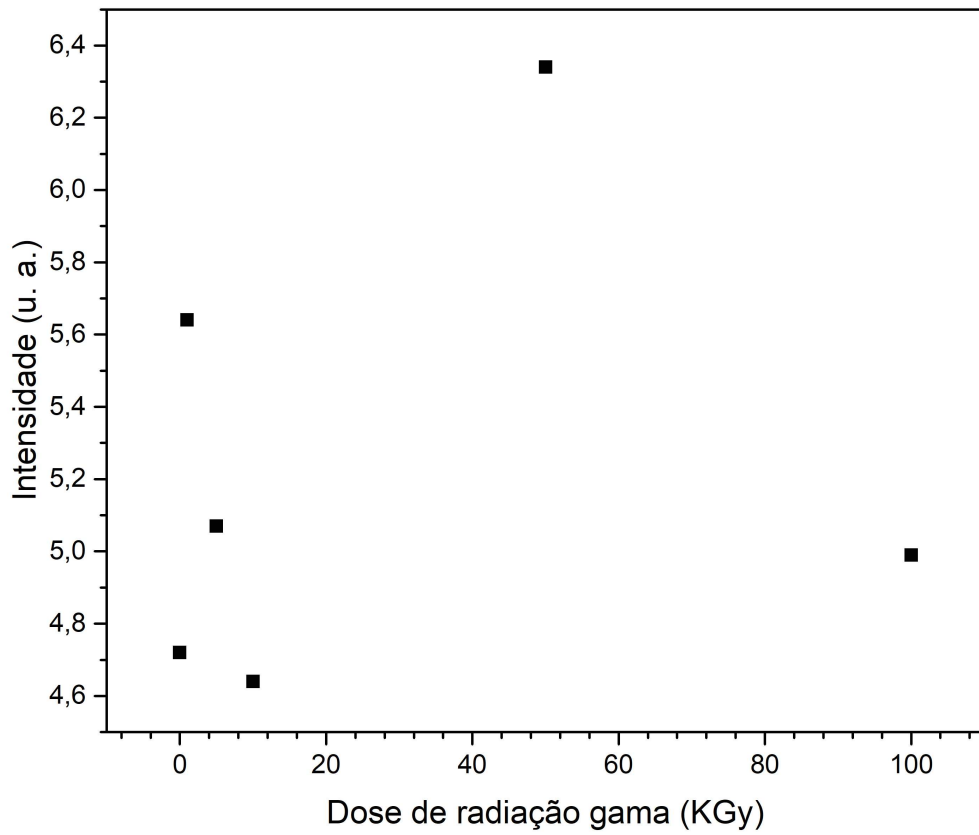
A região marcada de laranja entre as bandas 1432 cm^{-1} a 900 cm^{-1} , presente na figura 23 mostra o surgimento de picos mais intensos, em 1413 , sendo estes referentes as doses 1 kGy, 5kGy, 50 kGy, 100 KGy. Por outro lado, as bandas relacionadas a 1 kGy, 50 kGy e 100 kGy apontam um crescimento dos picos, ficando mais acentuados. Além disso, os espectros referentes as doses de 1 kGy, 50 kGy e 100 kGy respectivamente, tiveram um pequeno deslocamento para a esquerda, como pode ser visto na figura 23, esse deslocamento pode ser atribuído a perda de energia entre as ligações de etilenoglicol [54] [61].

Figura 23 – Espectro FT-IR do Poli(Tereftalato de etileno) irradiado com 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy, 100 kGy e obtido em condições ambiente.



Na figura 24 está representada a relação da intensidade do pico 1475 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama utilizada nas amostras..

Figura 24 – Gráfico da intensidade do pico 1475 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama.

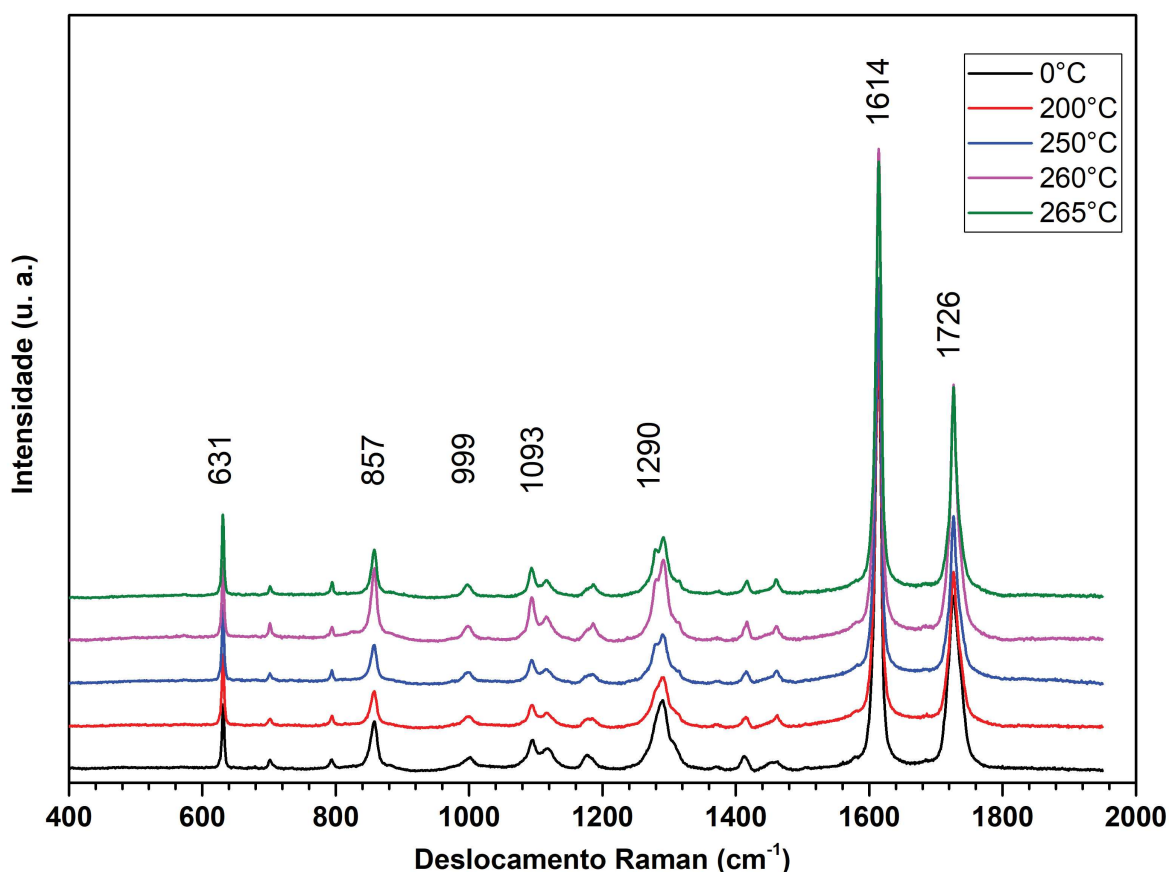


Através dos pontos é possível observar que os picos de intensidades referentes as doses de 0 kGy, 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy e 100 kGy não seguiram um comportamento linear e o pico mais intenso é referente a dose de 50 kGy.

