



**UniRV**  
Universidade de Rio Verde

**UNIVERSIDADE DE RIO VERDE - UniRV**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO**

**XVIII CICURV - Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde**



**XVIII CICURV**  
Congresso de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde

## **Efeito do grau de cristalinidade induzida por tratamento térmico de recozimento sobre as propriedades mecânicas do PET reciclado**

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

<sup>1</sup> Graduando do curso de Engenharia Mecânica da Universidade de Rio Verde. Aluno de Iniciação Científica – PIBIC.

<sup>2</sup> Graduando do curso de Engenharia Mecânica da Universidade de Rio Verde. Aluno de Iniciação Científica – PIBIC.

<sup>3</sup> Prof. Me. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

<sup>4</sup> Profa. Dra. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

<sup>5</sup> Orientador - Doutor, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde, [warley@unirv.edu.br](mailto: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

Profa. Dra. Muriel Amaral Jacob

Prof. Dr. Matheus de Freitas Souza

Prof. Dr. Warley Augusto Pereira

### **Fomento:**

Programa PIBIC/PIVIC UniRV/CNPq 2023-2024

**Resumo:** A reciclagem dos polímeros, além de reduzir o impacto ambiental, pode gerar uma nova fonte de recursos para a construção de objetos com características mecânicas melhoradas. O tratamento térmico em termoplásticos pode induzir cristalinidade, aumentando tanto a rigidez quanto sua resistência mecânica. O objetivo desta pesquisa é estudar a influência do tempo e da temperatura de recozimento sobre o grau de cristalinidade do Polietileno Tereftalato (PET) reciclado de garrafas e sua relação com a densidade e a resistência à tração das amostras. Para isso, foi realizado um planejamento fatorial com dois fatores em dois níveis de cada fator (temperatura: 150 °C e 250 °C; tempo: 15 min e 30 min) e cinco réplicas para cada combinação de fatores, seguindo-se pela análise de variância (ANOVA). Os corpos de prova normalizados foram obtidos a partir de garrafas de PET reciclado. As medidas de densidade foram realizadas pelo método de Arquimedes. Foram realizados ensaios de tração antes e após os tratamentos térmicos. Quanto à densidade, a ANOVA mostrou que apenas o tempo de recozimento influenciou a densidade do PET, elevando seu valor em tempos maiores. Da ANOVA, observou-se que tanto o tempo quanto a temperatura de recozimento influenciaram positivamente na resistência à tração, no limite de escoamento e no módulo de elasticidade, enquanto que apenas o tempo de recozimento afetou significativamente ( $\alpha = 5\%$ ) o alongamento até a ruptura. Conclui-se que o recozimento realmente afetou a cristalinidade do PET, sendo que tempos e temperaturas maiores melhoraram suas propriedades mecânicas e tempos maiores elevaram sua densidade.

**Palavras-Chave:** Densidade. Reciclagem. Ensaio de tração. Polietileno tereftalato.

***Effect of the degree of crystallinity induced by annealing heat treatment on the mechanical properties of recycled PET***

**Abstract:** Recycling polymers, in addition to reducing environmental impact, can generate a new source of resources for the construction of objects with improved mechanical characteristics. Heat treatment of thermoplastics can induce crystallinity, increasing both their rigidity and mechanical strength. The objective of this research is to study the influence of annealing time and temperature on the degree of crystallinity of recycled PET bottles and its relationship with the density and tensile strength of the samples. For this purpose, a factorial design was performed with two factors at two levels of each factor (temperature: 150 °C and 250 °C; time: 15 min and 30 min) and five replicates for each combination of factors, followed by analysis of variance (ANOVA). The standardized test specimens were obtained from recycled PET bottles. Density measurements were performed using the Archimedes method. Tensile tests were performed before and after heat treatments. Regarding density, ANOVA showed that only the annealing time influenced the density of PET, increasing its value at longer times. From ANOVA, it was observed that both annealing time and temperature positively influenced the tensile strength, yield strength and elastic modulus, while only the annealing time significantly affected ( $\alpha = 5\%$ ) the elongation to break. It is concluded that annealing really affected the crystallinity of PET, with longer times and temperatures improving its mechanical properties and longer times increasing its density.

