



A INFLUÊNCIA DO USO DE POLIETILENO TEREFTÁLICO VIRGEM (PET-V) E PÓS-CONSUMO RECICLADO (PET-PCR), NOS PARÂMETROS DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS DESTINADAS A BEBIDAS

Eliana Bueno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – Mestrado Profissional, PPGEP/ITEC, da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Belém

Julho de 2018

A INFLUÊNCIA DO USO DE POLIETILENO TEREFTÁLICO VIRGEM (PET-V) E PÓS-CONSUMO RECICLADO (PET-PCR), NOS PARÂMETROS DE QUALIDADE NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS DESTINADAS A BEBIDAS

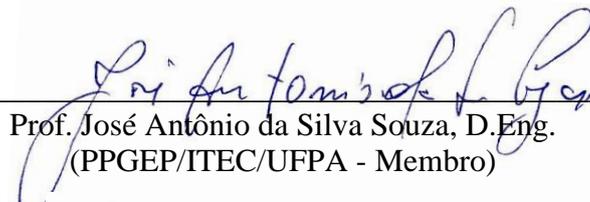
Eliana Bueno

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA PROCESSOS – MESTRADO PROFISSIONAL (PPGEP/ITEC) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS.

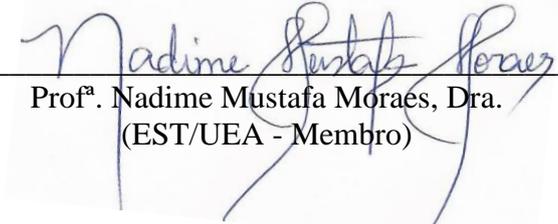
Examinada por:



Prof. Edinaldo José de Souza Cunha, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Orientador)



Prof. José Antônio da Silva Souza, D.Eng.
(PPGEP/ITEC/UFPA - Membro)



Profª. Nadime Mustafa Moraes, Dra.
(EST/UEA - Membro)

BELÉM, PA - BRASIL

JULHO DE 2018

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Bueno, Eliana, 1979-

A influência do uso de polietileno tereftálico virgem (PET-V) e pós-consumo reciclado (PET-PCR), nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas / Eliana Bueno - 2018.

Orientador: Edinaldo José de Sousa Cunha

Dissertação (Mestrado Profissional) - Universidade Federal do Pará. Instituto de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, 2018

1. Polietileno 2. Termoplásticos-Reaproveitamento 3. Embalagens 4. Engenharia de produção I. Título.

CDD 23.ed.668.4234

*Dedico este trabalho ao meu esposo que
sempre acreditou na sua realização e
aos meu filhos Gabryella Beatriz e Enzo
Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela oportunidade da vida e o presente da sabedoria.

À minha mãe Tereza Maria de Almeida que sempre me ensinou a ser persistente, ao meu marido Leandro Manoel Beiga que me incentivou e aos meus amigos Alex Fonseca, Jonas Amaral, Edson Oliveira, José Neilton e Alexandre pelo apoio técnico.

Aos professores do Itegam do curso de Mestrado em Engenharia de Processos, em especial ao meu orientador Professor Edinaldo de Souza Cunha.

Às empresas AMCOR, Grupo Mossi, PQS pelo apoio, material, suporte técnico e atenção dispensada.

À minha equipe de técnicos de qualidade e de processo com toda força de trabalho e execução dos ensaios.

Aos amigos e a todas as pessoas que colaboraram para finalizar este trabalho e o curso de mestrado.

“Deus não escolhe os capacitados, capacita os escolhidos. Fazer ou não fazer algo só depende de nossa vontade e perseverança.”

(Albert Einstein)

Resumo da Dissertação apresentada ao PPGEP/UFPA como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos (M. Eng.)

A INFLUÊNCIA DO USO DE POLIETILENO TEREFTÁLICO VIRGEM (PET-V) E PÓS-CONSUMO RECICLADO (PET-PCR), NOS PARÂMETROS DE QUALIDADE DA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS DESTINADAS A BEBIDAS

Eliana Bueno

Julho/2018

Orientador: Edinaldo José de Souza Cunha

Área de Concentração: Engenharia de Processos

A maior aplicação do PET reciclado é destinada para garrafas bottle2bottle. Essa tecnologia é usada com sucesso nos países da Europa e América Central desde 1991, no entanto no Brasil é pouco explorada fazendo com que os indicadores de reciclagem permaneçam muito aquém da expectativa da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Os motivos desse trabalho estão relacionados a saber o porquê do atraso da utilização dessa tecnologia no Brasil, por isso o objetivo geral é apresentar a influência do uso de PET-V e PET-PCR nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas e especificamente comparar os valores de migração de residual de químicos e das características de qualidade das embalagens para bebidas fabricadas a partir da mistura do PET-V e do PET-PCR. Foi usada proporção de 80/20 em produção de larga escala no processo de dois estágios em pré-formas de 41g e garrafas de 2000 ml. Os resultados de migração, AA, *burst test*, queda livre e stress cracking mantiveram-se semelhante ao PET-V. A viscosidade intrínseca sofreu queda brusca acarretando em desvio na distribuição de material, capacidade volumétrica e expansão dimensional submetido à temperatura (EDT) da garrafa. Houve detecção de variação no tamanho, formato e cor dos pellets do PET-PCR e aparecimento de alto índice de *black speck* menores do que 5 mm.