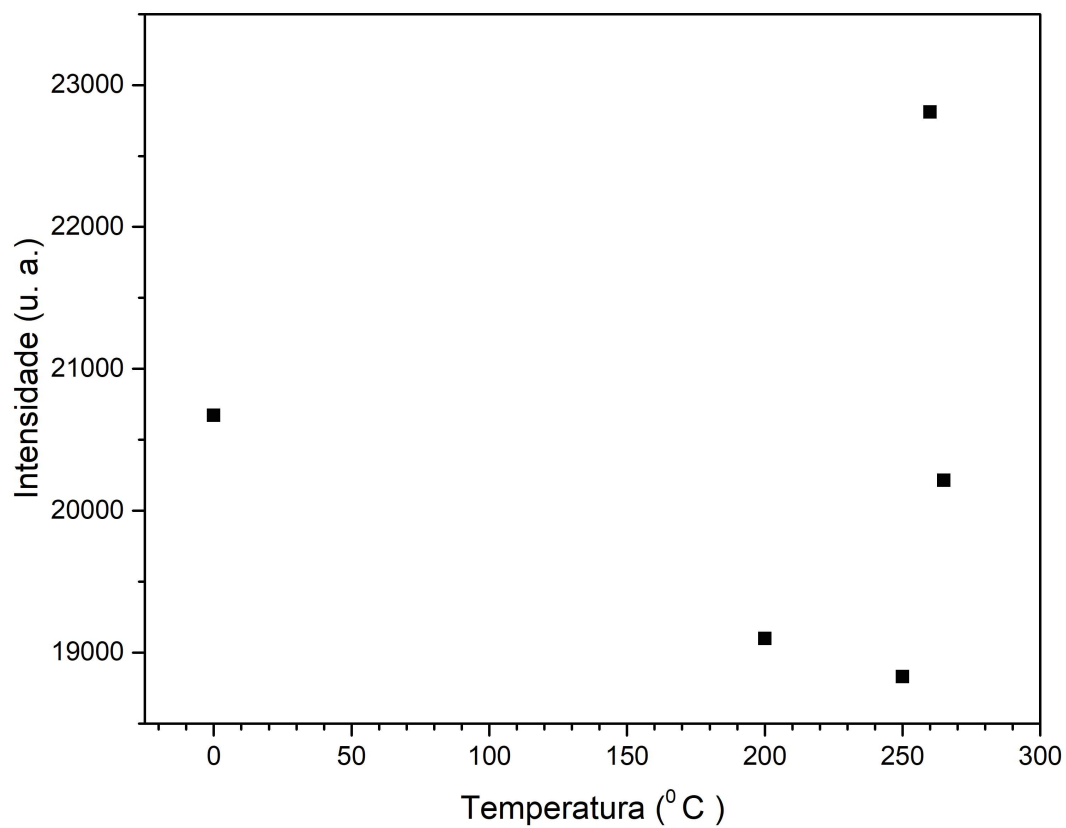
5.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

Através da Espectroscopia Raman tornou-se possível identificar grupos funcionais e ligações presentes nas amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) em temperatura ambiente e tratada termicamente com temperaturas de 200°C, 250°C, 260°C, 265°C. Na figura 25 identificou-se bandas ativadas pela presença das ligações carbono e hidrogênio (C - H), essas bandas são referentes as regiões 631 cm^{-1} , 857 cm^{-1} , 999 cm^{-1} . Além dessas bandas, identificou-se uma banda 1093 cm^{-1} ativada devido a presença do grupo funcional C-O-C conhecida como Éter. A banda 1290 cm^{-1} é referente a vibração da ligação CH₂. Já a banda mais intensa referente ao deslocamento Raman 1614 cm^{-1} pode ser atribuída a presença de anel benzênico, além dessa banda, identificou-se a ativação do pico 1726 cm^{-1} referente a presença de ligação C-O [32] [63] [86] .

Figura 25 – Espectro Raman da amostras tratadas à 200°C, 250°C, 260°C, 265°C e obtida em temperatura ambiente.



Na figura 26 está representada a relação da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação de temperatura.

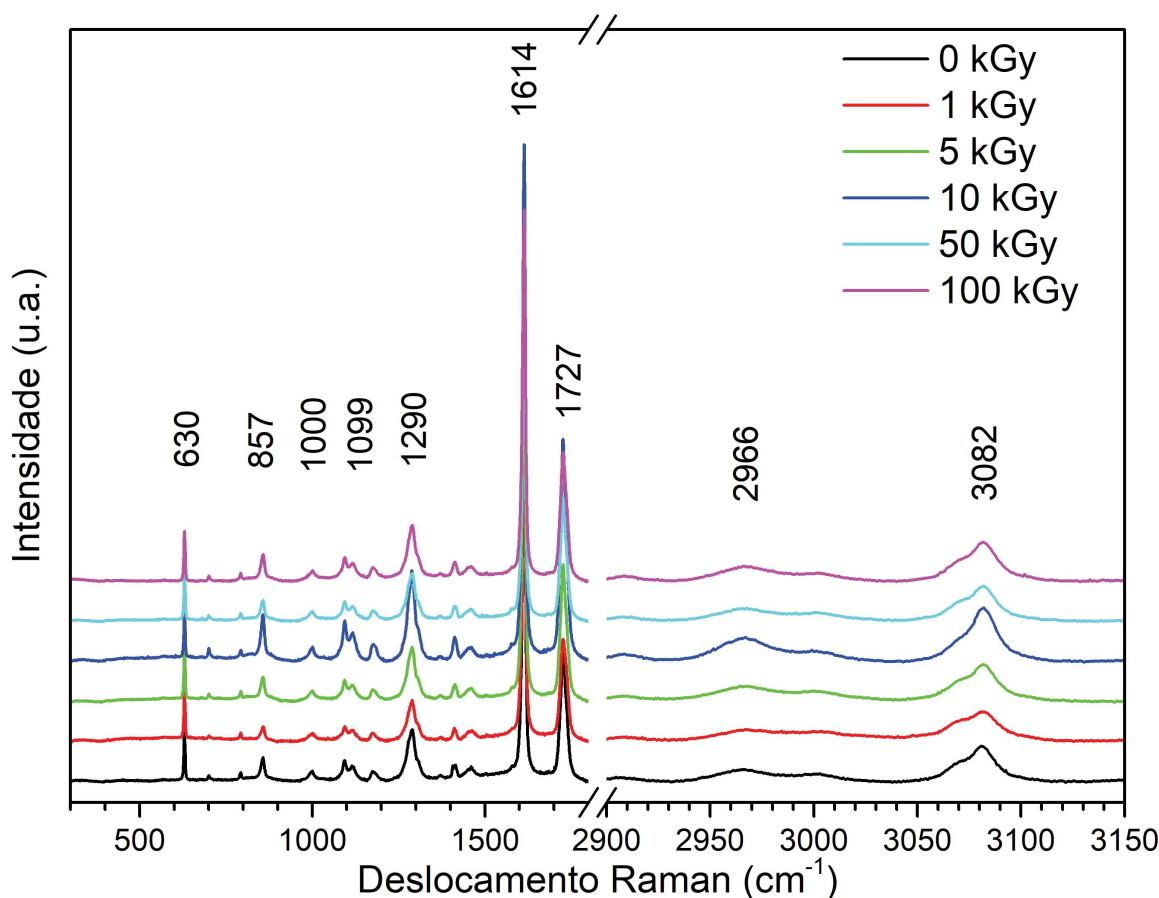
Figura 26 – Gráfico da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação de temperatura.

Com o aumento da temperatura a intensidade do pico 1614 cm^{-1} decresceu linearmente até chegar à 250° , após atingir a referida temperatura, o pico deixa de se comportar linearmente. A temperatura na qual o pico apresentou maior intensidade foi em 260° .