**Keywords:** Density. Recycling. Tensile test. Polyethylene terephthalate.

**Introdução**

Devido às características dos polímeros termoplásticos tais como resistência à corrosão, baixos custo e densidade, boas propriedades mecânicas, facilidade de moldagem, transparência, impermeabilidade etc., os termoplásticos são atualmente os mais utilizados na produção de produtos plásticos para uso geral, principalmente na produção de embalagens e peças, principalmente nas indústrias automobilística e aeronáutica, por vários processos de fabricação (Grigore, 2017).

A produção de polímeros em 2018 foi estimada em cerca de 359 milhões de toneladas, e prevê-se que nos próximos 30 anos a produção desses materiais triplique. Estima-se que o PET represente 18% da produção mundial e 7,4% da produção europeia de plásticos. Uma pequena quantidade dos resíduos de PET é reciclada, e o restante fica sem reciclagem, independentemente de seus efeitos destrutivos. Cerca de 1 milhão de garrafas plásticas são desperdiçadas a cada minuto e estima-se que dobrem nos próximos 20 anos, sendo muitas dessas garrafas de PET. À medida que fica claro o alto nível de preocupação com os resíduos de PET, é necessário aplicar leis e mecanismos globais para reduzir a poluição desses plásticos (Sadeghi et al., 2021). Esses problemas gerados pelo descarte de materiais plásticos podem ser evitados pela reciclagem e pela reutilização.

O PET virgem é considerado um dos polímeros de engenharia mais importantes nas últimas duas décadas devido ao rápido crescimento de seu uso. É considerado um excelente material para diversas aplicações, sendo amplamente utilizado na fabricação de recipientes para líquidos. Possui excelente resistência à tração e ao impacto, resistência química, transparência, facilidade de processamento, capacidade de ser colorido e razoável estabilidade térmica (Awaja; Pavel, 2005).

Considera-se que a cadeia PET deve ser rígida acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), ao contrário de muitos outros polímeros. A baixa flexibilidade da cadeia PET é resultado da natureza do grupo etileno curto e da presença do grupo p-fenileno. Essa inflexibilidade da cadeia afeta significativamente as propriedades relacionadas à estrutura do PET, como transições térmicas (Awaja; Pavel, 2005).

Segundo Sichina (1999) apud Costa et al. (2003), para os polímeros e os compósitos de matriz polimérica, é de suma importância a possibilidade de se prever os efeitos de tempo e temperatura sobre suas propriedades mecânicas.

De acordo com Aly (2015), o tratamento térmico de polímeros é considerado um dos métodos de modificação mais eficazes para ampliar suas aplicações. O tratamento térmico em polímeros termoplásticos pode provocar uma elevação de suas propriedades mecânicas (resistência à tração e

módulo elástico, por exemplo), além de melhorar sua resistência ao desgaste. Isto ocorre, porque quando um polímero semicristalino é exposto ao calor, há um aumento da fase cristalina em sua estrutura, provocando uma elevação da parte elástica da viscoelasticidade, aumentando a resistência à tração e a condutividade térmica.

Segundo Mark (2004), o volume específico de um polímero semicristalino é uma das propriedades mais sensíveis à cristalinidade, pois as cadeias da fase cristalina são mais empacotadas e, portanto, formam uma fase mais densa. Essa alteração na densidade provocada pelo tratamento térmico pode ser usada como parâmetro para verificar a influência do calor sobre a cristalinidade do polímero termoplástico.

Andrade (2013) afirma que a temperatura que favorece a formação de núcleos cristalinos estáveis em um plástico semicristalino, fica em uma faixa de temperatura entre a temperatura de transição vítrea ( $T_v$ ) e a temperatura de fusão ( $T_f$ ), sendo essa a temperatura onde se obtém a máxima taxa de cristalização e é definida como temperatura de cristalização ( $T_c$ ), sendo este um dos parâmetros buscados nesta pesquisa.

Entretanto, é preciso tomar cuidado com a exposição do PET a altas temperaturas aplicadas no processo de reciclagem, pois como a temperatura de processamento geralmente é superior à sua temperatura de fusão ( $\sim 280^\circ\text{C}$ ), podem ocorrer degradações térmicas pela eliminação dos grupos terminais lábeis (hidroxílicos e vinílicos). Também pode ocorrer degradação termo-oxidativa devido à combinação de calor e oxigênio, podendo formar grupos cromóforos, responsáveis por variações de cor, sendo que o PET reprocessado pode apresentar uma variação de cor que vai do amarelo escuro ao marrom, conforme o tempo de aquecimento (Romão; Spinacé; De Paoli, 2009). Entretanto, como os tratamentos térmicos são realizados em temperaturas bem abaixo da temperatura de fusão, essa é uma alternativa viável para a melhoria das propriedades do PET em processos de reciclagem sem que ocorra sua degradação.