Abstract of Dissertation presented to PPGE/UFPA as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Process Engineering (M. Eng.)

**THE INFLUENCE OF THE USE OF VIRGIN TERE-PALLY POLYETHYLENE
(PET-V) AND POST-CONSUMPTION RECYCLED (PET-PCR), IN THE
QUALITY PARAMETERS OF PACKAGING PRODUCTION FOR
BEVERAGES**

Eliana Bueno

July/2018

Advisor: Edinaldo José de Souza Cunha

Research Area: Process Engineering

The largest application of recycled PET is intended for bottle2bottle bottles. This technology has been used successfully in the countries of Europe and Central America since 1991, however in Brazil it is little explored, causing the recycling indicators to remain far below the expectation of the National Solid Waste Policy. The reasons for this work are related to the reason for the delay in the use of this technology in Brazil, so the general objective is to present the influence of the use of PET-V and PET-PCR on the quality parameters of the production of packaging for beverages and specifically to compare the residual migration values of chemicals and the quality characteristics of the beverage cartons manufactured from the PET-V and PET-PCR blends. Proportion of 80/20 in large-scale production in the two-stage process in 41 g preforms and 2000 ml bottles. The migration results, AA, burst test, free fall and stress cracking remained similar to PET-V. The intrinsic viscosity fell sharply, leading to a deviation in material distribution, volumetric capacity and dimensional expansion under temperature (EDT) of the bottle. There was detection of variation in size, shape and color of PET-PCR pellets and appearance of high black speck index less than 5 mm.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS.....	2
1.2.1 - Objetivo geral.....	2
1.2.2 - Objetivos específicos.....	3
1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO.....	3
1.4 ESTRUTURA DO TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 - REVISÃO DA LITERATURA.....	5
2.1 - O POLIETILENO TEREFTÁLICO (PET).....	5
2.2 - PRODUÇÃO DA RESINA PET VIRGEM.....	7
2.3 - PRODUÇÃO DE EMBALAGENS PET PARA BEBIDAS.....	8
2.3.1 - Processo de injeção de pré-formas.....	9
2.3.2 - Processo de sopro de garrafas.....	14
2.4 - RECICLAGEM DO PET.....	16
2.5 - RECICLAGEM DO PET GRAU ALIMENTÍCIO.....	19
2.5.1 - Tecnologias do PET-PCR - B2B <i>bottle-to-bottle</i>.....	23
CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 – METODOLOGIA.....	26
3.1.1 - Método e materiais para análise de VI.....	27
3.1.2 - Método e materiais para análise de AA.....	28
3.1.3 - Método e materiais para análise visual (<i>black speck</i> e variação de cor).....	29
3.1.4 - Método e materiais para dimensional das garrafas.....	30
3.1.5 - Método e materiais para <i>stress cracking</i>.....	31
3.1.6 - Método e materiais para capacidade volumétrica.....	32
3.1.7 - Método e materiais para queda livre.....	33
3.1.8 - Método e materiais para teste <i>burst</i>.....	33
3.1.9 - Método e materiais para EDT.....	34
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE MIGRAÇÃO DE RESIDUAL DE QUÍMICOS DO PET-V E DO PET-PCR.....	35

4.2 - COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO PET VIRGEM E DO PET-PCR.....	36
4.2.1 - Característica AA.....	36
4.2.2 - Característica VI.....	38
4.2.3 - Característica visual - <i>black speck</i> – manchas pretas.....	41
4.2.4 - Característica visual - Variação de Cor.....	43
4.2.5 - Dimensional das partes críticas e espessura da distribuição de material.....	45
4.2.6 - Stress Cracking.....	51
4.2.7 - Capacidade Volumétrica.....	52
4.2.8 - Queda Livre.....	54
4.2.9 - <i>Burst Test</i>	54
4.2.10 - Teste de Expansão dimensional submetido à temperatura (EDT).....	55
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	59
5.1 - CONCLUSÕES.....	59
5.2 - SUGESTÕES.....	61
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	62
APÊNDICE A - ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) REALIZADA NA RESINA PCR.....	65