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

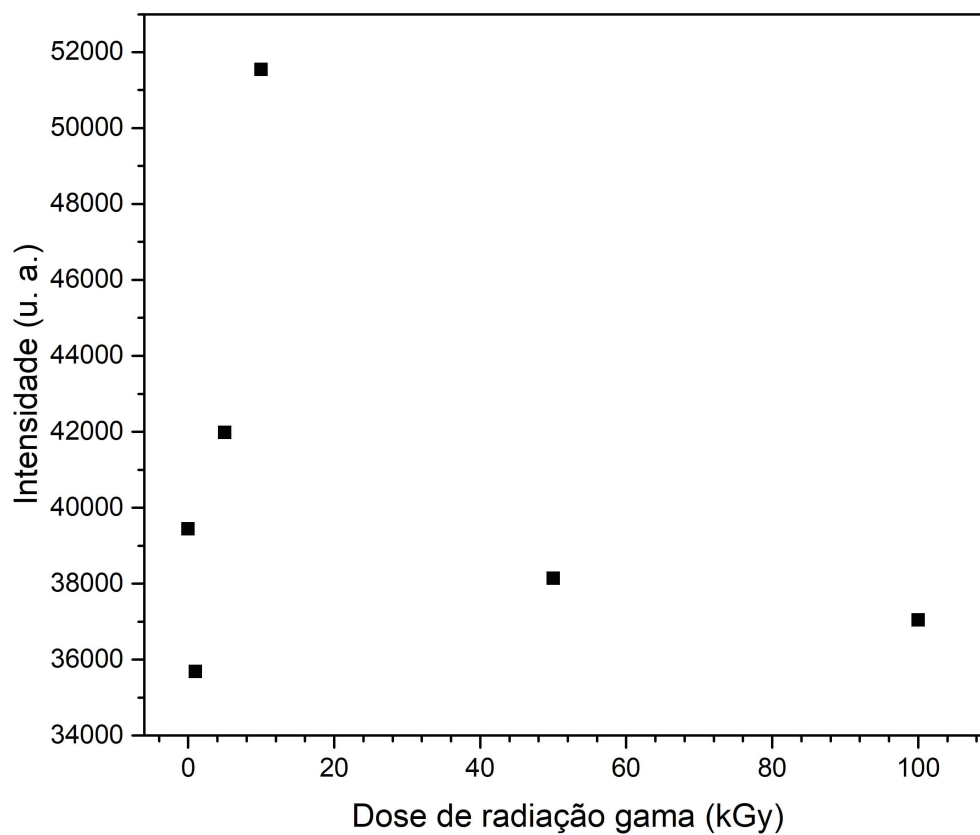
Nos espectros mostrados na figura 27 o pico mais intenso ocorre em 1614 cm^{-1} no espectro Raman e é referente a vibração do anel benzênico. Isso porque, ocorreu uma alta intensidade de espalhamento Raman nessa região. O segundo pico mais intenso aparece em 1727 cm^{-1} e pode ser atribuído a carbonila, pois o pico é grande e acentuado, isso significa que ocorreu um rompimento de ligação que transformou o éster em carbonila. Já o pico menos intenso presente em 3082 cm^{-1} é referente a vibração da estrutura do anel benzênico. A banda 1290 cm^{-1} é referente a vibração da ligação CH_2 . Já o pico de número de onda 1099 cm^{-1} pode ser atribuído a ligação C-O-C com vibração do estiramento anti-simétrico. Os picos com valores menores que 1000 cm^{-1} , 630 cm^{-1} , 857 cm^{-1} podem ser atribuídos às vibrações de dobramento da ligação C-H com o hidrogênio adjacente isolado e a ligação do hidrogênio ao anel benzênico. O pico em 2966 cm^{-1} pode ser atribuído à presença de grupos de metileno adjacentes aos átomos de oxigênio [86] [63].

Figura 27 – Espectro Raman das amostras irradiadas com 1kGy, 5kGy, 10kGy, 50kGy, 100 kGy e obtidas em condições ambiente.



Na figura 28 está representada a relação da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama.

Figura 28 – Gráfico da intensidade do pico 1614 cm^{-1} em função da variação da dose de radiação gama.

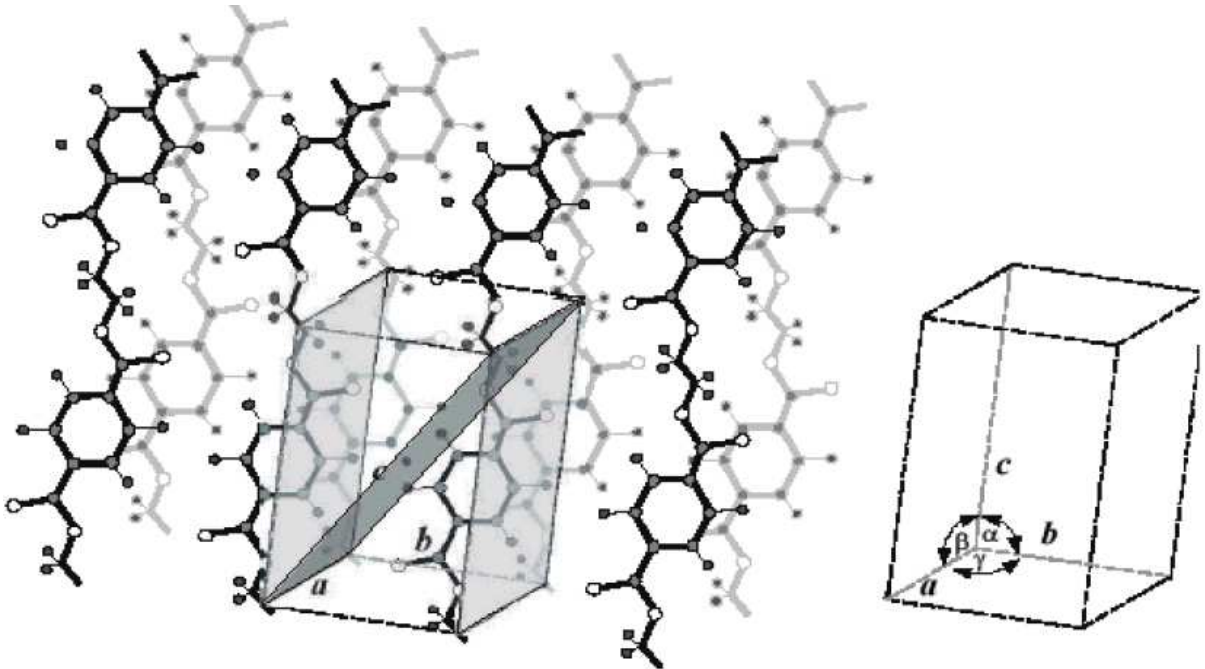


Através do gráfico, torna-se possível observar que os picos de intensidades referentes as doses de 0 kGy, 1 kGy, 5 kGy, 10 kGy, 50 kGy e 100 kGy não seguiram um comportamento linear e o pico mais intenso é referente a dose de 10 kGy.

5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS

Com o auxílio do software X'Pert HighScore Plus Plus[52], foi possível identificar os picos referentes as fases cristalinas presentes no difratograma de cada amostra analisada. Esse software possibilitou obter várias fixas cristalográficas através da fórmula estrutural do Poli(Tereftalato de Etileno). Todas as fichas obtidas foram comparadas com o difratograma das amostras, optou-se em utilizar a ficha cristalográfica com o seguinte código de referência: 00-050-2275 Plus [52]. Com isso, tornou-se possível identificar que a estrutura cristalina da célula unitária do PET é a triclinica mostrada na figura 29. Essa célula unitária possui os seguintes parâmetros cristalográficos: $a = 4,53 \text{ \AA}$, $b = 5,92 \text{ \AA}$, $c = 10,77 \text{ \AA}$, ângulo $\alpha = 99,92^\circ$, ângulo $\beta = 118,62^\circ$, ângulo $\gamma = 111,37^\circ$ e uma densidade de $1,49 \text{ g/cm}^3$.

Figura 29 – Célula unitária triclinica do Poli(Tereftalato de Etileno).



Fonte: Adaptado de DAUBENY [15].

5.5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS TRATADAS TERMICAMENTE

A figura 30 mostra o difratograma para a amostra que não sofreu tratamento térmico juntamente com as amostras tratadas em temperaturas de 200°C , 250°C , 260°C , 265°C . Ao analisar o comportamento dos difratogramas mostrados na figura 30, foi possível observar que as curvas referentes as amostras que sofreram tratamento térmico tiveram um deslocamento dos picos em relação a amostra em temperatura ambiente. Como pode ser visto na figura 31, o pico 1 da amostra em temperatura ambiente referente ao plano cristalino (-112) sofreu um deslocamento para o plano cristalino (100) para as temperaturas de 200°C , 250°C , 260°C , 265°C . Como pode ser visto ainda na figura 30, o pico 2 também

sofreu um deslocamento, porém, as temperaturas utilizadas não foram suficientes para que ocorresse uma mudança de fase. Já em relação ao pico 3, também observou-se um deslocamento dos picos tratados termicamente em relação ao pico em temperatura ambiente. Nesse caso, as temperaturas utilizadas foram suficientes para que ocorresse uma mudança do plano cristalino (110) para o plano (-212). Em relação aos picos 4, 5, 6 no difratograma 30 é nítido que ocorreram pequenos deslocamentos do pico referente a curva em temperatura ambiente com a curva das amostras tratadas termicamente, porém, as temperaturas utilizadas não foram suficientes para que ocorresse de fato uma mudança de fase. Segundo [72] no caso dos picos em que ocorre deslocamento para ângulos maiores, ocorre uma redução na distância entre os planos, o que contribui na redução da fase amorfa presente nas amostras.

