

PREPARAÇÃO DE BLENDAS PET RECICLADO /PEAD COM COMPATIBILIZANTE PARA IMPRESSÃO 3D

João Pedro Bueno Ramos ¹; Guilherme Wolf Lebrão ²

¹ Aluno de Iniciação Científica da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT);

² Professor da Escola de Engenharia Mauá (EEM/CEUN-IMT).

Resumo. *A utilização de polímeros nas indústrias vem crescendo exponencialmente nos últimos anos em todo o mundo, porém a reciclagem dos materiais desperdiçados não acompanha o ritmo de produção, ocasionando em descarte irregular, como o despejo em mares e oceanos. Para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte de PET, este trabalho teve como objetivo avaliar a reciclagem deste material para utilização como filamento para impressoras 3D, a proposta deste trabalho foi reciclar totalmente as garrafas de PET de forma mais eficiente possível. Os ensaios foram feitos a partir de garrafas de PET e suas tampas, que são feitas de PEAD, além de pellets de PEAD virgem, com adição do aditivo Fusabond. Foram realizados dois tipos de análises térmicas: DSC e TGA, a primeira com o objetivo de avaliar a entalpia e a temperatura de fusão, a segunda, a perda de massa com o aumento da temperatura. Como conclusão, há a viabilidade de utilização do PET reciclado como filamento, com um baixo custo e alta facilidade de produção, tornando possível reciclar garrafas PET em quase sua totalidade.*

Introdução

O avanço das tecnologias e o aumento na competição entre mercados, favoreceu o desenvolvimento de novos métodos de produção industrial, como exemplo a manufatura aditiva, popularmente conhecida como impressão 3D. Tal método está sendo um grande atrativo para as empresas pelo seu baixo custo, sua mínima produção de refugos e alta velocidade de produção de peças e protótipos, quando comparada aos meios tradicionais de fabricação, e com recentes pesquisas e aprimoramentos, cada vez mais os produtos estão sendo feitos com alto nível de qualidade.

Existem diversas formas de impressão tridimensional, sendo a mais comum e maior alvo de estudos o Fused Deposition Modeling (FDM), vem sendo cogitada pela NASA em tempos recentes no estudo sobre construção de residências em Marte e sendo extremamente requisitada durante a pandemia para impressão dos mais variados acessórios para colaborar com hospitais e pessoas isoladas.

A manufatura aditiva (MA) pelo método FDM pode ser definida como um processo de deposições sequenciais de materiais fundido na forma de camadas, cuja informação vem de um modelo tridimensional feito por meio de um programa de modelagem de sólidos, como o sistema CAD (Volpato, 2019). Utiliza-se um filamento sólido, geralmente enrolado, que será fundido posteriormente, sendo extrudado e conformado de acordo com objeto desejado.

Pela sua própria natureza de estratégia produtiva e por de ser um método que gera uma quantidade menor de material desperdiçado, os polímeros utilizados nos filamentos para impressão são materiais que tem boas propriedades físico-químicas, o que possibilita uma ampla possibilidade formas, soluções e detalhamentos que não seriam possíveis em uma manufatura subtrativa.

Porém, a MA nas máquinas mais simples com estrutura mais barata, ainda está sujeita a muitos erros durante o processo de impressão, como a peça empenar devido a diferenças de temperatura ou longo tempo de impressão; a extrusora perder a referência e continuar imprimindo no “nada”, formando um emaranhado de filamento ou deslocar a peça e o produto final ficar torto. Além desses erros, a grande maioria das peças precisam de material de suporte

para ser possível a impressão a partir de um determinado ângulo de inclinação, que deve ser descartado ao final da impressão.

Tais erros inutilizam muitas vezes as peças produzidas, pois uma forma eficiente de correção envolveria um conhecimento técnico que não consegue acompanhar a popularização e comercialização dessas máquinas, assim não há como continuar uma impressão com erros, toda a energia e o material utilizado para imprimir a peça são desperdiçados.

É possível perceber que mesmo a impressão 3D sendo um método bastante econômico, ainda assim uma quantidade considerável de material é desperdiçada. De acordo com uma pesquisa feita por Toor (2019), os usuários de impressoras 3D estimam que o desperdício está entre 6 e 19%, com uma considerável parte dos respondentes sugerindo um desperdício entre 20 e 39%.

Qualquer tipo de produção industrial gera poluição, desde a mais simples até as mais complexas, como é o caso do PLA e do ABS. Além disso, pela grande quantidade de erros durante a impressão de peças pelos motivos já citados anteriormente, muito material é jogado fora, muitas vezes sem um descarte adequado e, por serem plásticos, demoram centenas de anos para se decomporem na natureza.

A popularização das impressoras 3D, causou o aumento da demanda dos polímeros utilizados para a produção de filamentos. Normalmente, tais materiais não são biodegradáveis e liberam gases tóxicos quando são queimados, um problema também encontrado nas impressoras, já que há a necessidade de derreter o filamento para extrusá-lo (ZHAO, 2018), e isto é responsável pela liberação de voláteis.

Além disso, segundo o estudo do (WWF, 2018) e dados do Banco Mundial, o Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico, segundo o estudo apenas 1,28% dos 11,3 milhões de toneladas produzidas é efetivamente reciclada, índice extremamente abaixo da média mundial de 9%.