Verifica-se nessas pesquisas, que tratamentos térmicos pós-cura afetam diretamente no comportamento físico e mecânico dos polímeros, sendo que nos termoplásticos semicristalinos, estes tratamentos atuam diretamente no processo de cristalização, afetando, conseqüentemente, sua densidade, além de sua resistência mecânica e ao desgaste.

Assim, o objetivo desta pesquisa foi verificar o efeito do tratamento térmico de recozimento sobre o grau de cristalinidade do PET reciclado de garrafas, verificado a partir de sua relação com a resistência à tração e com a alteração de sua densidade.

### Material e Métodos

Nesta pesquisa foi utilizado o PET reciclado de garrafas plásticas de refrigerante, transparentes para evitar efeito 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 os 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 antes do tratamento térmico.

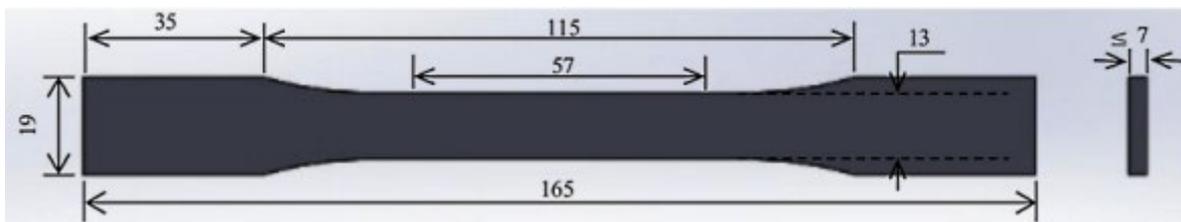


Figura 1 - Dimensões dos corpos de prova para ensaio de tração em polímeros (medidas em mm)  
Fonte: ASTM D638-14 (2014)

Para os tratamentos térmicos foi utilizado um forno elétrico com controle de temperatura com resolução de  $1^\circ\text{C}$ . Para os 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 determinação das propriedades mecânicas.



As determinações da densidade das amostras foram feitas pelo método de Arquimedes, sendo 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. Nesta determinação, as amostras foram pesadas e depois colocadas dentro da proveta contendo água. Como as amostras deslocaram a água dentro da proveta, está água deslocada foi coletada com uma pipeta com graduação de 0,5 mL e foi feito o cálculo da densidade, sendo esta em g/mL (ou g/cm<sup>3</sup>).

Para a determinação do efeito da temperatura (°C) e do tempo (min) de recozimento sobre o grau de cristalização (densidade das amostras tratadas) e da resistência à tração, foi feito um planejamento fatorial de dois fatores, com dois níveis de temperatura de recozimento (150 e 200 °C) e dois níveis de tempo de manutenção em cada temperatura testada (15 e 30 min.), com 5 réplicas para cada combinação de fatores, totalizando 20 corpos de prova.

As propriedades mecânicas analisadas foram o limite de resistência à tração e de escoamento, o módulo de elasticidade e a deformação até a ruptura. Além disso, foram medidas as densidades e realizados ensaios de tração em amostras não tratadas termicamente (4 réplicas para medida de densidade e 5 réplicas para ensaio de tração), sendo que estas foram usadas como controle.

Os corpos de prova, após confecção, foram levados ao forno em diferentes temperaturas e tempos de aquecimento, como descrito anteriormente. Após o período de aquecimento as amostras foram resfriadas ao ar. A seguir, os corpos de prova foram submetidos à determinação de densidade e aos ensaios de tração, de onde foram determinados os valores de resistência à tração, o limite de escoamento, o módulo de elasticidade e a deformação até a ruptura. Os gráficos dos ensaios também foram verificados a fim de se observar o comportamento das curvas tensão x deformação, para que fosse possível identificar qualquer alteração no comportamento destas após os tratamentos térmicos (rigidez, plasticidade etc.).

A determinação da densidade das amostras de PET, antes e após os tratamentos, foi feita para que fosse verificada uma possível variação do grau de cristalinidade com os tratamentos térmicos, visto que, normalmente, estes tratamentos provocam uma elevação e compactação da estrutura cristalina dos termoplásticos semicristalinos, elevando suas densidades (Andrade, 2013).