Figura 30 – Difratograma das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) tratadas à 200°C, 250°C, 260°C, 265°C e obtidas em temperatura ambiente.

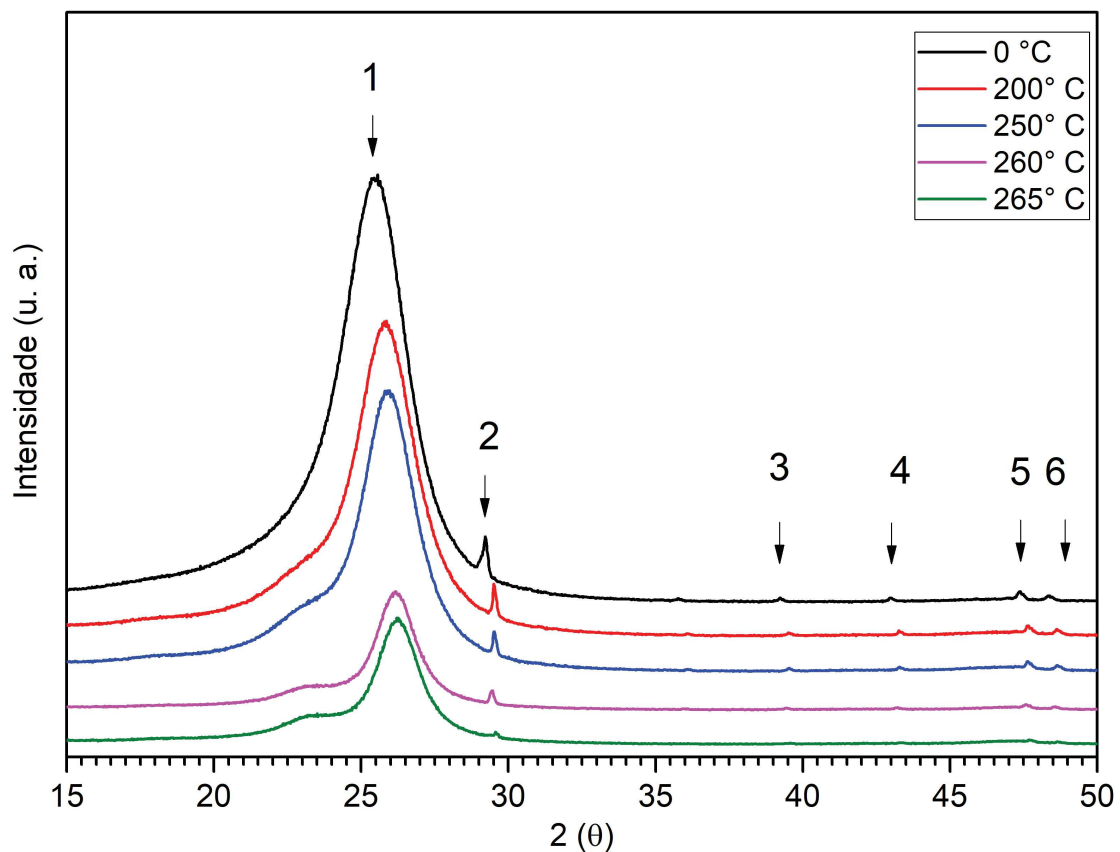


Figura 31 – Planos cristalinos das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) à 200°C, 250°C, 260°C, 265°C e obtidas em temperatura ambiente.

Temp. Pico	0°	200°	250°	260°	265°
1	-112	100	100	100	100
2	0-13	0-13	0-13	0-13	0-13
3	110	-212	-212	-212	-212
4	-105	-105	-105	-105	-105
5	-201	-201	-201	-201	-201
6	1-32	1-32	1-32	1-32	1-32

5.5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X DAS AMOSTRAS IRRADIADAS

Para as amostras irradiadas com dosagens de radiação gama equivalente a 1kGy, 5kGy, 10kGy, 50kGy, 100kGy, foram encontrados picos referentes à fase cristalina da amostra, como pode ser visto na figura 32, sendo esses: Pico 1 referente ao plano cristalino (-112), o pico 2 é referente ao plano (0-13), o pico 3 referente ao plano (110). Também observou-se a presença de um quarto pico referente ao plano cristalino (-105), o quinto pico é referente a presença do plano cristalino (-201) e o sexto pico é referente a presença do plano cristalino (1-32), representados na figura 33. Através do difratograma, presente na figura 32, observou-se que não ocorreram deslocamentos dos picos referentes aos planos cristalinos, apesar da radiação gama ser bastante eficiente em relação a melhora das propriedades do material, as dosagens utilizadas nesse trabalho não foram suficientes para que ocorressem mudanças de fase nas amostras. De acordo com [85] [77] as bandas atribuídas a parte cristalina do Poli(Tereftalato de Etileno) são 1471 cm^{-1} , 850 cm^{-1} , 972 cm^{-1} no caso desse trabalho, as bandas que podem ser relacionadas com as da referência são 1475 cm^{-1} (etileno glicol), 849 cm^{-1} (deformação angular fora do plano causada pelo CH_2) e 1024 cm^{-1} (C-O).

Figura 32 – Difratograma das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) irradiadas com dosagem de 1kGy, 5kGy, 10kGy, 50kGy, 100kGy e obtidas em condições ambiente.

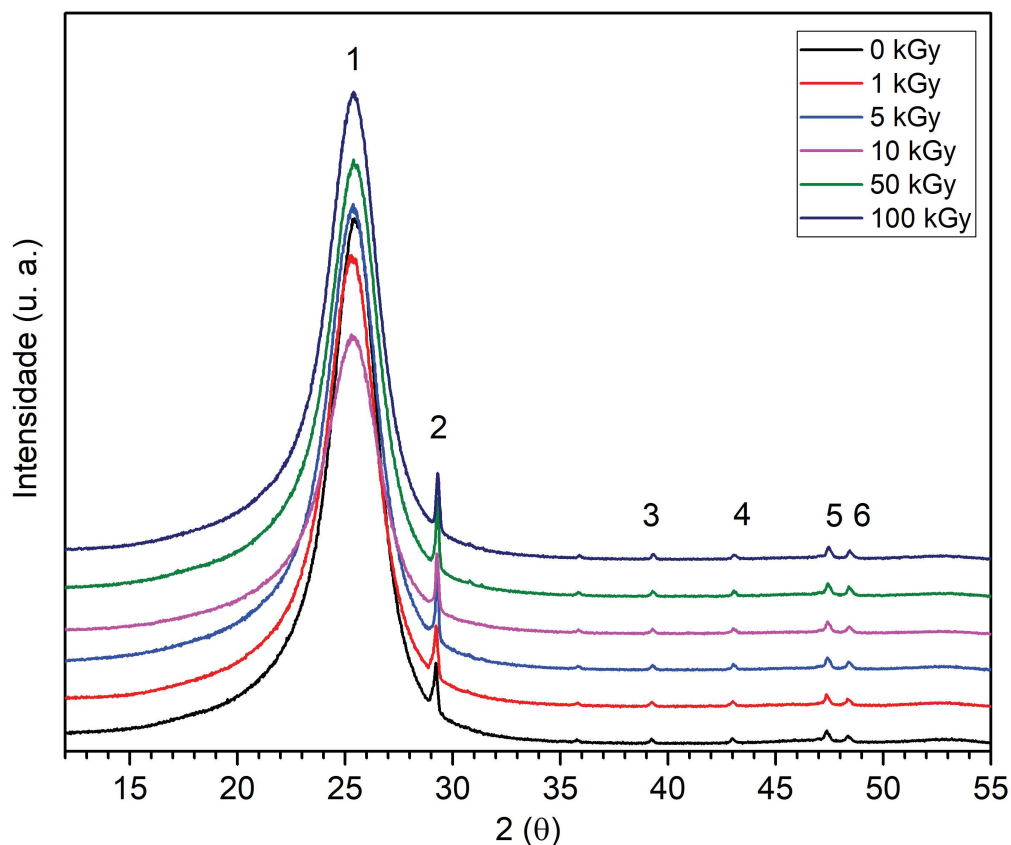


Figura 33 – Planos cristalinos das amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) irradiada com 1kGy, 5kGy, 10kGy, 50kGy, 100kGy e obtidas em condições ambiente.