Referindo-se ao PET, o tempo de decomposição de uma garrafa plástica é de cerca de 450 anos, com uma taxa média de reciclagem de apenas 25% ao redor de todo o globo, porcentagem visivelmente abaixo do necessário para ser significativo, o que quer dizer que a grande maioria do lixo plástico segue para destinos inapropriados. A poluição gerada pelo descarte do plástico se tornou um dos maiores desafios da humanidade.

Com isso, é extremamente oportuna, uma mudança de paradigma no âmbito da produção de peças manufaturadas através de impressoras 3D. Há a urgência na redução do desperdício de materiais em todas as áreas que utilizam plásticos, pois assim, os avanços podem continuar sem o mesmo impacto ambiental que existe atualmente.

Para isso, existe a reciclagem mecânica das impressões danificadas ou incorretas, materiais de suporte e sobras de filamento, tal procedimento representa um dos mais bem sucedidos métodos por conta das suas vantagens: é simples e barato (SPINACÉ, 2005).

Este trabalho propõe a produção de um filamento para impressão 3D de PET reciclado, evitando que o mesmo seja descartado e se torne mais um problema para a economia global. Assim, será possível a produção de um filamento de baixo custo economizando dinheiro na compra de novos filamentos e irá diminuir o desperdício de filamentos, uma vez que as próprias sobras e desperdícios podem entrar novamente no processo de reciclagem, reduzindo o descarte e consequentemente a poluição do planeta, sendo vantajoso em todos os aspectos.

A estrutura de um polímero pode ser formada por cadeias carbônicas, como o polietileno tanto de alta quanto de baixa densidade; ou por cadeias heterogêneas, que possuem além de carbono, um heteroátomo, como oxigênio e nitrogênio, dentro dessa classe, existem os poliésteres, cuja ligação característica é o éster, o principal exemplo desta classe é o politereftalato de etileno (PET) (CANEVAROLO JUNIOR, 2010).

Os poliésteres são formados por carboxilas (COOH) com o hidrogênio (H) substituído por um radical orgânico (-R), e podem gerar cadeias saturadas ou insaturadas, sendo os primeiros os mais utilizados dentro do ramo da engenharia, devido a sua propriedade termoplástica. Essa propriedade permite que o polímero seja amolecido pelo calor e endurecido

pelo frio, isso significa que materiais termoplásticos podem ser moldados da forma mais conveniente para o usuário, sendo uma das principais razões para o PET ser tão utilizado na indústria. Outro significado muito importante para a pesquisa é que o fato de o PET apresentar comportamento mecânico termoplástico torna o material reciclável, pois é possível remoldá-lo diversas vezes sem perder significativamente suas propriedades.

Apesar de o PET possuir características essenciais para a indústria, sua reciclagem com o objetivo de confeccionar filamentos para impressora 3D não é tão fácil sem a adição de PET novo e grandes quantidades ou material com que fazer uma blenda e viabilizar seu processamento. Dessa forma, neste trabalho optou-se por misturá-lo com polietileno de alta densidade (PEAD), uma vez que a embalagem da qual se origina o material possui tal polímero.

Material e Métodos

Para o procedimento experimental a solução foi bastante conveniente, pois o material disponível no laboratório de Materiais do Instituto Mauá de Tecnologia (IMT) provinha de garrafas de PET transparente, cujas tampinhas são feitas de PEAD, tornando necessário apenas retirar os rótulos das garrafas. Como a proporção utilizada entre PET reciclado e PEAD foi de, respectivamente, 75% para 25% em massa, houve a necessidade de adicionar material virgem à mistura, já que as tampas representam uma fração menor. O PEAD utilizado foi produzido pela empresa Braskem, identificado como GM9450F. A resina é produzida com tecnologia bimodal para extrusão de filme de alta massa molar. Também foram feitas duas granulometrias diferentes para o PET, sendo uma de 5mm e outra de 2mm, para avaliar a diferença que a dimensão do grão causaria no filamento final.