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxo industrial para obtenção da resina PET.....	7
Figura 2.2	Via química e etapas para a formação do PET.....	8
Figura 2.3	Esquema do equipamento de injeção plástica.....	9
Figura 2.4	Degradação de degradação hidrolítica (hidrólise) da resina PET.....	10
Figura 2.5	Tempo de secagem e tempo de residência da resina.....	11
Figura 2.6	Degradação térmica dos grupos terminais hidroxila.....	11
Figura 2.7	Decomposição das ligações ésteres.....	12
Figura 2.8	Esquema do processo de secagem.....	13
Figura 2.9	Processo de injeção de pré-formas de PET.....	14
Figura 2.10	Processo de sopro de garrafas de PET.....	14
Figura 2.11	Processo de estiramento do sopro – biorientação do material.....	15
Figura 2.12	Produção de embalagens rígidas no Brasil – 2016 (bilhões de unidades).....	17
Figura 2.13	Consumo de embalagens PET por Mercado.....	17
Figura 2.14	Ranking de reciclagem do PET.....	18
Figura 2.15	Evolução de reciclagem do PET no Brasil.....	18
Figura 2.16	Reciclagem do PET por aplicações – Brasil – 2016/2017.....	19
Figura 2.17	Fluxo do processo produtivo do PET-PCR.....	25
Figura 3.1	Equipamento Lauda para análise de VI.....	28
Figura 3.2	Equipamento Perkinelmer para análise de AA.....	29
Figura 3.3	Dispositivo com luz natural e polarizada para teste visual.....	29
Figura 3.4	Equipamento Magna Mike.....	30
Figura 3.5	Indicação das regiões para medição na garrafa PET.....	30
Figura 3.6	Dispositivo do teste de stress cracking.....	32
Figura 3.7	Indicação do teste de queda livre.....	33
Figura 4.1	Capabilidade Acetadeído (AA) – PET-PCR	36
Figura 4.2	Histórico (AA) – PET virgem.....	37
Figura 4.3	Capabilidade Viscosidade Intrínseca (VI) – PET-PCR	38
Figura 4.4	Histórico (VI) – PET virgem.....	39
Figura 4.5	Comparação visual entre resina virgem e PCR.....	40

Figura 4.6	Efeito da cristalinidade na umidade dos grãos.....	41
Figura 4.7	Resultado de análise visual black speck 0,5mm > 1mm.....	42
Figura 4.8	Capabilidade de análise visual black speck 0,5mm > 1 mm.....	42
Figura 4.9	Resultado de análise visual black speck < 0,5mm.....	43
Figura 4.10	Capabilidade de análise visual black speck < 0,5mm.....	43
Figura 4.11	Foto da diferença de cor das pré-forma PET-V e PET-PCR.....	44
Figura 4.12	Foto da diferença de cor na resina PET-PCR.....	44
Figura 4.13	Altura Total garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	45
Figura 4.14	Diâmetro NR garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	46
Figura 4.15	Diâmetro 3 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	46
Figura 4.16	Diâmetro 4 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	47
Figura 4.17	Espessura 0 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	47
Figura 4.18	Espessura 1 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	48
Figura 4.19	Espessura 3 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	48
Figura 4.20	Espessura 4 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	49
Figura 4.21	Espessura 5 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	49
Figura 4.22	Espessura 6 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	50
Figura 4.23	Espessura 7 garrafa 2000 ml – PET-PCR.....	50
Figura 4.24	Capacidade volumétrica individual- garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	52
Figura 4.25	Capacidade volumétrica média- garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	53
Figura 4.26	Processo de transformação de pré-forma para garrafa.....	53
Figura 4.27	Altura Total 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	55
Figura 4.28	Diâmetro 1 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	56
Figura 4.29	Diâmetro 2 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	56
Figura 4.30	Diâmetro 3 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	57
Figura 4.31	Diâmetro 4 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	57
Figura 4.32	Fill Point 24h 38°C - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	58
Figura A.1	Análise DSC – Resina PCR.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Níveis de contaminação de contaminantes de PET após cada etapa do processo de reciclagem.....	20
Tabela 2.2	Identificação dos compostos nas etapas de lavagem e secagem de PET no processo de reciclagem.....	21
Tabela 2.3	Eficiência da descontaminação do processo EREMA em escala industrial.....	22
Tabela 2.4	Níveis de contaminação em PET reciclado grau Flake e grau pellet.....	23
Tabela 4.1	Resultados de Migração Total e Específica PET-PCR.....	35
Tabela 4.2	Reagentes auxiliares do PET-V e PET-PCR.....	45
Tabela 4.3	Resultado stress cracking - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	51
Tabela 4.4	Queda livre - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	54
Tabela 4.5	Burst test - garrafas 2000 ml com PET-PCR.....	55

NOMENCLATURA

AA	ACETALDEÍDO
ABIPET	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS INDÚSTRIAS DE PET
ABNT	ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS
ANVISA	AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA
ASTM	AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS
BHET	BIS-2-HIDROXIETIL-TEREFTALATO
BLACK SPECK	MANCHAS PRETAS
BURST TEST	TESTE DE ESTOURO
B2B	BOTTLE TO BOTTLE
C	CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE POLÍMERO, G/DL
CETEA	CENTRO TECNOLÓGICO DO INSTITUTO DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CO ₂	DIÓXIDO DE CARBONO
CP	ÍNDICE DE CAPACIDADE DE PROCESSO
CPK	ÍNDICE DE CAPACIDADE POTENCIAL DO PROCESSO E IGUAL AO MÍNIMO DE CPU E CPL
CPL	CAPACIDADE POTENCIAL DO PROCESSO COM BASE EM SEU LIMITE SUPERIOR DA ESPECIFICAÇÃO
CPU	CAPACIDADE POTENCIAL DO PROCESSO COM BASE EM SEU LIMITE INFERIOR DA ESPECIFICAÇÃO
DIN EN	DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG
DMT	DIMETIL-TEREFTALATO
EFSA	EUROPEAN FOOD SAFETY AUTHORITY
EG	ETILENO GLICOL
EREMA	ENGINEERING RECYCLING MASCHINEN UND ANLAGEN
FDA	FOOD AND DRUG ADMINISTRATION
FILL POINT	NÍVEL DE ENCHIMENTO
GMC	GRUPO MERCADO COMUM
HCL	ÁCIDO CLORÍDRICO
H ₂	HIDROGÊNIO
M&G	GRUPO MOSSI