Dose Pico	0 kGy	1 kGy	5 kGy	10 kGy	50 kGy	100 kGy
1	-112	-112	-112	-112	-112	-112
2	0-13	0-13	0-13	0-13	0-13	0-13
3	110	110	110	110	110	110
4	-105	-105	-105	-105	-105	-105
5	-201	-201	-201	-201	-201	-201
6	1-32	1-32	1-32	1-32	1-32	1-32

5.5.3 SIMULAÇÃO DOS ESPECTROS FT-IR E RAMAN DAS AMOSTRAS DE PET QUE NÃO FORAM TRATADAS

Para melhor caracterizar as amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) utilizou-se de métodos computacionais para obter os espectros FT-IR e Raman. Comparando os espectros experimentais com os simulados, presentes nas figuras 34 e 35, é possível observar que os simulados não seguem fielmente os modos normais experimentais e suas respectivas intensidades, principalmente para o espectro FT-IR simulado. Acredita-se que essa diferença possa ser referente as aproximações feitas ao longo de todo o processo [42]. Apesar disso, torna-se possível observar a presença dos principais modos vibracionais da estrutura de Poli(Tereftalato de Etileno), alguns deles presentes no espectro FT-IR são: 734 cm^{-1} relacionado com a presença de interações do grupo éster e anéis benzênicos[56] e referente ao pico 735 cm^{-1} do espectro FT-IR simulado, o pico 1305 cm^{-1} presente na referência [4] pode ser relacionado a presença do etileno, observa-se o pico 1741 cm^{-1} referente ao estiramento da carbonila[54, 61] que pode ser atribuído ao pico 1834 cm^{-1} do espectro simulado, a banda em 3054 cm^{-1} referente a banda em 3126 cm^{-1} do espectro simulado pode ser relacionado ao estiramento simétrico da ligação C-H [61]. Já as principais bandas que podem ser encontradas tanto no espectro Raman simulado quanto no espectro experimental são: o pico 631 cm^{-1} referente ao pico 633 cm^{-1} presente no espectro simulado relacionado a presença da ligação C-H, a banda 857 cm^{-1} referente ao pico 876 cm^{-1} presente no espectro simulado é relacionada à ligação C-H. O pico em 1290 cm^{-1} correspondente ao pico 1308 cm^{-1} do espectro Raman simulado pode ser atribuída a vibração da ligação CH_2 , a banda 1614 cm^{-1} referente a presença de anel benzênico pode ser relacionada com a banda 1668 cm^{-1} presente no espectro simulado e a banda 1726 cm^{-1} referente as ligações C-O onde a banda referente ao espectro simulado é a 1822 cm^{-1} [32] [63] [86].

Figura 34 – Espectro FT-IR da amostra de PET simulada com a amostra que não foi tratada.

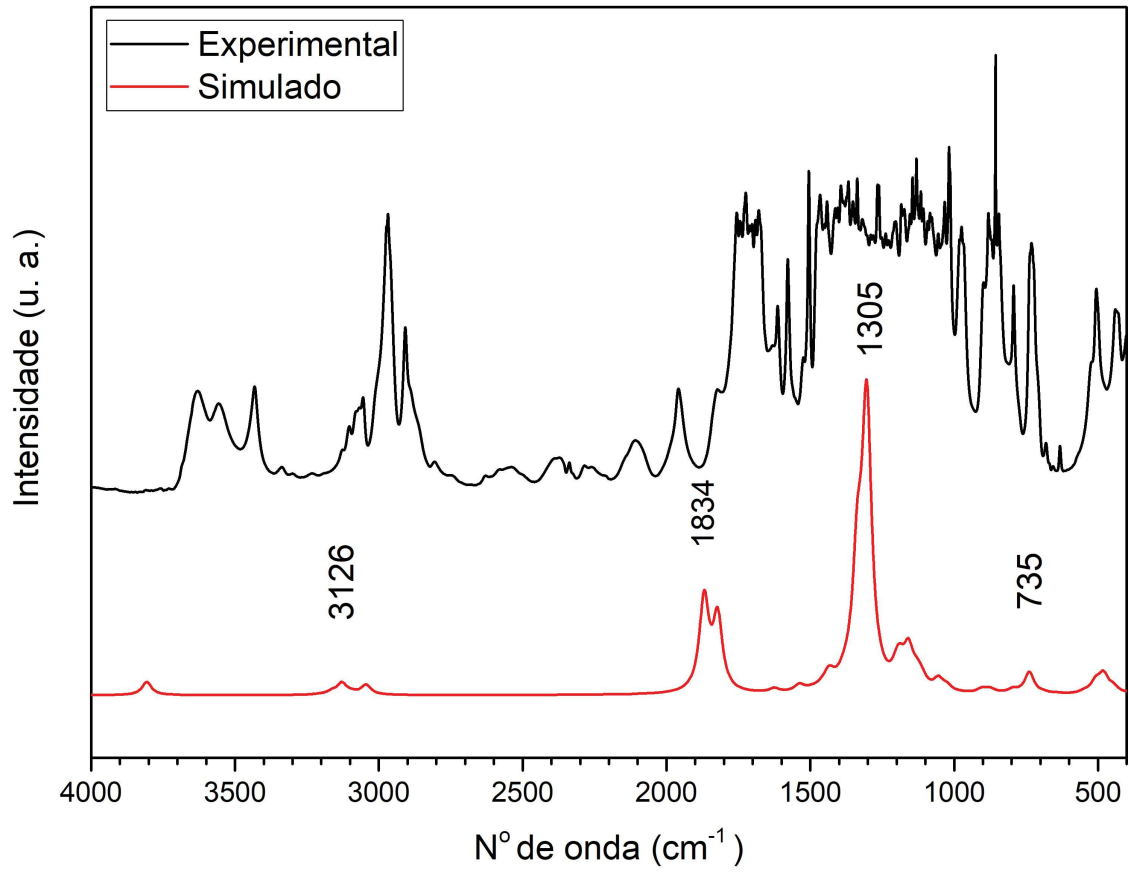
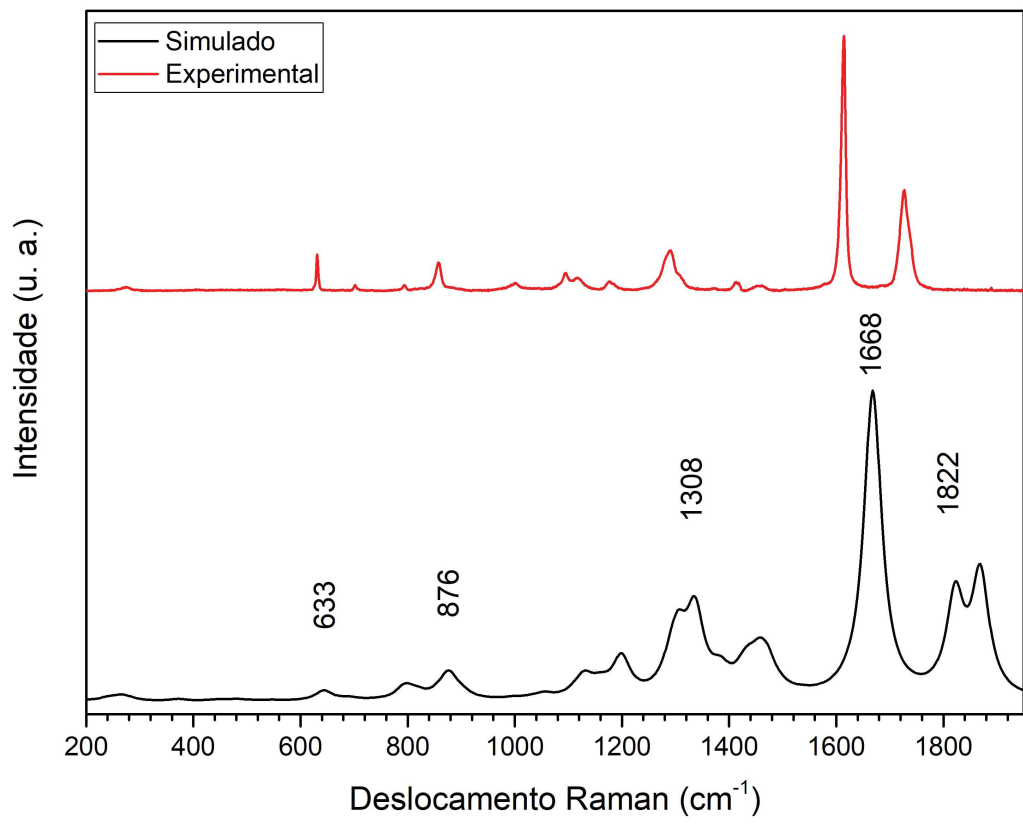