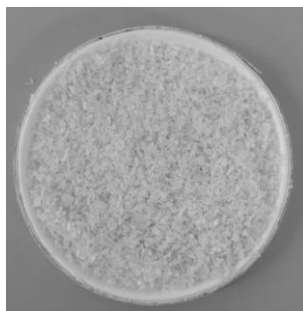


Figura 1 – PET 2mm

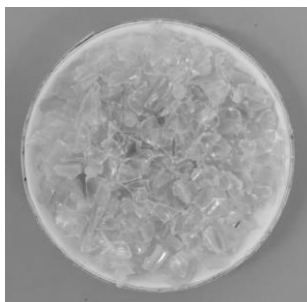


Figura 2 – PET 5mm

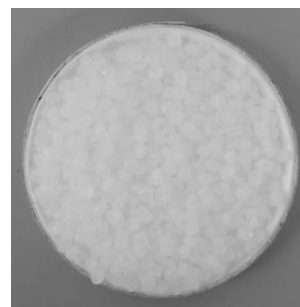


Figura 3 – PEAD

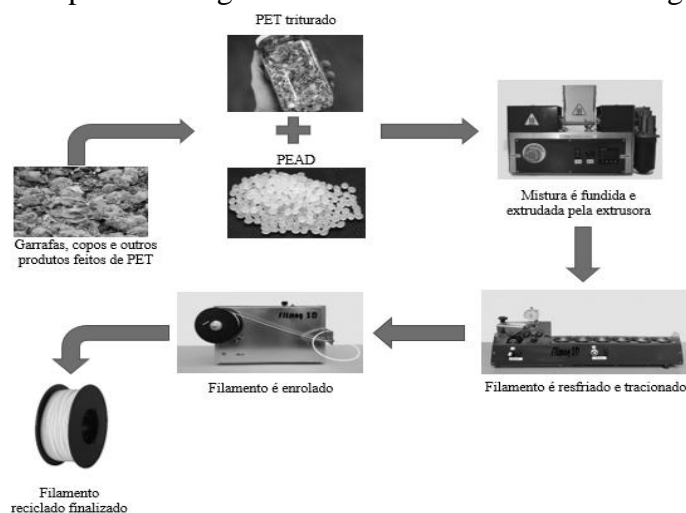
Como o poliéster é de natureza química diferente do polietileno, para que houvesse a mistura foi necessário adicionar o aditivo Fusabond para que o PEAD e o PET fossem unidos de forma mais eficiente, porém sua porcentagem em massa é muito inferior à dos outros materiais. Foram realizados oito ensaios distintos, com, no máximo, 1,5% de Fusabond.

Fusabond é uma blenda de polímeros de baixo ponto de fusão da empresa Dupond, usado como uma mistura de acoplamento entre dois materiais de natureza químicas diferentes, este material foi doado em uma parceria com o Instituto Mauá de tecnologia pela empresa de reciclagem Boomera.



Figura 4 – Aditivo Fusabond

O processo para reciclagem do PET está descrito no Fluxograma 1:



Fluxograma 1 – Etapas de reciclagem

As primeiras tentativas de extrusão da blenda (PET + PEAD + Fusabond) foram feitas com o maquinário comprado da empresa Filmaq 3D: extrusora monorosca FILMAQ3D CV, com resfriadora a ar, tracionadora FTR1 e enroladora de filamentos FE1, porém a extrusora não tinha potência suficiente para fundir o material de forma homogênea e para extrudá-lo com espessura linear, pois possuía apenas uma rosca.

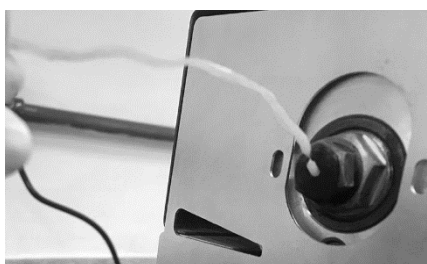


Figura 5 – Filamento disforme

Portanto, foi necessário utilizar um equipamento de maior potência. Utilizou-se uma extrusora de rosca dupla com motor mais potente, solucionando os problemas apresentados na extrusora anterior, e conduziu os ensaios. Foram utilizadas duas máquinas, ambas produzidas pela empresa AX Plásticos, como descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Extrusoras

Modelo:	AX-DR 16:40	VFNC3M-2007
Rosca:	Dupla	-
Degasagem:	Única	-
Produtividade:	1,2 kg/h	1,5 kg/h
Rotação	-	1400 rpm
Temperatura:	295°C (máximo)	Ambiente
Zonas de controle de temperatura:	9 zonas	
Acessórios:	Bacia de resfriamento Granulador	-
Processo:	Granulação via úmido	Micronização
Tela de granulometria:	-	2mm

Os ajustes de velocidade e tempo de micronização de cada amostra seguiram os valores da Tabela 2.

Tabela 2 – Velocidades e tempo de micronização

Alimentador (rpm)	12
Rosca (rpm)	120
Granulador (rpm)	14,2
Micronização (rpm)	1400
Tempo (min)	25

Assim, a blenda foi, triturada, fundida e extrudada. Outra vantagem em relação à extrusora da Filmaq 3D é a resfriadora, que no segundo caso é feita pelo ar, enquanto na primeira é feita pela água.

As zonas de controle de temperatura foram ajustadas de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Temperaturas das zonas de controle

Zona	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperatura (°C)	230	230	235	240	240	245	245	245	240

Resultados e Discussões

Como citado foram realizados oito ensaios diferentes, todos com a mesma proporção de massa entre PET e PEAD (75% para 25%, respectivamente), porém foram feitas quatro blendas com o PET de 2mm de granulometria, variando a porcentagem de aditivo Fusabond de 0% até 1,5%, e outras quatro blendas com o PET de 5mm de granulometria, variando a quantidade de Fusabond da mesma forma que o anterior.

Os materiais da blenda foram pesados separadamente, fracionados em diferentes proporções e estão descritos na Tabela 4 e 5. O Fusabond não foi contabilizado para 100%, pois sua massa é muito baixa em relação ao total.

Tabela 4 – Massas para blenda de PET com 2mm e 5mm

	2 mm				5 mm			
Fusabond (%)	0,5	1,0	1,5	0	0,5	1,0	1,5	0
PET (g)	36,86	36,86	36,86	36,86	41,44	41,44	41,44	41,44
PEAD (g)	12,05	11,8	11,55	12,29	13,54	13,26	12,99	13,91
Fusabond (g)	0,24	0,49	0,74	0	0,27	0,55	0,82	0

Após os processos de trituração, fundição e extrusão, foram realizadas dois tipos de análises termográficas: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TGA).