NAOH	HIDRÓXIDO DE SÓDIO
NBR	NORMAS BRASILEIRAS
N ₂	NITROGÊNIO
PA	PARA ANÁLISE
PE	POLIETILENO
PET	POLIETILENO TEREFTÁLICO
PET-PCR	POLIETILENO TEREFTÁLICO PÓS CONSUMO RECICLADO
PET-V	POLIETILENO TEREFTÁLICO VIRGEM
PH	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO
PIM	POLO INDUSTRIAL DE MANAUS
PNRS	POLÍTICA NACIONAL DE RESÍDUOS SÓLIDOS
PP	POLIPROPILENO
PPB	PARTES POR BILHÃO
PPM	PARTES POR MILHÃO
PS	POLIESTIRENO
PTA	ÁCIDO TEREFTÁLICO PURIFICADO
PVC	POLICLORETO DE VINILA
RDC	RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA
SBO	SOPRO BIORENTADO
T	TEMPO MÉDIO DE FLUXO DE SOLUÇÃO DE POLÍMERO, S
TF	TEMPERATURA DE FUSÃO
TG	TRANSIÇÃO VÍTREA
T ₀	TEMPO MÉDIO DE FLUXO DE SOLVENTE PURO, S
V	VOLUME
VI	VISCOSIDADE INTRÍNSECA
$\eta_{in}^{30^{\circ}C}$ $\eta_{in}^{0,5\%}$	VISCOSIDADE INERENTE A 30 °C E EM CONCENTRAÇÃO DE POLÍMERO DE 0,5 G/DL
η_R	VISCOSIDADE RELATIVA = T/T_0

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - MOTIVAÇÃO

De acordo com as estatísticas (DATAMARCK, 2017), a Abipet (Associação Brasileira das Indústrias de PET) apresentou dados que dentre as embalagens rígidas de plástico, o PET possui 20% da fatia do mercado que equivale a um total de 22,7 bilhões de embalagens produzidas no ano de 2016, sendo que a maior produção se destina para bebidas alimentícias, 17,2 bilhões de unidades. Do volume total de consumo de PET, somente 5% é utilizada para fins não alimentícios. E mais de 60% é empregada para refrigerante e água mineral.

Segundo censo de reciclagem (DATAMARCK, 2017), em todo o Brasil, apenas 51% de PET é reciclado, enquanto que o alumínio tem 98% de seu volume reciclado e o papelão possui 59%. O vidro e as latas de aço apresentam 47% do volume reciclado e os outros plásticos e caixas assépticas 22% e 21% consecutivamente.

Apesar da Política Nacional de Resíduos Sólidos de 2010 (PNRS), LEI 12.305/2010, o Brasil não evoluiu com reciclagem do PET. Observa-se que em 2008, o percentual era de 55% e 253mil toneladas, atingiu 59% e 331mil toneladas no ano de 2012, mas teve queda em 2015 com 51% e 274mil toneladas (DATAMARCK, 2017).

Antes da liberação do uso de PET-PCR para embalagens em contato direto com alimentos através da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº20, de 26 de março de 2008, todo PET reciclado era direcionada para aplicação não alimentícia. Entre 2016 e 2017, 60% da aplicação do PET reciclado foram destinados para o processo de garrafas bottle2bottle, ou seja, para garrafas de bebidas. Somente 20% do volume reciclado foram para as indústrias têxteis e 7% para automotivos (DATAMARCK, 2017).

Esses dados demonstram que a maior demanda do mercado de PET é a fabricação de garrafas para bebidas, seja refrigerantes, sucos ou água mineral. O aumento do percentual da reciclagem do PET esta diretamente proporcional ao consumo do reciclado na indústria de embalagens alimentícias, salvo a problemática da cadeia logística e da política de recolhimento de material descartado.

Países da Europa e América Central usam a tecnologia bottle2bottle desde 1991 em que ocorreu a primeira aprovação nos EUA (WELLE, 2011). No Brasil a ANVISA

(Agência Nacional de Vigilância Sanitária) estabeleceu os requisitos gerais e critérios de avaliação, aprovação/autorização e registro sanitário somente em março de 2008 e a primeira garrafa aprovada com essa tecnologia ocorreu em 2011 pela Coca Cola.

A tecnologia do PET-PCR em larga escala para as empresas brasileiras não evoluiu no mercado, é relativamente nova e pouco explorada tanto na prática quanto na literatura. Apesar dessa tecnologia já ser uma realidade estabelecida há mais de 20 anos em outros países.

Qual seria o motivo do atraso da implementação desta tecnologia no Brasil? O processo produtivo que utiliza o PET-PCR, atende os parâmetros da qualidade da embalagem exigidos pelo mercado brasileiro?

