Efeito do alinhamento das cadeias macromoleculares sobre as propriedades mecânicas do PET reciclado

Rafael Santos Rodrigues[1], Marcelo Augusto Xavier de Oliveira [2], Edson Roberto da Silva[3], Fabíola Medeiros da Costa[4], Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha[4], Warley Augusto Pereira[5]

[1] Graduando do curso de Engenharia Mecânica da Universidade de Rio Verde. Aluno de Iniciação Científica – PIBIC.
[2] Graduando do curso de Engenharia Mecânica da Universidade de Rio Verde. Aluno de Iniciação Científica – PIBIC.
[3] Prof. Me. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.
[4] Profa. Dra. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.
[5]Orientador - Doutor, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde, warley@unirv.edu.br

.

Reitor:
Prof. Dr. Alberto Barella Netto

Pró-Reitor de Pesquisa e Inovação:
Prof. Dr. Carlos César E. de Menezes

Editor Geral:
Prof. Dra. Andrea Sayuri Silveira Dias Terada

Editores de Seção:
Profa. Dra. Ana Paula Fontana
Prof. Dr. Hidelberto Matos Silva
Prof. Dr. Fábio Henrique Baia
Pra. Dra. Muriel Amaral Jacob
Prof. Dr. Matheus de Freitas Souza
Prof. Dr. Warley Augusto Pereira

Fomento:
Programa PIBIC/PIVIC UniRV/CNPq 2023-2024

Resumo: O reaproveitamento das embalagens plásticas vem causando graves problemas para o meio ambiente, e um reaproveitamento dessas embalagens, além de beneficiar o meio ambiente, pode gerar uma fonte de recursos para a fabricação de novos objetos. O alinhamento das cadeias macromoleculares de polímeros semicristalinos (estiramento) pode melhorar suas propriedades de resistência. Assim, o objetivo desta pesquisa foi verificar a influência do grau de estiramento (%) e da taxa de deformação (mm/min) sobre a densidade e as propriedades de tração do polietileno tereftalato (PET). Para isso foi realizado um planejamento fatorial com dois fatores em dois níveis e quatro réplicas para o estudo da densidade e cinco réplicas para o estudo das propriedades mecânicas de tração. Foram medidas as densidades e realizados ensaios de tração antes e após o estiramento dos corpos de prova. O estiramento foi realizado por deformação plástica controlada no próprio equipamento de ensaio de tração. Os resultados mostraram que, embora não tenha havido um efeito significativo dos fatores estudados sobre a densidade, verificou-se uma tendência de elevação das densidades médias após o estiramento das amostras, comprovando que a orientação molecular causada por estiramento afeta a cristalização do PET. Nos ensaios de tração, verificou-se que a taxa de deformação só afetou o módulo de elasticidade, enquanto que a taxa de estiramento afetou significativamente o limite de resistência à tração, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade, porém estas influências foram todas negativas, ou seja, os valores destas propriedades reduziram em comparação com as amostras não estiradas.

Palavras-Chave: Estiramento. Deformação plástica. Reciclagem. Ensaio de tração. Polietileno tereftalato.

Effect of macromolecular chain alignment on the mechanical properties of recycled PET

Abstract: *The reuse of plastic packaging has been causing serious problems for the environment, and reusing this packaging, in addition to benefiting the environment, can generate a source of resources for the manufacture of new objects. Alignment of the macromolecular chains of semicrystalline polymers (stretching) can improve their strength properties. Thus, the objective of this research was to verify the influence of the degree of stretching (%) and the deformation rate (mm/min) on the density and tensile properties of polyethylene terephthalate (PET). For this purpose, a factorial design was carried out with two factors at two levels and four replicates for the study of density and five replicates for the study of mechanical tensile properties. Densities were measured and tensile tests were performed before and after stretching the specimens. The stretching was carried out by controlled plastic deformation in the tensile test equipment itself. The results showed that, although there was no significant effect of the factors studied on density, there was a tendency for the average densities to increase after stretching the samples, proving that the molecular orientation caused by stretching affects the crystallization of PET. In the tensile tests, it was found that the deformation rate only affected the modulus of elasticity, while the stretching rate significantly affected the tensile strength limit, the yield stress and the modulus of elasticity, however these influences were all negative, that is, the values of these properties reduced in comparison with the unstretched samples.*