Figura 35 – Espectro Raman da amostra simulada com a amostra que não foi tratada.



6 CONCLUSÕES

Com o auxílio das técnicas espectroscópicas Transformada de Fourier com Infravermelho e Raman, foi possível obter os grupos funcionais e as ligações presentes nas amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) tratadas termicamente e irradiadas. Na técnica FT-IT observou-se pequenas mudanças entre as bandas 1432 cm^{-1} e 900 cm^{-1} , essas mudanças são relacionadas as dosagens de 1 kGy, 50 kGy e 100 kGy, que tiveram um deslocamento para a região de maior intensidade, significando uma perda na força entre as ligações de etilenoglicol. Além disso, percebeu-se que as doses de radiação gama ou o tempo em que as amostras ficaram exposta a essa radiação não foi suficientes para causar mudanças na estrutura do PET, pelo menos até a dosagem de 100 kGy utilizada nesse trabalho. Conforme pode ser visto na referência [53], os efeitos da radiação gama sobre polímeros é influenciada pela dosagem utilizada em um determinado intervalo de tempo e área, a temperatura e se existe oxigênio na amostra. Já no caso das amostras térmicas, acredita-se que devido ao aumento da opacidade das amostras tratadas termicamente, não foi possível obter resultados melhores. Isso porque, o aumento da opacidade reduz a quantidade de feixes que são transmitidos e aumento a quantidade de ruídos.

Através da técnica de Difração de Raio X tornou-se possível confirmar que a estrutura cristalina do PET é Triclínica, obter os planos cristalográficos presentes tanto na estrutura do PET tratado a variadas temperaturas quanto na amostra exposta a variadas dosagens de radiação gama. Na amostra tratada termicamente observou-se o deslocamento dos picos em relação a amostra em condições ambientes, essa mudanças podem ser atribuídas aos planos (-112) e (110) que sofreram mudanças de fase. Além disso, relacionando a técnica de DRX com a FT-IR, pode-se observar que o pico mais intenso (-112) pode ser atribuído as bandas 1475 cm^{-1} , 849 cm^{-1} , 1024 cm^{-1} sucessivamente referentes a presença de (etileno glicol), (deformação angular fora do plano causada pelo CH_2) e (C-O).

Em relação aos espectros teóricos foi possível observar uma excelente aproximação dos resultados experimentais com os resultados teóricos, acredita-se que algumas divergências de ambos são referentes ao fato de que os modos normais dos espectros simulados e suas respectivas intensidades não seguem fielmente os modos normais experimentais. Apesar disso, foi possível identificar a presença de bandas específicas que se encontram tanto no espectro experimental quanto no simulado.

7 TRABALHOS FUTUROS

Almeja-se aumentar as temperaturas de tratamento térmico a qual as amostras de Poli(Tereftalato de Etileno) serão expostas e as dosagens de radiação gama na qual as amostras serão irradiadas. Essas amostras serão analisadas através das técnicas Microscopia de Força Atômica (AFM), (MEV) ambas são ótimas técnicas de caracterização de superfície e serão de grande valia na identificação de mudanças significativas nas amostras de Poli(Tereftalato de Etileno). Após a análise das amostras através das técnicas citadas anteriormente, tem-se a intenção de desenvolver blendas poliméricas do Poli(Tereftalato de Etileno) com outros materiais. As blendas poliméricas possuem basicamente o mesmo princípio das blendas de ligas metálicas, polímeros com propriedades diferentes são unidos com o intuito de obter um polímeros com melhores propriedades.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ADROVIC, Feriz (Ed.). **Gamma Radiation**. London: IntechOpen, 2012.
- [2] ALY, Ayman A. **Heat Treatment of Polymers: A Review**. Int. J. Materials Chemistry and Physics, v.1, n.2, p.132-140, 2015.
- [3] ARFKEN, George; WEBER, Hans Hermann. **Física Matemática: Métodos Matemáticos Para Engenharia e Física**. 6. Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2007.
- [4] BACH, Cristina; DAUCHY, Xavier; ETIENNE, Serge. **Characterization of poly(ethylene terephthalate) used in commercial bottled water**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, IOP Publishing, v. 5, n. 1, p. 012005, 2009
- [5] BAUER, Michael. **Raman spectroscopy of laser induced material alterations**. Tese (Doutorado em Geociências) - Faculdade de Geociências, Universidade Ludwig-Maximilian. Munique, 2010.
- [6] BRANDRUP, Johannes; IMMERGUT, Edmund H.; GRULKE, Eric A. (Ed.). **Polymer Handbook**. New York: Wiley, 1999.
- [7] BRITO, Ana C.; VINHAS, Glória M.; ALMEIDA, Yêda M. B. de ; WELLEN, Renate M. R.; CANEDO, Eduardo L.; RABELLO, Marcelo S.. **Effect of PHB on cold crystallization of PET**. Polímeros, v.22, n.2, p.111-116, 2012.
- [8] BOWER, David I. **An Introduction to Polymer Physics**. New York: Cambridge University Press, 2002
- [9] CALLISTER, William D. **Fundamentos da ciência e engenharia de materiais: uma abordagem integrada**. 7.Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.
- [10] CALIARI, Bruno Chequer; SILVA, Rodrigo Leite. **Análise experimental do comportamento mecânico do PVC rígido sob influência da temperatura no ensaio de tração uniaxial**. Trabalho (Conclusão de Curso) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Federal Fluminense. Rio de Janeiro, 2016.
- [11] CANEVAROLO JR, Sebastião V.. **Ciência dos polímeros**. São Paulo: Artiber, 2002.
- [12] CHOWDHURY, Swaptik; MANIAR, Aastha Tashkant; SUGANYA, Om. **Polyethylene terephthalate (PET) waste as building solution**. Int. J. Chem. Environ. Biol. Sci.(IJCEBS), v. 1, n. 2, p. 308-312, 2013.
- [13] CONCEITO.DE. **Conceito de Plástico**. Disponível em: <<https://conceito.de/plastico>>. Acesso em: Jun. 2018.
- [14] CULLITY, B. D. **Elements of X-ray diffraction Reading**. Mass.: Addison-Wesley, p.84-85, 1956.
- [15] DAUBENY, R. de P.; BUNN, Charles William; BROWN, C. J. **The crystal structure of polyethylene terephthalate**. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, v.226, n.1167, p.531-542, 1954.