A análise DSC funciona medindo temperaturas, um termopar avalia a diferença de entalpia (ΔH) entre uma referência e a amostra sendo avaliada, a temperatura é elevada por uma rampa de aquecimento de 10°C até o material amostral fundir e depois sobe mais 30°C.

De acordo com a norma ISO ASTM, os polímeros que possuem fusão na sua manufatura, requerem três ciclos para análise, de forma que o primeiro aquece até 30°C acima do ponto de fusão, este ciclo serve para remover as tensões residuais de processo; o segundo é o resfriamento da amostra (representado graficamente pela curva com pico positivo, ou seja, a curva do meio, retratando um processo exotérmico), para que haja o rearranjo dos átomos, tornando o material mais cristalino, e dessa forma o mais próximo do material original; o terceiro e último é o segundo aquecimento, que apresenta as propriedades reais do material.

Os gráficos de 6 a 9 representam as análises da blenda de 2 mm e os gráficos de 10 a 13 representam as análises da blenda de 5mm. O eixo “x” dos gráficos representam a temperatura e o eixo “y”, o fluxo de calor, assim, as derivadas dos picos mostram os valores de ΔH medidos em J/g.

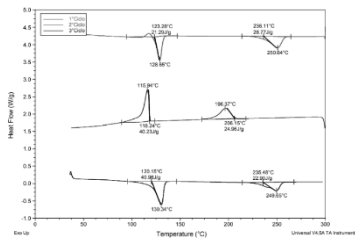


Figura 6 – DSC blenda 2mm com 0% de Fusabond

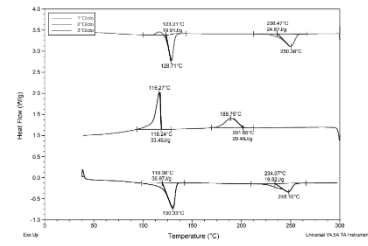


Figura 7 – DSC blenda 2 mm com 0,5% de Fusabond

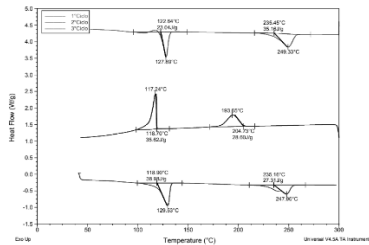


Figura 8 – DSC blenda 2 mm com 1,0% de Fusabond

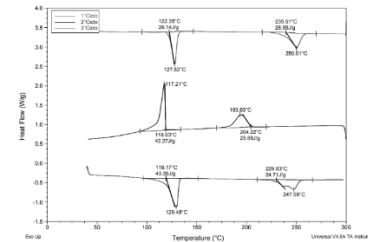


Figura 9 – DSC blenda 2mm com 1,5% de Fusabond

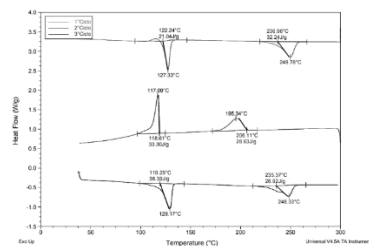


Figura 10 – DSC blenda 5mm com 0% de Fusabond

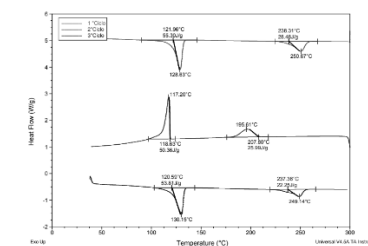


Figura 11 – DSC blenda 5mm com 0,5% de Fusabond

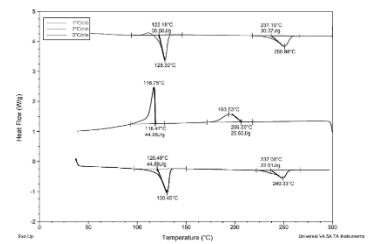


Figura 12 – DSC blenda 5mm com 1,0% de Fusabond

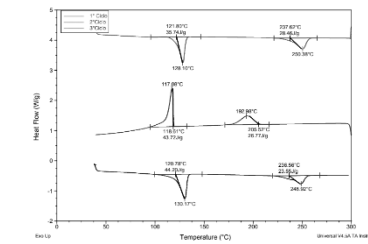


Figura 13 – DSC blenda 5mm com 1,5% de Fusabond

Os picos que se encontram próximos dos valores de 120°C são referentes ao PEAD, que possui pontos de fusão e cristalização bem mais baixos que o do PET, assim, os picos com valores próximos de 235°C referem-se ao PET. A Tabela 5 e 6, a seguir, expõem os valores de entalpia e a temperatura de transição vítrea (Tg):