Keywords: *Stretching. Plastic deformation. Recycling. Tensile test. Polyethylene terephthalate.*

Introdução

Nos dias atuais, os polímeros plásticos são parte integrante da vida moderna e têm sido amplamente utilizados devido ao seu baixo custo de produção, ductilidade, moldagem em diferentes tamanhos e algumas outras propriedades únicas. Suas aplicações incluem embalagens, agricultura, eletrônicos e construção. Presumivelmente, a principal razão para a crise dos resíduos plásticos é seu ciclo de vida muito longo, o que torna necessário reciclá-los ou reutilizá-los (Sadeghi et al., 2021).

Espera-se que até 2025 a produção anual de lixo sólido no planeta fique em torno de 2,2 bilhões de toneladas, praticamente dobrando o valor produzido em 2010 de 1,3 bilhões de toneladas, sendo um dos motivos a grande utilização de polímeros. Existe uma grande preocupação com a destinação desse lixo gerado. O Brasil, por exemplo, até 2016 reciclava apenas 13% dos resíduos sólidos gerados, bem abaixo da União Européia (UE), que no mesmo período, reciclava 35%, gerando uma economia de aproximadamente 1% do PIB do bloco, o que corresponde a uma receita de 145 bilhões de euros por ano. No caso dos plásticos sintéticos, o problema é ainda maior, visto que levam anos para sua degradação total, causando um grande problema ao meio-ambiente e para a saúde dos serem vivos. Atualmente, o principal destino desse material é o descarte em aterros sanitários e incineradores, gerando substâncias prejudiciais ao meio-ambiente, como alguns hidrocarbonetos tóxicos e gás carbônico (Pêsssoa, 2018). A reciclagem de plásticos não degradáveis reduz significativamente os danos ambientais desses resíduos, reduzindo o acúmulo no meio ambiente e reduzindo a necessidade de mineração de petróleo (Sadeghi et al., 2021).

O poli(tereftalato de etileno) (PET) foi desenvolvido por Whinfield e Dickson em 1946. Este polímero termoplástico, devido à presença de anéis aromáticos na cadeia principal, apresenta altas temperaturas de fusão (~265 °C) e estabilidade hidrolítica. O PET é um dos termoplásticos mais produzidos no mundo, sendo que suas principais aplicações: fibras têxteis (67%), embalagens processadas por injeção-sopro (24%), filmes biorientados (5%) e polímeros de engenharia (4%). A grande utilização do PET se deve às suas propriedades mecânicas, térmicas e o baixo custo de produção (Romão; Spinacé; de Paoli, 2009).

O estabelecimento dos efeitos causados pelos processos de fabricação sobre as propriedades dos polímeros é um campo de interesse no estudo destes materiais. Dentre os principais efeitos analisados estão a orientação molecular causada por deformação e a relação entre a orientação molecular, a estrutura morfológica e as propriedades físicas, sendo a orientação molecular um fenômeno particular dos polímeros. A orientação molecular altera algumas propriedades dos polímeros como térmicas, mecânicas, ópticas, de barreira, além modificar a resistência a produtos químicos e à radiação ultravioleta (Barros; Branciforti, 2018).

De acordo com Medeiros e Wiebeck (2013), devido à baixa resistência à ruptura dos polímeros, quando comprados aos metais, o uso de técnicas que melhore suas propriedades mecânicas é de grande interesse. Dentre estas técnicas, podem ser usados mecanismos como o ajuste de parâmetros dos equipamentos usados em seu processamento, além do uso de reforços com fibras e partículas, uso de resinas com peso molecular maior, orientação molecular entre outros.

Quanto à orientação molecular, devido ao alinhamento das cadeias de um polímero na direção de uma carga aplicada, a cristalização induzida por estiramento produz anisotropia no material, fazendo com que as ligações covalentes, na direção da carga, aumentem radicalmente. As cadeias do polímero inicialmente emaranhadas antes da aplicação da carga vão se endireitando e se alinhando na direção do carregamento durante a aplicação da carga (Sales et al., 2017).