As exigências da legislação da ANVISA necessita que haja a comprovação da garantia de sistemas de controle de processo e de qualidade e monitoramento analítico que assegure a integridade do alimento. Para os fabricantes, a preocupação está relacionada com a manutenção da qualidade das propriedades físicas e mecânicas da embalagem comparando o PET virgem e PET-PCR e da garantia da produtividade em larga escala, já que serão incrementadas novas etapas no fluxo produtivo de dois estágios (pré-forma e garrafa).

Neste contexto, este trabalho é justificado por apresentar subsídio para questionamentos do atendimento da qualidade da embalagem usando PET-PCR no processo produtivo em larga escala. Os resultados do trabalho servirão de subsídio em relação à garantia da qualidade da embalagem para as empresas que pensam em utilizar PET-PCR, pois o foco do trabalho é apresentar as influências no uso da mistura PET virgens e PET-PCR num processo produtivo de larga escala no modelo de dois estágios (injeção e sopro) considerando as principais características de qualidade do produto (pré-forma e garrafa).

1.2 - OBJETIVOS

1.2.1 - Objetivo geral

Apresentar a influência do uso da mistura de PET-V e PET-PCR, nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas.

1.2.2 - Objetivos específicos

- Comparar os valores de migração de residual de químicos da mistura do PET-V e do PET-PCR com relação às exigências da ANVISA;
- Comparar a qualidade das embalagens para bebidas fabricadas a partir da mistura do PET-V e do PET-PCR.

1.3 - CONTRIBUIÇÕES DA DISSERTAÇÃO

Os dados de reciclagem do PET esta muito inferior à expectativa e exigência da Lei Nacional de Resíduos Sólidos, no entanto o PET é 100% reciclável e amplamente utilizado na fabricação de recipientes de garrafas. Apesar de históricos positivos da Europa e América Central, o Brasil não avançou com a tecnologia B2B e necessita de subsídio científico em seus processos internos para garantia econômica e de qualidade. Neste sentido, o trabalho apresenta como contribuição os seguintes aspectos:

- Fecham a lacuna da literatura brasileira a respeito do uso do PET-PCR na fabricação de garrafas para bebidas em produção de dois estágios em larga escala (modelo comumente no Brasil);
- Servem de base para atender as necessidades das empresas quanto à permanência da qualidade e produtividade de seus processos;
- Contribuem para exploração da reciclagem de PET no Brasil e consequentemente o aumento do percentual e atendimento à Lei Nacional de Resíduos Sólidos.

1.4 - ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Para atender aos objetivos propostos, o trabalho foi organizado em 05 (cinco) capítulos, como pode ser visto. O Capítulo I traz a visão geral e introdutória do trabalho, bem como sua justificativa, seus objetivos, geral e específico, sua estrutura e limitações.

Já no Capítulo II, apresenta-se uma breve revisão de literatura sobre o PET virgem e o PET-PCR, a fabricação de garrafas no modelo de dois estágios (injeção e sopro) e a reciclagem do PET grau alimentício (tecnologia EREMA).

No Capítulo III apresenta a aplicação da metodologia e os materiais utilizados para apresentar a influência do uso da mistura de PET-V e PET-PCR, nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas.

No Capítulo IV apresentam-se os resultados de análises das principais variáveis de qualidade comparando o PET virgem com a mistura PET virgem e PET pós-consumo reciclado.

Finalizando, no Capítulo V, são apresentadas as conclusões e recomendações para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 – O POLIETILENO TEREFTÁLICO (PET)

O PET é utilizado na produção de fibras têxteis desde meados da década de 1940 e começou a ser usado popularmente para a produção de garrafas descartáveis de refrigerante nos anos 1980, principalmente nos Estados Unidos e na Europa (Al-Sabagh et al. 2015). No Brasil, o PET chegou ao ano de 1988, mas somente em 1993 passou a ter forte expressão no mercado de embalagens, notadamente para os refrigerantes (ABIPET, 2018).

Atualmente, o PET é uma resina muito popular e com uma das maiores taxas de crescimento na aplicação como material de embalagem. As razões para este desenvolvimento são as excelentes propriedades do material, especialmente porque não quebra e possui baixo peso em comparação com os frascos de vidro. Em comparação com outros polímeros de embalagem, o PET tem também um brilho e transparência elevados e boas propriedades de barreira em relação umidade e oxigênio (WELLE, 2011).

Para BEGLEY e HOLLIFIELD (1990, 1988), o uso do PET como um filme e garrafas foi incorporado com sucesso nas indústrias de embalagens para alimentos devido à resistência do polímero, baixo peso, flexibilidade, transparência, resistência à alta temperatura e insignificante permeabilidade de dióxido de carbono, que são características importantes para embalagens de carbonatados soft drinks (apud KONKOL, 2004).

A sigla PET tem sido utilizada internacionalmente para designar esta resina, que também pode ser identificada nas embalagens pelo símbolo característico de identificação de plásticos, sendo o PET identificado com o número 1. Sua fórmula molecular é: $C_{10}H_8O_4$ (M&G, 2018).

O PET é um polímero cristalino e como tal tem suas propriedades dependentes do grau de cristalinidade que atinge após a transformação. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a rigidez (menor resistência ao impacto), maior a resistência térmica e menor a transparência. A temperatura de transição em torno de 75°C. Por esse motivo o movimento molecular é significativo acima dessa temperatura (CETEA, 1998).