Tabela 5 – Entalpia e Tg da blenda de 2mm

Fusabond	0,00%		0,50%		1,00%		1,50%	
Material	PEAD	PET	PEAD	PET	PEAD	PET	PEAD	PET
Temperatura de transição vítrea (°C)	115,94	196,37	117,21	193,63	117,24	193,65	116,27	188,75
Entalpia do 3º ciclo (J/g)	40,96	22,90	43,39	24,71	38,98	27,31	36,97	19,92
Temperatura de fusão do 3º ciclo (°C)	130,34	249,65	129,48	247,58	129,53	247,96	130,33	248,16

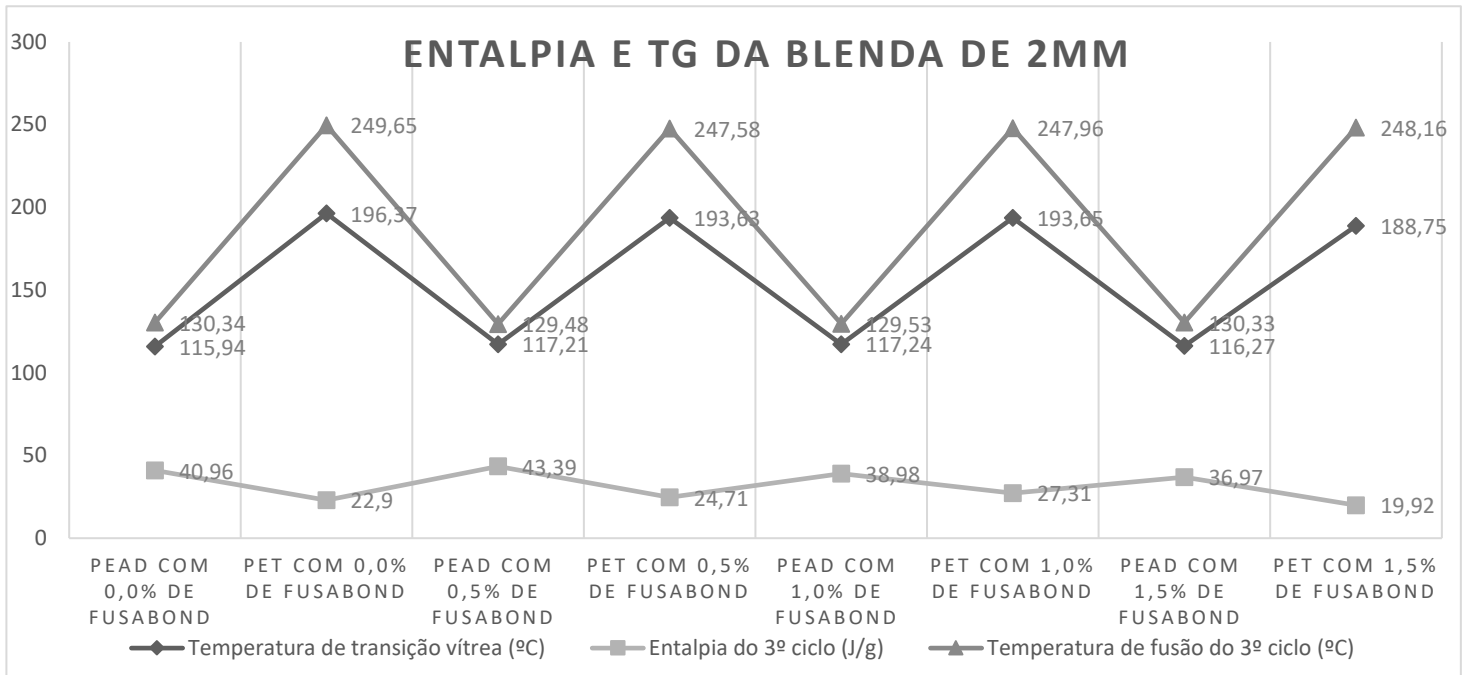


Figura 14 – Gráfico da entalpia e Tg da blendas de 2mm

Tabela 6 – Entalpia e Tg da blendas de 5mm

Fusabond	0,00%		0,50%		1,00%		1,50%	
Material	PEAD	PET	PEAD	PET	PEAD	PET	PEAD	PET
Temperatura de transição vítrea (°C)	116,75	193,53	117,08	192,98	117,09	195,34	117,20	195,61
Entalpia do 3º ciclo (J/g)	44,89	22,51	44,20	23,55	36,39	26,92	53,81	22,25
Temperatura de fusão do 3º ciclo (°C)	130,45	249,33	130,17	248,92	129,17	248,33	130,15	249,14