Verifica-se nestas pesquisas, que o estiramento pós-processamento afeta diretamente no comportamento físico e mecânico dos polímeros, sendo que nos termoplásticos semicristalinos, a orientação molecular causada por estiramento atua diretamente no processo de cristalização, afetando, consequentemente, sua densidade, além de sua resistência mecânica.

Assim, o objetivo desta pesquisa foi determinar os graus de estiramento, além das taxas de deformação mais adequadas para que se possa verificar o efeito do estiramento sobre a resistência à tração em PET reciclado de garrafas a fim de que se possa melhorar suas propriedades mecânicas (resistência à tração; módulo elástico e alongamento) para uso em peças.

Material e Métodos

Nesta pesquisa foi utilizado o PET reciclado de garrafas plásticas transparentes de refrigerante (Coca Cola®, 2,5 L) para evitar a influência de corantes. Os corpos de prova para testar a resistência das resinas foram feitos a partir de cortes com tesoura e seguiram as dimensões para corpos de prova para ensaios de tração de acordo com a norma ASTM D638-14, modelo Tipo I para corpos de prova com espessura menor que 7,0 mm (Figura 1). Neste caso, as espessuras foram as das garrafas utilizadas, sendo que todas possuíam 0,2 mm de espessura.

Figura 1 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração em polímeros (medidas em mm)
Fonte: ASTM D638-14 (2014)

Para a realização dos estiramentos e dos ensaios de tração dos corpos de prova, foi utilizada a máquina universal de ensaios modelo BME-20KN da marca Oswaldo Filizola com software DynaView para controle das funções e obtenção das propriedades mecânicas. As deformações são determinadas pelo giro do motor de passo da máquina de ensaio e de seu software de controle.

Antes de serem realizados os ensaios de tração, foi medida a densidade das amostras de PET antes e após os estiramentos, para que fosse possível verificar uma possível variação do grau de cristalinidade com os estiramentos, visto que normalmente este mecanismo provoca uma elevação e compactação da estrutura cristalina dos termoplásticos semicristalinos, elevando suas densidades.

Foi utilizado o método de Arquimedes para a determinação da densidade das amostras. Para isto foi usada uma proveta com graduação de 200 mL para a medida do volume de água deslocada e uma balança eletrônica com precisão de 0,01 g. As amostras foram pesadas e depois colocadas dentro da proveta com água. O deslocamento da água dentro da proveta foi medido por uma pipeta com graduação de 0,5 mL e foi feito o cálculo das densidades, sendo esta em g/mL (ou g/cm^3).

Para a determinação da influência do mecanismo de estiramento sobre a densidade e sobre as propriedades de tração, foi feito um planejamento fatorial com dois fatores (grau de estiramento (%) e taxa de deformação (mm/min)), com três níveis do grau de estiramento (7%, 10% e 13%) e dois níveis da taxa de deformação (5 mm/min e 15 mm/min), com 5 réplicas para cada combinação de

parâmetros, totalizando 30 corpos de prova. As propriedades mecânicas analisadas foram o limite de resistência à tração, a tensão de escoamento, o módulo elástico e a deformação até a ruptura. Além disso, foram realizados ensaios de tração em amostras não estiradas (5 réplicas) que foram usadas como controle.

Depois de prontos, os corpos de prova foram estirados nos níveis citados no parágrafo anterior. Os níveis de deformação escolhidos foram baseados na análise dos gráficos obtidos nos ensaios das amostras de controle. Como o estiramento é uma deformação plástica, a partir dos ensaios nas amostras de controle, foram determinados valores médios de limite de escoamento e de limite de resistência à tração, junto com os níveis médios de deformação nestes pontos. Assim, os três níveis de estiramento foram obtidos por valores dentro desta faixa de valores de deformação. Ajustes similares foram feitos para selecionar os parâmetros de ensaio para os dois níveis de taxa de deformação. Estes níveis de taxa de deformação foram obtidos a partir da velocidade de ensaio de tração, ajustada no software que controla a máquina de ensaio. Assim, estes valores foram escolhidos para que se conseguisse uma baixa velocidade de ensaio, que configurasse carga constante, e uma alta velocidade de ensaio, que configurasse carga dinâmica.