As propriedades físicas e mecânicas do polímero dependem fundamentalmente do peso molecular médio das moléculas obtidas através do processo de polimerização. O PET é sensível à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou ar (oxigênio). Um produto comum da degradação térmica do PET é o acetaldeído. A presença de oxigênio induz um processo de degradação oxidativa e a degradação térmica com umidade provoca a quebra das cadeias, reduzindo o peso molecular do polímero (CETEA, 1998).

Segundo CETEA (1998) e MANO (1991) e SIDEL (2005), algumas propriedades são fundamentais para aplicação do PET na fabricação de embalagens sopradas, quais sejam:

- Viscosidade intrínseca (VI): é uma medida indireta do peso molecular do polímero, e é muito empregado na tecnologia do PET para controle de produção e especificação da resina. Descreve a habilidade das moléculas do polímero em aumentar a viscosidade do solvente na ausência de qualquer interação intermolecular. É mais comumente expressa em dl/g e seu valor para as resinas PET grau garrafa são comumente comercializados varia no intervalo de 0,70 a 0,85;
- Cristalinidade (grau e velocidade de cristalização): é a temperatura na qual o PET amorfo transparente desenvolve zonas cristalinas (esferulitos, cor branca tipo leitosa). Temperatura de fusão (T_f) corresponde ao ponto de fusão do polímero, isto é, a temperatura de fusão dos cristalitos, a transição do estado sólido de agregação para o estado líquido de agregação. Ordem de magnitude: 270°C. Cristalização esferulítica é o ordenamento das moléculas sob a influência da energia térmica. Quando certa proporção esférica for excedida para um PET não orientado (pré-forma), o material perde sua transparência: aspecto turvo, depois branco-opaco (modificação do coeficiente de refração do material);
- Temperatura de transição vítrea (T_g): esta associada à região amorfa dos polímeros. É de segunda ordem e representa a temperatura em que a mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias, se torna restrita pela coesão intermolecular. Abaixo da temperatura desaparece a mobilidade das cadeias macromoleculares, e o material torna-se mais rígido. Corresponde ao ponto de amolecimento, isto é, a temperatura na qual as cadeias moleculares podem mover-se em relação umas as outras (transição de fase

sólida para a fase elástica). Esta temperatura pode variar de acordo com o grau de cristalinidade do polímero. Ordem de magnitude do Tg do PET amorfo = 70°C.

2.2 – PRODUÇÃO DA RESINA PET VIRGEM

A resina PET é um polímero poliéster produzido pela reação do etileno glicol com ácido tereftálico ou dimetil tereftálico sob presença de catalisadores incluindo sais de magnésia, cobalto, cádmio, cálcio, antimônio, titânio e germânio (KONKOL, 2004).

Segundo a M&G (2018), a matéria-prima da resina PET é procedente do petróleo refinado e utilizado a nafta para obtenção do paraxileno e etileno. Depois escolhidos entre duas rotas para obtenção do monômero: a transesterificação do dimetil-tereftalato (DMT) com etileno glicol ou a esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG). A Figura 2.1 apresenta o fluxo industrial para obtenção da resina PET.

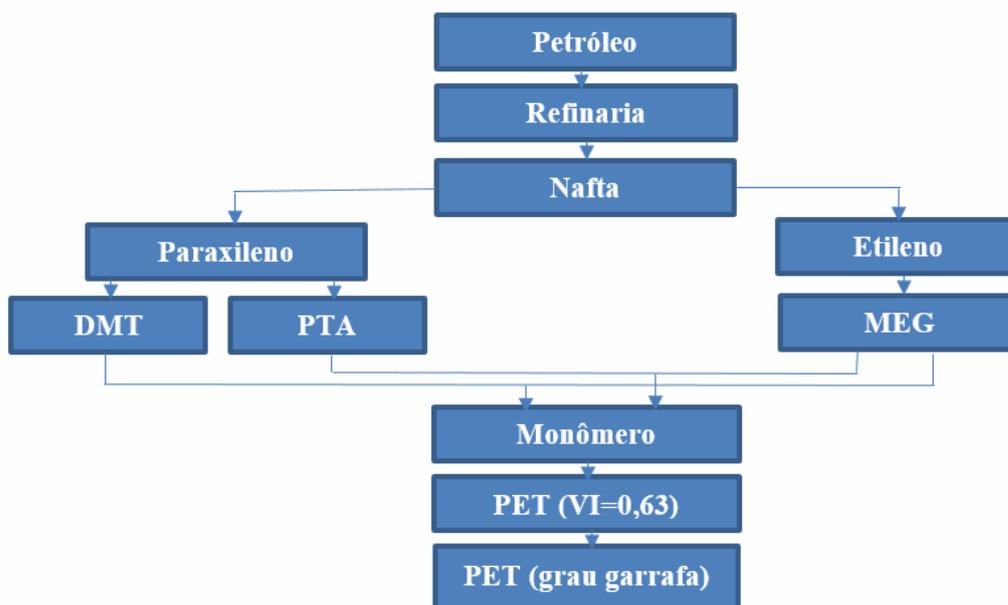


Figura 2.1- Fluxo industrial para obtenção da resina PET.