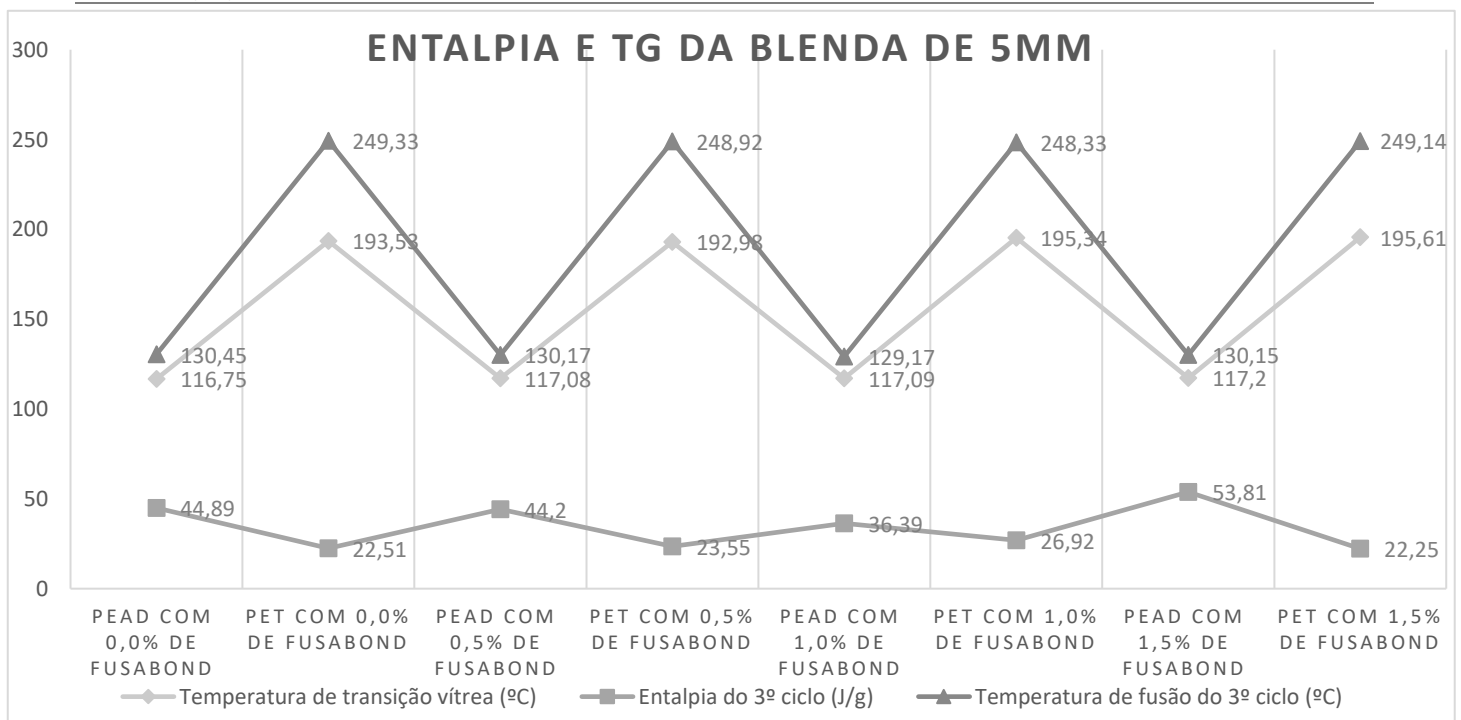


Figura 15 – Gráfico da entalpia e Tg da blendas de 5mm

A análise TGA é baseada na perda de massa da amostra ao longo do aquecimento. O material é aquecido até sobrar apenas o resíduo, normalmente algum tipo de carga inorgânica. O eixo “x” representa a temperatura e o eixo “y” representa a perda de massa em %, a curva com característica distinta da principal é a sua derivada, utilizada para determinar a perda de massa. Os gráficos de 14 a 17 representam as análises da blenda de 2 mm e os gráficos de 18 a 21 representam as análises da blenda de 5mm.