A seguir, os corpos de prova foram submetidos aos ensaios de tração, onde foram determinados os valores de resistência à tração, o módulo elástico, o limite de escoamento e a deformação até a ruptura. Os gráficos dos ensaios também foram verificados para se observar o comportamento das curvas tensão x deformação, a fim de que fosse possível identificar qualquer alteração no comportamento destas após os processos de estiramento (rigidez, plasticidade etc.).

Após os resultados obtidos nas medidas das densidades e nos ensaios de tração, foi feita a análise estatística (ANOVA), para determinação da influência do estiramento sobre o grau de cristalinidade e, consequentemente, sobre a densidade e as propriedades mecânicas de tração.

Resultados e Discussão

Na primeira etapa, foram medidas as densidades das amostras de PET antes e após o estiramento. A Tabela 1 apresenta o valor médio e o desvio-padrão (DP) das densidades obtidas a partir de quatro amostras para cada condição.

Tabela 1 – Densidade do PET antes e após os estiramentos

Amostra	Sem estiramento	E_7D_5	E_7D_{15}	$E_{10}D_5$	$E_{10}D_{15}$	$E_{13}D_5$	$E_{13}D_{15}$
Média (g/cm^3)	1,29	1,30	1,41	1,41	1,33	1,35	1,34
DP (g/cm^3)	0,08	0,09	0,14	0,08	0,08	0,04	0,03

Fonte: autoria própria

Na Tabela 1, E corresponde aos níveis de estiramento (7%, 10% e 13%), enquanto que D corresponde aos níveis da taxa de deformação (5 mm/min e 15 mm/min).

Da Tabela 1, observa-se que existe uma tendência de elevação das densidades médias após o estiramento das amostras, entretanto, a ANOVA detectou que nenhum dos fatores possui influência significativa (α = 5%) sobre a densidade do PET e também não houve interação entre os fatores.

Esta tendência de elevação da densidade comprova que a orientação molecular causada por estiramento afeta a cristalização do PET, elevando sua densidade. É possível que, com maiores níveis de estiramento e maiores taxas de deformação, poderia haver um aumento mais significativo da densidade, mas para verificar isso, novos testes devem ser realizados.

Na etapa seguinte foram realizados os ensaios de tração para a determinação das propriedades mecânicas. A Tabela 2 apresenta os resultados dos ensaios de tração, sendo apresentado o valor médio e o desvio padrão do limite de resistência à tração (σ_r), do limite de escoamento (σ_e), do módulo de elasticidade (E) e do alongamento até a ruptura (A) para cada condição de ensaio.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração

Amostra		σ_r (MPa)	σ_e (MPa)	E(GPa)	A (%)
Sem tratamento	Média	175,59	118,42	1,67	29,29
	DP	20,75	27,56	0,28	9,68
E_7D_5	Média	188,13	115,99	1,63	40,26
	DP	14,26	12,21	0,36	10,49
E_7D_{15}	Média	170,92	121,20	1,51	31,85
	DP	19,22	22,65	0,19	8,10
$E_{10}D_5$	Média	170,69	101,08	1,77	35,72
	DP	16,16	11,03	0,14	14,13
$E_{10}D_{15}$	Média	167,34	120,95	1,37	33,59
	DP	12,36	10,71	0,21	6,26
$E_{13}D_5$	Média	144,34	80,59	1,27	31,98
	DP	15,22	15,05	0,16	15,44
$E_{13}D_{15}$	Média	141,03	85,23	1,15	27,49
	DP	20,56	16,50	0,29	7,83

Fonte: autoria própria

A ANOVA mostrou que apenas a taxa de estiramento apresentou influência significativa (α = 5%) sobre a resistência à tração e o limite de escoamento, o que também pode ser observado na superfície de resposta da Figura 1, onde é possível observar que praticamente só há uma variação (negativa) do limite de resistência à tração em função da porcentagem de estiramento. Este comportamento é semelhante ao que ocorre na influência dos parâmetros sobre o limite de escoamento. A ANOVA ainda mostrou que tanto o estiramento quanto a taxa de deformação influenciaram no módulo de elasticidade, sendo que esta influência também foi negativa. Com relação ao alongamento até a ruptura, a ANOVA mostrou que não houve influência significativa de nenhum fator. Porém, analisando-se a Tabela 2, é possível observar que o estiramento tem a tendência de aumentar o alongamento até a ruptura do PET.