Fonte: M&G (2018).

A produção industrial da resina PET pode ser realizada por duas vias químicas: esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com etileno glicol (EG) ou transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com etileno glicol (EG). “Independente da via química escolhida, a resina PET deve passar por mais duas etapas: polimerização no “estado líquido”, também chamada de policondensação e polimerização no “estado sólido (ROMÃO *et. al*, 2009)”.

A Figura 2.2 apresenta quimicamente as duas vias e etapas para a formação do PET. Independente da via escolhida, a etapa ocorre a formação do bis-2-hidroxi-etil-tereftalato (BHET) ou prepolímero, também chamado de monômero da polimerização. O monômero é transferido para o processo de polimerização para ocorrer a policondensação líquida, nesta etapa é obtido o PET grau têxtil com viscosidade intrínseca em torno de 0,6 dl/g. Em seguida, o PET é transferido para o processo de polimerização de estado sólido para que obtenção do PET grau garrafa com viscosidade intrínseca em torno de 0,8 dl/g (ROMÃO et. al, 2009).

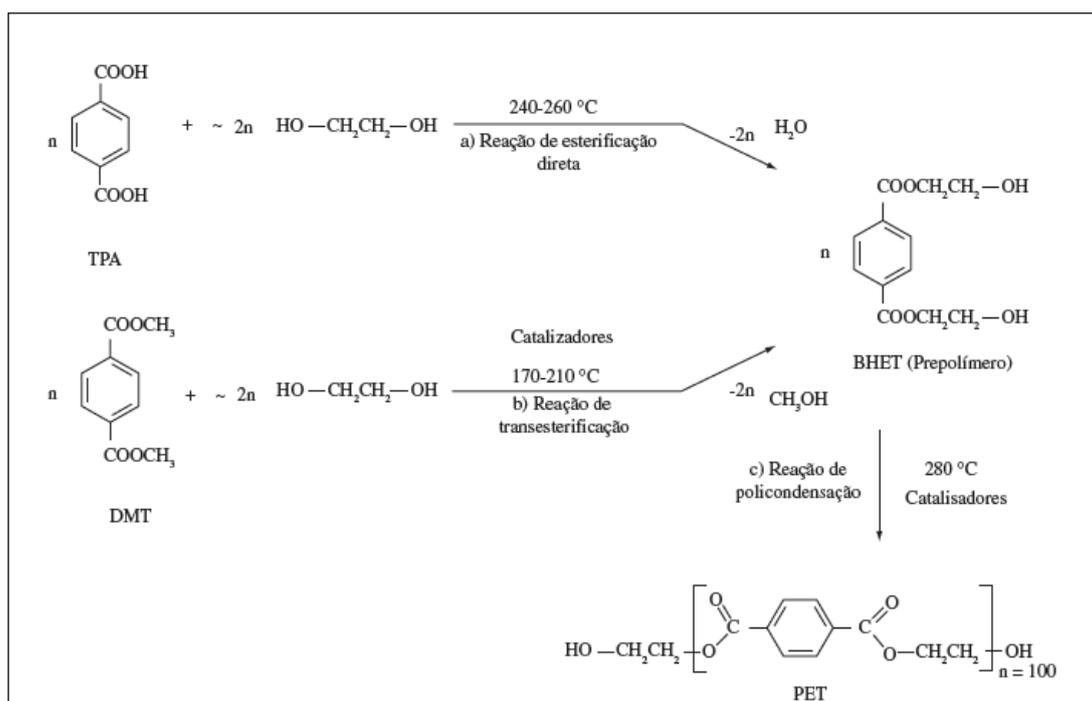


Figura 2.2 - Via química e etapas para a formação do PET.
Fonte: ROMÃO *et al.* (2009).

2.3 – PRODUÇÃO DE EMBALAGENS PET PARA BEBIDAS

Segundo BRANDAU (2012), a produção de garrafas de PET tem desfrutado de tremendo sucesso ao longo de 30 anos. Em 2006, 12,3 milhões de toneladas de resina PET em todo o mundo foram convertidas em recipientes e ele ainda goza da maior taxa de crescimento do que qualquer outro plástico, embora esta taxa tenha diminuído 20% em 1990 e 5-6% atualmente.

O modelo de fabricação do processo de dois estágios (injeção e sopro) possui vantagem em comparação com o estágio único e dois estágios integrados, pois o processo

de injeção e sopro são completamente independentes um do outro e podem ser otimizado separadamente. Isso significa que as pré-formas podem ser armazenadas, embarcadas em grandes distâncias e utilizadas quando necessário (BRANDAU, 2012).

Processo de dois estágios consiste no processamento do PET em duas máquinas, onde a primeira é uma injetora, alimentada com a resina PET previamente seca, produz pré-formas que são resfriadas até uma temperatura próxima da temperatura ambiente. Estas pré-formas podem ser estocadas e depois, quando convier, alimentadas em uma segunda máquina: a sopradora. Nesta máquina, as pré-formas são aquecidas em condições controladas, em fornos de luz infravermelho de forma a atingir o estado termoelástico e sopradas em moldes com cavidades da embalagem que se deseja (M&G, 2018).