A etapa final de ensaios foi a realização dos ensaios de tração das amostras de PET com e sem tratamentos térmicos a fim de se obter suas propriedades mecânicas.

Após os todos os ensaios, foi feita a análise estatística (ANOVA) para a determinação da influência dos tratamentos térmicos sobre o grau de cristalinidade e, conseqüentemente, sobre a densidade e as propriedades mecânicas de tração do PET.

### Resultados e Discussão

Em uma primeira etapa foram medidas as densidades das amostras de PET antes e após os tratamentos térmicos. 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 tratamentos térmicos

Amostra	Sem tratamento	T <sub>1</sub> t <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> t <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>2</sub>
Média (g/cm <sup>3</sup> )	1,29	1,31	1,50	1,28	1,35
DP (g/cm <sup>3</sup> )	0,08	0,04	0,15	0,08	0,11

Fonte: autoria própria

Na tabela T<sub>1</sub> corresponde à temperatura de recozimento de 150 °C, enquanto T<sub>2</sub> corresponde à temperatura de 200 °C. t<sub>1</sub> corresponde ao tempo de recozimento de 15 minutos e t<sub>2</sub> de 30 minutos.

Observa-se na Tabela 1 que existe uma elevação da densidade para algumas condições de tratamento térmico. Uma análise de variância (ANOVA) com  $\alpha = 5\%$ , mostrou que o tempo foi o único fator de influência sobre a densidade, não apresentando efeito da temperatura e nem interação entre o tempo e a temperatura de recozimento. Esse comportamento indica que o tempo em que o PET fica em alta temperatura influencia no seu grau de cristalinidade, provocando uma elevação de sua densidade devido ao maior empacotamento das cadeias da fase cristalina (Mark, 2004).

Para verificar esse empacotamento foi medida a retração percentual das amostras após os tratamentos térmicos. Para isso foram medidas as dimensões de 5 amostras antes e após cada



tratamento térmico. A Tabela 2 apresenta a retração percentual média e o desvio padrão que ocorreu após os diferentes tratamentos térmicos realizados.

Tabela 2 – Retração percentual do PET após os tratamentos térmicos

Amostra	T <sub>1</sub> t <sub>1</sub>	T <sub>1</sub> t <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>1</sub>	T <sub>2</sub> t <sub>2</sub>
Média (%)	28,63	28,08	44,14	42,36
DP (%)	6,93	7,67	0,73	1,06

Fonte: autoria própria

Como pode ser verificado, existe um alto nível de retração das amostras de PET após os tratamentos térmicos, principalmente em temperaturas mais altas (200 °C), confirmando a efetividade do tratamento térmico sobre o empacotamento das cadeias da fase cristalina que acontece em polímeros termoplásticos (semicristalinos), que é o caso do PET.

A etapa seguinte foi a realização dos ensaios de tração para a determinação das propriedades mecânicas. A Tabela 3 apresenta os resultados dos ensaios de tração, sendo apresentado o valor médio e o desvio padrão do limite de resistência à tração ( $\sigma_r$ ), o limite de escoamento ( $\sigma_e$ ), o módulo de elasticidade (E) e o alongamento até a ruptura (A) para cada condição de ensaio.

Tabela 3 – Propriedades mecânicas obtidas nos ensaios de tração

Amostra		$\sigma_r$ (MPa)	$\sigma_e$ (MPa)	E (GPa)	A (%)
Sem tratamento	Média	175,20	121,14	1,65	29,70
	DP	21,29	25,30	0,29	8,88
T <sub>1</sub> t <sub>1</sub>	Média	79,32	40,74	0,82	82,24
	DP	25,92	12,59	0,16	32,46
T <sub>1</sub> t <sub>2</sub>	Média	118,54	71,90	1,05	70,26
	DP	26,01	17,77	0,29	15,30
T <sub>2</sub> t <sub>1</sub>	Média	123,35	80,86	1,15	68,28
	DP	10,06	6,48	0,12	19,15
T <sub>2</sub> t <sub>2</sub>	Média	164,00	94,07	1,29	80,31
	DP	30,89	20,68	0,05	13,02

Fonte: autoria própria

A Tabela 3 mostra que com exceção do alongamento, nas demais propriedades mecânicas houve redução de seus valores com relação às amostras sem tratamento térmico. É possível que o efeito do estiramento causado pelo processo fabricação da garrafa tenha sido maior que o efeito do tratamento térmico, similar ao que ocorre em um metal encruado que reduz sua dureza após um tratamento térmico. Segundo Callister e Rethwisch (2024), em materiais estirados, as propriedades de tração diminuem com o recozimento do polímero por causa da perda na orientação da cadeia obtida no estiramento.