- [16] DEUTSCH, Nicolay Massing. **Diferenças entre Isoladores de Porcelana e Poliméricos**. Trabalho (Conclusão de Curso) - Faculdade de Engenharia Elétrica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2016
- [17] ECYCLE. **De onde vêm e o que são os plásticos ?**. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/35/676-de-onde-vem-e-o-que-sao-os-plasticos.html>>. Acesso em: Jun. 2018.
- [18] EISBERG, Robert; RESNICK, Robert. **Quantum Physics of Atoms, Molecules, Solids, Nuclei, and Particles**. 8.Ed. New York: Wiley-VCH, 1994.
- [19] FENELON, Sandro; ALMEIDA, Sidney de Souza. **A histórica visita de Marie Curie ao Instituto do Câncer de Belo Horizonte**. Radiologia Brasileira, v.34, n.4, p.7-8, 2001.
- [20] FERRARO, John R.; NAKAMOTO, Kazuo; BROWN, Chris W.. **Introductory raman spectroscopy**. 2.Ed. London: Academic Press, 2003.
- [21] FIBRENAMICS. **Fibras Bicomponentes**. Disponível em: <<https://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/as-fibras/fibras-bicomponentes/>>. Acesso em: Mar. 2019.
- [22] FONSECA, Lúcia Helena Araújo. **Reciclagem: o primeiro passo para a preservação ambiental**. Rio de Janeiro: Centro
- [23] FONSECA, Talitha Granja; ALMEIDA, Yeda Medeiros Bastos de; VINHAS, Glória Maria. **Reciclagem química do PET pós-consumo: caracterização estrutural do ácido tereftálico e efeito da hidrólise alcalina em baixa temperatura**. Polímeros, v.24, n.5, p.567-571, 2014.
- [24] FORATO, Lucimara Aparecida; BERNARDES FILHO, Rubens; OSIRO, Denise; COLNAGO, Luiz Alberto; BICUDO, Tatiana de Campos. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, 2010.
- [25] FREIRE, Maria Teresa de A.; REYES, Felix G. R.; CASTLE, Laurence. **Estabilidade térmica de embalagens de Poli (Tereftalato de Etileno (PET))**: Determinação de Oligômeros. Polímeros, v.8, n.1, p.46-53, 1998.
- [26] GIACOVAZZO, C.; MONACO, H. L.; VITERBO, D.; SCORDARI, F.; GILLI, G.; ZANOTTI, G.; CATTI, M.. **Fundamentals of Crystallography**. USA: Oxford University Press, 1992.
- [27] GORESLINE, H. E.. **Training manual on food irradiation technology and techniques**. International atomic energy agency: United nations food and agriculture organization. Italy, 1997.
- [28] GORNI, Antonio Augusto. **Introdução aos plásticos**. Revista Plástico Industrial, v.10, n.09, 2003.
- [29] GRAPHENE, Temas. Roteiro do Laboratório de Física Moderna. **Difração de Raio X**. Disponível em: (MYLAR).< <https://sites.ifi.unicamp.br/lfmoderna/conteudos/difracao-de-raio-x/> >. Acesso em Jul. 2019.

- [30] GUADAGNINI ARAUJO, Luciana Maria . **Compatibilização de blendas de polipropileno e poli (tereftalato de etileno) reciclados com SEBS-g-MA**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2016.
- [31] GUANAES, D., BITTENCOURT, E.. **Propelentes sólidos: uma história ligada à evolução dos polímeros**. Revista Militar de Ciência e Tecnologia FORTE, v. 25, n. 1, p. 71, 2008.
- [32] GUNASEKARAN, S.; HEMAMALINI, R.. **Spectroscopic analysis of the structure of repeat unit of polyethylene terephthalate (PET)**. Indian Journal of Pure And Applied Physics, v.42, p.246-250, 2004.
- [33] HANWELL, Marcus D.; CURTIS, Donald E.; LONIE, David C.; VANDERMEERSCH Tim; ZUREK, Eva; HUTCHISON, Geoffrey R.. **textbfAvogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform**. Journal of Cheminformatics, v. 4, n. 1, v. 17, 2012.
- [34] HOLLER, J. F.; SKOOG, D.; NIEMAN, T. **Princípios de análise instrumental**. 2.Ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [35] IPEN. **Polímeros: Processamento e modificação de polímeros por radiação**. Disponível em: <<https://www.ipen.br/portalpor/portal/interna.php?secaoid=737>>. Acesso em: Abr. 2019.
- [36] KARAGIANNIDIS, Panagiotis G.; STERGIOU, Anagnostis C.; KARAYANNIDIS, George P. **Study of crystallinity and thermomechanical analysis of annealed poly (ethylene terephthalate) films**. European Polymer Journal, v.44, n.5, p.1475-1486, 2008.
- [37] KLEIN, Cornelis; DUTROW, Barbara. **Manual de Ciência dos Minerais**. 23.Ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
- [38] KOENIG, Jack L. **Infrared and Raman spectroscopy of polymers**. Ohio: Smithers Rapra Publishing, 2001.
- [39] KRAFFT, Christoph; SALZER, Reiner; SEITZ, Sebastian; ERN, Christina; SCHIEKER, Matthias. **Differentiation of Individual Human Mesenchymal Stem Cells Probed by FTIR Microscopic Imaging**. The Analyst, v. 132, n. 7, p. 647-653, 2007.
- [40] KRYACHKO, Eugene S.; LUDEÑA, Eduardo V. **Energy density functional theory of many-electron systems**. 1. Ed. Boston: KLUWER ACADEMIC, 1990.
- [41] LEITE, Diego de Oliveira; PRADO, Rogério Junqueira. **Espectroscopia no infravermelho: uma apresentação para o Ensino Médio**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, n.2, p.2504, 2012.
- [42] LEPODISE, Lucia Malebogo. **THZ Spectroscopic Studies of Materials Using the FTIR Technique: Experiment and Simulation**. Tese (Doutorado em Filosofia) - Escola de Física, University of Wollongong. Wollongong , 2014.

- [43] MANCINI, Sandro D.; BEZERRA, Maxwell N.; ZANIN, Maria. **Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerante pós-consumo**. *Polímeros*, v.8, n.2, p.68-75, 1998.
- [44] MAYO, Dana W.; MILLER, Foil A. M.; HANNAH, Robert W.. **Course notes on the interpretation of infrared and Raman spectra**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2003.
- [45] MULATI, Ana Claudia Nogueira. **Avaliação físico química de complexos de inclusão de insulina e curcumina em ciclodextrinas: estudo com as espectroscopias Raman, FTIR e Fotoacústica**. Tese (Doutorado em Física) - Faculdade de Física, Universidade Estadual de Maringá. Paraná, 2015.
- [46] NEESE, F. ORCA Version 3.0.2 Release. Max Planck Institute for Chemical Energy Conversion. [S.l.], 2014.
- [47] NIST PHYSICAL MEASUREMENT LABORATORY. Composition of POLYETHYLENE TEREPHTHALATE. Disponível em: (MYLAR). <<https://pml.nist.gov/cgi-bin/Star/compos.pl?matno=222>>. Acesso em Jul. 2019.
- [48] NOVELLI, Marina. **Estudo comparativo de borrachas utilizadas como garantia em carenagens de geradores de energia a diesel**. Trabalho (Conclusão de Curso) - Faculdade de Engenharia de Materiais e Manufatura, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2015.
- [49] OJEDA, Jesús J.; DITTRICH, Maria. **Fourier transform infrared spectroscopy for molecular analysis of microbial cells**. *Methods Mol Biol*, v.881, p.187-211, 2012.
- [50] OKUNO, Emico. **Radiação: efeitos, riscos e benefícios**. 1.Ed. São Paulo: Oficina de Textos, 2018.
- [51] ORIGEM (Pro), (Versão 2016). **Origin Pro**. OriginLab Corporation: Northampton, 2016.
- [52] PANalytical B. V.. (Versão 3.0). **X'Pert HighScore Plus**. Almelo: The Netherlands, 2011.
- [53] PAOLI, Marco Aurelio de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. Ed. São Paulo: Artliber, 2008.
- [54] PAVIA, Donald L.; LAMPMAN, Gary M.; KRIZ, George S.; VYVYAN, James R.. **Introdução à Espectroscopia**. 4.Ed. São Paulo: Cengage Learning, 1979.
- [55] PENTIMALLI, M.; RAGNI, P.; RIGHINI, G.; CAPITANI, D.. **Polymers and paper as packaging materials of irradiated food**. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 57, n. 3-6, p. 385-388, 2000.
- [56] PEREIRA, Ana Paula dos Santos; SILVA, Marcelo Henrique Prado da; LIMA JR, Édio Pereira; PAULA, Andersan dos Santos; TOMMASINI, Flávio James. **Processing and Characterization of PET Composites Reinforced With Geopolymer Concrete Waste**. *Materials Research*, v.20, p.411-420, 2017.