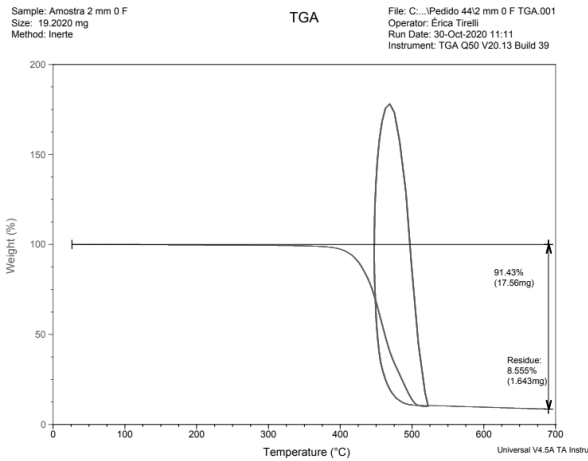


Figura 16 – TGA blenda 2mm com 0% de Fusabond

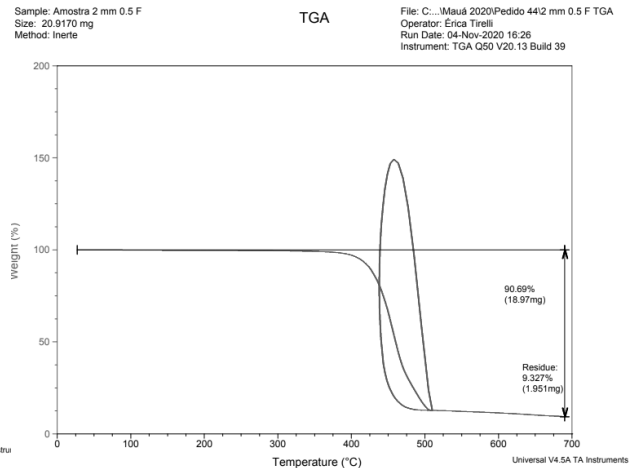


Figura 17 – TGA blenda de 5mm com 0,5% de Fusabond

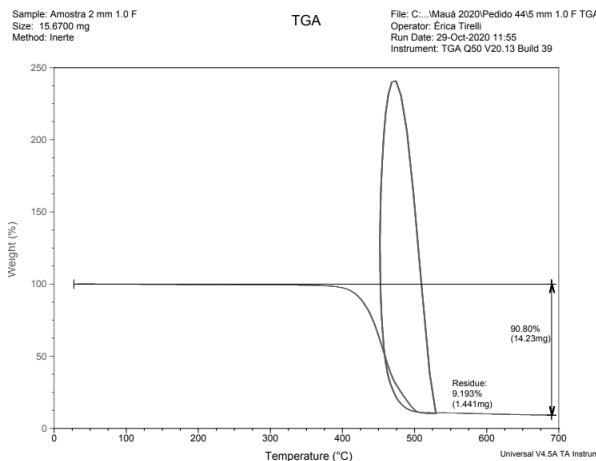


Figura 18 – TGA blenda 2mm com 1,0% de Fusabond

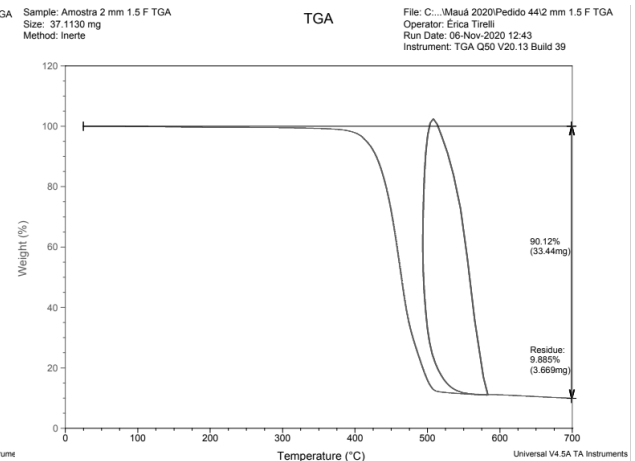


Figura 19 – TGA blenda 2mm com 1,5% de Fusabond

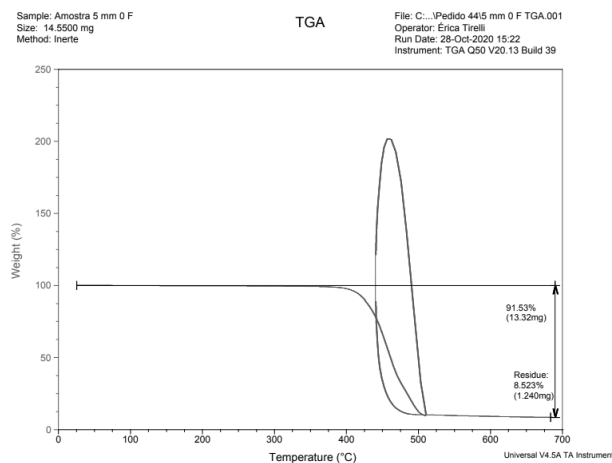


Figura 20 – TGA blenda 5mm com 0% de Fusabond

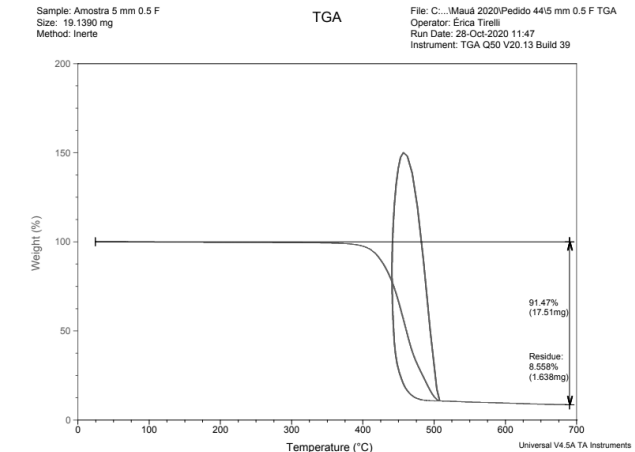


Figura 21 – TGA blenda 5mm com 0,5% de Fusabond

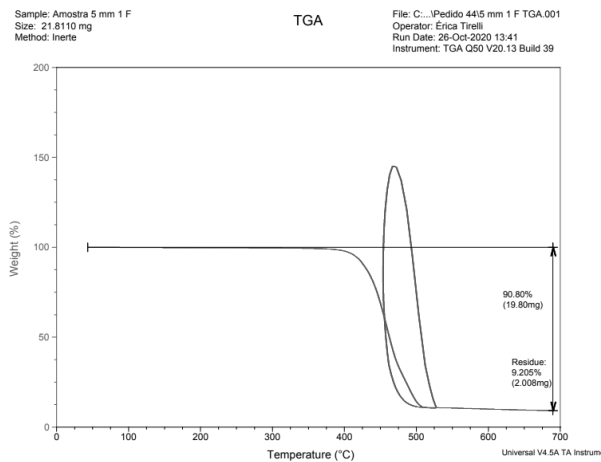


Figura 22 – TGA blenda 5mm com 1,0% de Fusabond

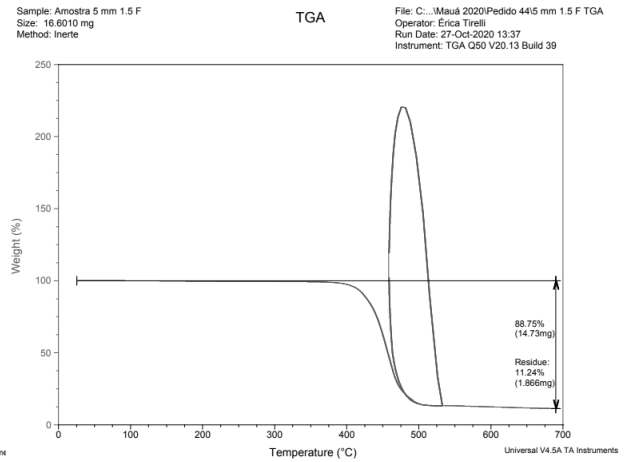


Figura 23 – TGA blenda 5mm com 1,5% de Fusabond

As melhores características para um filamento de PET reciclado são baixa viscosidade e rígido, ou seja, quanto menor a cristalinidade melhor para o filamento, pois um alto grau de cristalinidade está ligado a um material mais frágil, o que não é desejável para peças impressas (LEBRÃO *et al.*, 2019). O grau de cristalinidade é diretamente proporcional à entalpia (ΔH), ou seja, quanto maior a entalpia, mais cristalino é o material.

Com as informações disponíveis, é possível notar que os melhores filamentos dentre as oito amostras ensaiadas são a blenda de 2mm com 1,5% de Fusabond, apresentando 19,92 J/g, e a blenda de 5mm com 1,0% de Fusabond, apresentando 22,25 J/g. Outros ensaios apresentaram valores muito próximos aos citados acima, porém apresentaram outros problemas que não possibilitaram sua utilização, como a blenda de 2mm sem o uso de aditivo, apesar de apresentar ΔH apenas 0, 65 J/g a mais que a blenda de 5mm com 1,0% de Fusabond, o PET e o PEAD não apresentaram homogeneidade no produto final, causando deformidades e partes queimadas devido a diferença de pontos de fusão.

Conclusões

O melhor filamento dentre as oito amostras ensaiadas é a blenda com 75% de PET, 25% de PEAD, com granulometria de 2mm e com 1,5% de Fusabond, pois esta amostra apresentou a menor cristalinidade e a extrusão mais homogênea indicando que viabiliza um filamento que terá um bom rendimento na manufatura aditiva, de processo FDM.