A Tabela 3 também mostra que, conforme se aumenta o tempo e a temperatura de recozimento, a resistência à tração, o limite de escoamento e o módulo de elasticidade vão se elevando, podendo-se especular que em tempos e temperaturas maiores seria possível que as amostras apresentassem valores das propriedades mecânicas superiores àquelas obtidas nas amostras sem tratamento térmico.

Considerando-se apenas as amostras recozidas, a ANOVA mostrou que tanto o tempo quanto a temperatura de recozimento apresentaram um efeito significativo ( $\alpha = 5\%$ ) sobre o limite de resistência à tração, embora não tenha havido interação entre estes dois fatores. Uma análise do efeito mostrou que a elevação do tempo de 150 para 200 °C provocou uma elevação média da resistência à tração de 41,45 MPa, enquanto que uma elevação do tempo de 15 para 30 min. elevou a resistência à tração em média de 43,23 Mpa. Estes resultados, somados à variação da densidade, indicam a elevação do nível de cristalinidade das amostras de PET.

A Tabela 3 também mostra que a capacidade de alongamento das amostras recozidas são superiores às das amostras sem tratamento térmico. Possivelmente, isso se deve a dois motivos: o possível estiramento da garrafa, que reduz sua capacidade de deformação; a retração observada no recozimento. A retração permite que o polímero se alongue a quantidade que foi retraída mais o que

seria alongado no polímero não recozido. A ANOVA mostrou que apenas o tempo de recozimento afetou significativamente ( $\alpha = 5\%$ ) o alongamento até a ruptura.

### Conclusão

Com relação ao efeito do tratamento térmico, verificou-se que o tempo de recozimento foi o único fator que afetou significativamente a densidade do PET (aumento médio de  $0,127 \text{ g/cm}^3$ ), comprovando que a compactação da estrutura cristalina dos termoplásticos semicristalinos aumenta em altas temperaturas, desde que se dê tempo para que este fenômeno ocorra. Essa compactação também pôde ser comprovada quando se analisou a retração percentual do PET após o tratamento de recozimento. Neste caso, em qualquer condição de tratamento térmico houve retração, sendo que os maiores valores ocorreram em temperaturas maiores.

Com relação às propriedades mecânicas de tração, observou-se que houve uma redução dos valores de limite de resistência à tração, limite de escoamento e módulo de elasticidade em comparação com as amostras sem tratamento térmico. Porém, foi possível observar que os valores dessas propriedades foram aumentando com a elevação do tempo e da temperatura de recozimento. Por exemplo, a resistência à tração aumentou em média  $43,23 \text{ MPa}$  quando se passou de 15 para 30 min. e  $41,45 \text{ MPa}$  quando se passou de 150 para  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ). A ANOVA mostrou que tanto o tempo quanto a temperatura de recozimento afetaram as propriedades mecânicas do PET.

### Agradecimentos

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

### Referências Bibliográficas

ALY, A. A. Heat Treatment of Polymers: A Review. **International Journal of Materials Chemistry and Physics**, v.1, n.2, p.132-140, 2015.

ANDRADE, Q. A. F. **Influência de tratamentos térmicos no comportamento mecânico da blenda poli(metacrilato de metila)/poli(tereftalato de etileno) reciclado**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, p. 186. 2013.

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

AWAJA, F.; PAVEL, D. Recycling of PET. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 1453-1477, 2005.

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

COSTA, M. L.; PAIVA, J. M. F. de; BOTELHO, E. C.; REZENDE, M. C.. Avaliação térmica e reológica do ciclo de cura do pré-impregnado de carbono/epóxi. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 13, nº 3, p. 188-197, 2003.

GRIGORE, M. E. Methods of recycling, properties and applications of recycled thermoplastic polymers. **Recycling**, Nov. 2017.

MARK H. F. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. Ed. Wiley- Interscience, John Wiley & Sons, 2004.

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.



**UniRV**

Universidade de Rio Verde

**UNIVERSIDADE DE RIO VERDE - UniRV**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E INOVAÇÃO**

**XVIII CICURV** - Congresso de Iniciação  
Científica da Universidade de Rio Verde



**XVIII CICURV**

Congresso de Iniciação Científica  
da Universidade de Rio Verde

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