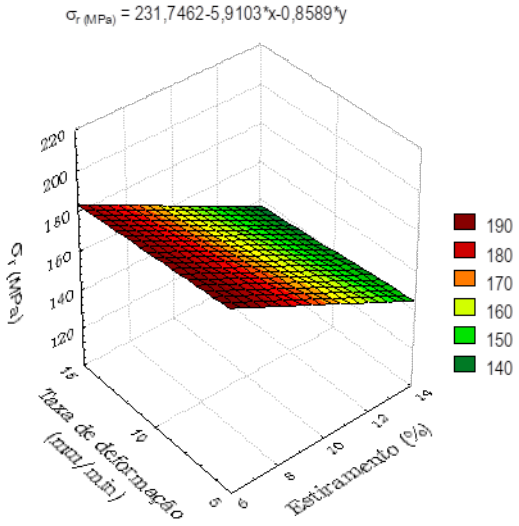

Figura 1 – Superfície de resposta: estiramento (%) x taxa de deformação (mm/min) x limite de resistência à tração (Mpa)
Fonte: autoria própria

De acordo com Callister e Rethwisch (2024), tanto a resistência quanto a rigidez dos polímeros semicristalinos podem ser melhoradas quando deformados de forma permanente sob tração. Entretanto, isso não foi observado nesta pesquisa, sendo que na maioria das condições testadas, o estiramento piorou as propriedades mecânicas, com exceção do alongamento que teve um melhora

após o estiramento. É possível que as faixas de estiramento analisadas ainda não sejam suficientes para causar uma melhoria significativa nas propriedades mecânicas do PET.

Conclusão

Verificou-se que o nem estiramento nem a da taxa de deformação afetou significativamente a densidade do PET, embora tenha sido possível observar uma tendência de elevação da densidade quando se elevou os níveis dos parâmetros analisados. Esta tendência pode indicar que as cadeias da estrutura cristalina do PET poderiam se tornar mais densamente compactadas, mas para comprovar esta hipótese, novos testes devem ser realizados.

Quando se analisou as propriedades mecânicas de tração, observou-se que a taxa de deformação não afetou significativamente a resistência à tração, o limite de escoamento e o alongamento, mas afetou o módulo de elasticidade. O estiramento só não afetou significativamente o alongamento. Com exceção do alongamento, a influência dos fatores sobre as propriedades de tração foi negativa, visto que houve uma redução dos valores de limite de resistência à tração (em média de 6,75%), limite de escoamento (em média de 12,03%) e módulo de elasticidade (em média de 13,17%) em comparação com as amostras sem estiramento.

Agradecimentos

À Universidade de Rio Verde e ao Programa de Iniciação Científica.

Referências Bibliográficas

ASTM D638-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics, West Conshohocken, PA, United States, ASTM International, 2014.

BARROS, R. M.; BRANCIFORTI, M. C. Correlação entre orientação molecular, cristalinidade e permeabilidade de filmes biaxialmente orientados de polietileno linear de baixa densidade. Revista Matéria, v. 23, n. 1, 2018.

CALLISTER, W. D. Jr.; RETHWISC, D. G. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Rio de Janeiro: LTC, 2024.

MEDEIROS, F. A.; WIEBECK H. - PVC orientado – Avaliação de processo de orientação e das propriedades mecânicas em função da razão de estiramento. Polímeros, vol. 23, n. 5, p. 636-643, 2013.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M. a. S.; DE PAOLI, M. A. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

SADEGHI, B; MARFAVI, Y; ALIAKBARI, R. et al. Recent Studies on Recycled PET Fibers: Production and Applications: a Review. Materials Circular Economy. Jan, 2021.

SALES, D. H. O.; TSURUKAWA, F. K.; SILVA, J. B. .P. et al. Estudo da cristalinidade induzida por deformação plástica no Policarbonato. Revista Militar de Ciência e Tecnologia, Vol. 34, Nº 3, 2017.