Mesmo a temperatura de fusão do PET sendo bastante elevada quando comparado com outros filamentos para impressão 3D, como o PLA, um dos polímeros mais utilizados em MA, causando um aumento no consumo de energia, suas vantagens sobressaem as desvantagens, pois a porcentagem de material que se torna possível reciclar com o método descrito acima é muito grande, possibilitando a reciclagem de praticamente 100% de uma garrafa, além disso, peças impressas a partir do PET apresentam uma resistência mecânica excelente comparado com outros materiais para filamento.

Assim, os procedimentos para reciclagem do PET para filamentos se mostram extremamente viáveis, uma vez que se tenha os equipamentos necessários, sendo composto por etapas simples e rápidas, além de ser um material com uma ótima combinação de propriedades mecânicas para a maioria dos produtos manufaturados em impressoras 3D.

Referências

BADIA, J.; RIBES-GREUS, A. Mechanical recycling of polylactide, upgrading trends and combination of valorization techniques. *European Polymer Journal*, v. 84, p. 22 – 39, 2016. ISSN 0014-3057.

Brasil é o 4º país do mundo que mais gera lixo plástico. WWF – Fundo Mundial para a Natureza, 2019. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-lixo-plastico>

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V.. *Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 3. ed. São Carlos: Artliber Editora Ltda, 2010. 275 p. Disponível em: https://www.artliber.com.br/amostra/ciencia_dos_polimeros.pdf. Acesso em: 15 out. 2020.

LEBRÃO, Guilherme Wolf *et al.* Análise de propriedades de Poli(tereftalato de etileno) reciclado para filamento de manufatura aditiva. 2019. 10 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia, Instituto Mauá de Tecnologia, São Caetano do Sul, 2019.

ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia A. S.; PAOLI, Marco-A. de. *Poli(tereftalato de etileno): pet: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem*. Campinas: Polímeros, 2009.

SPINACÉ, M. A. A. d. S.; PAOLI, M. A. D. A tecnologia da reciclagem de polímeros. *Química Nova*, scielo, v. 28, p. 65 – 72, 02 2005. ISSN 0100-4042.)

TOOR, Ravi. *The 3D Printing Waste Problem*. 2019. Disponível em: <https://www.filamentive.com/the-3d-printing-waste-problem/#:~:text=As%20quantified%20in%20the%20survey,slicing%20errors%20and%20hardware%20failures..> Acesso em: 12 maio 2020.

ZHAO, P. et al. Close-looped recycling of polylactic acid used in 3d printing: An experimental investigation and life cycle assessment. *Journal of Cleaner Production*, v. 197, p. 1046 – 1055, 2018.)

WWF, “Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização” feito pelo World Wide Fund for Nature