- [57] PERKAMPUS, Heinz-Helmut. **UV-VIS Spectroscopy and its Applications**. Berlin: Springer Verlag, 2013.
- [58] PETRA. **About PET**. Disponível em: <<http://www.petresin.org/aboutpet.asp>>. Acesso em: Jun. 2018.
- [59] PETRENKO, T.; KRYLOVA, O.; NEESE, F.; SOKOLOWSKI, M.. **Optical absorption and emission properties of rubrene: insight from a combined experimental and theoretical study**. New journal of physics, v. 11, n. 1, p. 015001, 2009.
- [60] PIVA, Ana Magda; WIEBECK, Hélio. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artliber, 2004.
- [61] PRASAD, Shiv Govind; DE, Abhijit; DE, Udayan. **Structural and optical investigations of radiation damage in transparent PET polymer films**. International Journal of Spectroscopy, v.2011, 2011.
- [62] RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R.. **Estudo da Cristalização a Frio do Poli(tereftalato de etileno) (PET) para Produção de Embalagens**, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.3, n.2, p.1-9, 2008.
- [63] REBOLLAR, Esther; PÉREZ, Susana; HERNÁNDEZ, Margarita; DOMINGO, Concepción; MARTÍN, Margarita; EZQUERRA, Tiberio A.; GARCIA-RUIZ, Josefa P.; CASTILLEJOA, Marta. **Physicochemical modifications accompanying UV laser induced surface structures on Poly(Ethylene Terephthalate) and their effect on adhesion of mesenchymal cells**. Physical Chemistry Chemical Physics, v.16, n.33, p.17551-17559, 2014.
- [64] RODRIGUES, Ariano De Giovanni; GALZERANI, José Cláudio. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades**. Revista Brasileira de Ensino de Física, v.34, n.4, p.4309, 2012.
- [65] SANTOS, Antonio Claudio dos. **Estudo da reciclagem do poli(tereftalato de etileno) - PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2008.
- [66] SANTOS, Hugo Miguel Martins. **Dureza Vickers do Alumínio AA1050 a elevadas velocidades de deformação**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia Mecânica, Instituto Superior Técnico de Lisboa. Lisboa, 2015.
- [67] SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. E. **Polymer Chemistry: An Introduction**. 6.Ed. New York: CRC Press, 2003.
- [68] SILVA, Cleomar Pereira da. **Computação de Alto Desempenho com Placas Gráficas para Acelerar o Processamento da Teoria do Funcional da Densidade**. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.

- [69] SILVA, Sirlaine Alves. **Efeitos da Radiação no meio Ambiente**. Trabalho (Conclusão de Curso) - Faculdade de Química, Universidade Federal de Brasília. Brasília, 2006.
- [70] SILVA, Luís Filipe Carvalho da. **Crescimento de cristais cintiladores para detecção de radiação gama**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Física) - Faculdade de Física, Universidade de Aveiro. Portugal, 2010.
- [71] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Spectrometric Identification of organic Compounds*, 5. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1991.
- [72] SIRELLI, L., DIAS, M. L., PEREIRA, R. A., PEREZ, C. A. **Comportamento térmico de cristais de Poli(Tereftalato de Etileno)**. *Polímeros* v.14, 7 Congresso Brasileiro de Polímeros, 2004.
- [73] SOARES JR, Aldo Batista. **Produção do Poli(tereftalato de etileno) Modificado com Glicerol e Derivados**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2010.
- [74] SOUZA, Fabiano de Barros; PACHECO, Marcos T.; VILAVERDE, Antônio B.; SILVEIRA, Landulfo; MARCOS, Rodrigo L.; LOPES-MARTINS, Rodrigo Alvaro. **Intramuscular Lactic Acid Assessment through Raman Spectrography: New Perspectives in Sports Medicine**. *Revista Brasileira de Medicina do Esporte*, v.9, n.6, p.388-395, 2003.
- [75] SOUZA, Ana Kely Rufino; LIMA, Dinorah Machado Vaz de; OLIVEIRA, Simone Laila Andrade. **Técnica FTIR e suas aplicações em amostras orgânicas**. *Anais do Encontro de Iniciação Científica (ENIC) da Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul*, n.6, 2014.
- [76] SOUZA, Elderlei de Jesus Pita. **Aplicação da Espectroscopia Raman e Estatística Multivariada no Estudo Quantitativo de Moléculas de Interesse Biotecnológico**. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Faculdade de Ciências da Saúde, Universidade Federal da Bahia. Salvador, 2017.
- [77] STECKENREITER, T., BALANZAT, E., FUESS, H., Trautmann, C.. **Pyrolytic effects induced by energetic ions in polymers**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v.151, n.(1-4), p.161-168, 1999.
- [78] SOVOVÁ, Kristýna; FERUS, Martin; MATULKOVÁ, Irena; SPANEL, Patrik; DRYAHINA, Kseniya; DVORAK, Otto; CIVIS, Svatopluk. **A study of thermal decomposition and combustion products of disposable polyethylene terephthalate (PET) plastic using high resolution fourier transform infrared spectroscopy, selected ion flow tube mass spectrometry and gas chromatography mass spectrometry**. *Molecular Physics*, v.106, n.9-10, p.1205-1214, 2008.
- [79] TELLE, Helmut H.; UREÑA, Ángel González; DONOVAN, Robert J.. **Laser Chemistry: Spectroscopy, Dynamics and Applications**. 1. Ed. Londres: Copyright, 20017.

- [80] UNICAMP. **Princípios Básicos da Espectroscopia**. Disponível em: <<http://www.ige.unicamp.br/espectrobaxita/espectroscopia.html>>. Acesso em: Jun. 2018. Universitário Barra Mansa, 2013. Disponível em: <<http://semanaacademica.org.br/system/files/artigos/reciclagem.pdf>>. Acesso em: Jun. 2018.
- [81] UNSCEAR. **Sources and Effects of Ionizing Radiation**. Disponível em: <<http://www.unscear.org/unscear/publications.html>>. Acesso em: Jul. 2019.
- [82] VICHESSEI, Raquel B.; RUVOLLO FILHO, Adhemar C. **Estudo do Efeito do Envelhecimento sob Radiação UV no Transporte de Água em Filmes de PET Reciclados de Bebidas Carbonatadas**. *Polímeros*, v.18, n.4, 2008.
- [83] WELLEN, Renate Maria Ramos; RABELLO, Marcelo Silveira; ARAUJO JR, Inaldo Cesar; FECHINE, Guilhermino José Macedo; CANEDO, Eduardo Luis. **Melting and crystallization of poly (3-hydroxybutyrate)**: effect of heating/cooling rates on phase transformation. *Polímeros*, v.25, n.3, p.296-304, 2015.
- [84] WIKIPÉDIA. **Microdureza Vickers**. Disponível em: <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Dureza+Vickers>>. Acesso em: Mai. 2019.
- [85] ZHU, Z., LIU, C., SUN, Y., LIU, J., TANG, Y., JIN, Y., DU, J.. **Modification of polyethylene terephthalate under high-energy heavy ion irradiation**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v.191, n.(1-4), p.723-727, 2002.
- [86] ZHU, Changjun; TONG, Na; SONG, Lixin; ZHANG, Guoqing. **Investigation of Raman spectra of polyethylene terephthalate**. *SPIE Proceedings v.9656, International Symposium on Photonics and Optoelectronics*, 96560E, 2015.