2.3.1 - Processo de injeção de pré-formas

Um ciclo completo consiste das operações de dosagem dos grãos de PET previamente secos no cilindro de injeção, fusão do PET até obter a fluidez necessária à injeção, injeção do material fundido no molde fechado, resfriamento do material até a solidificação e extração do produto. O equipamento de injeção é constituído por dois componentes principais como mostra na Figura 2.3:

- Unidade de injeção – funde e “entrega” o polímero fundido;
- Unidade de fixação – abre e fecha o molde em cada ciclo de injeção.

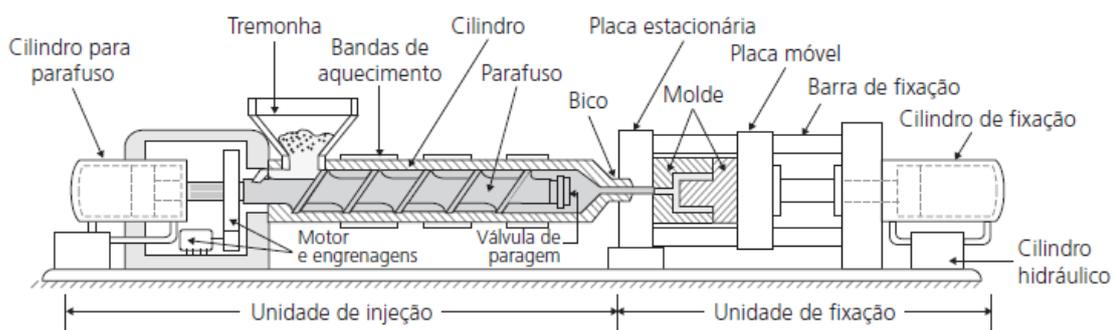


Figura 2.3 - Esquema do equipamento de injeção plástica.
Fonte: M&G (2009).

Como o PET é higroscópico, ele deve ser seco antes de poder ser injetado. A quantidade máxima de água que pode estar na resina quando está na garganta da extrusora é de 50 ppm. Essa umidade residual reagirá com o PET na extrusora e levam a uma queda

aceitável de 0,03-0,04 em viscosidade intrínseca (IV). Níveis maiores de umidade deixa o material inadequado para aplicação (BRANDAU, 2012).

A secagem é uma das operações unitárias mais utilizadas nos processamentos industriais de materiais com capacidade higroscópica. É uma operação unitária dos materiais plásticos que requer elevado gasto de energia, também no caso da resina de PET, destinada à fabricação de embalagens. Existem vários tipos de equipamentos de secagem com características diversas de operação. A seleção do tipo e característica do equipamento mais adequado para o processo de secagem vai depender da natureza química do polímero, do processo de polimerização e da umidade final desejada além da natureza do produto, fluxo de alimentação, modo de transferência de calor, temperatura e pressão de operação, estado físico do material (HASAN e MUJUMDAR, 2014).

Segundo a M&G (2009), se a resina for submetida à fusão com níveis acima de 0,004% de umidade, pode sofrer uma rápida degradação denominada hidrólise (Figura 2.4), reduzindo o seu peso molecular, o que é refletido na perda da VI e conseqüentemente perda de suas propriedades. Uma pré-forma com uma IV baixa produz, como conseqüência, dificuldades na distribuição de material nas garrafas, propriedades mecânicas ruins e problemas de aquecimento.

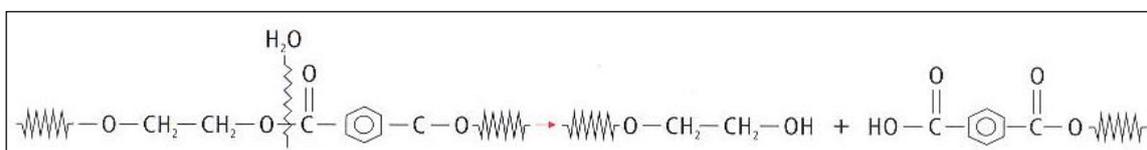


Figura 2.4 - Degradação de degradação hidrolítica (hidrólise) da resina PET.
Fonte: M&G (2009).

A velocidade de hidrólise do PET é muito baixa até 180°C, mas aumenta rapidamente acima dessa temperatura. Portanto, durante o processamento, o PET fundido (260°C a 290°C) sofre rápido e intenso ataque das moléculas de água nas ligações ésteres, causando a quebra das cadeias poliméricas. Isso resulta na redução do peso molecular e, conseqüentemente, numa redução na VI da resina, além do aumento do número de grupos carboxila finais (o aumento de acidez da resina acelera a hidrólise) (M&G, 2009).

Os parâmetros de secagem corretos são uma combinação de tempo e temperatura em um certo fluxo de ar. Os secadores modernos são capazes de gerar o necessário fluxo de ar de 4 m³ / h / kg h (1 cfm / lb h). Nessas condições, os processadores deve calcular o tempo que resina deve permanecer para atingir o nível desejado de umidade. Uma vez

que este tempo de residência tenha sido estabelecido, a temperatura pode ser escolhida a partir do gráfico para a esquerda (Figura 2.5).

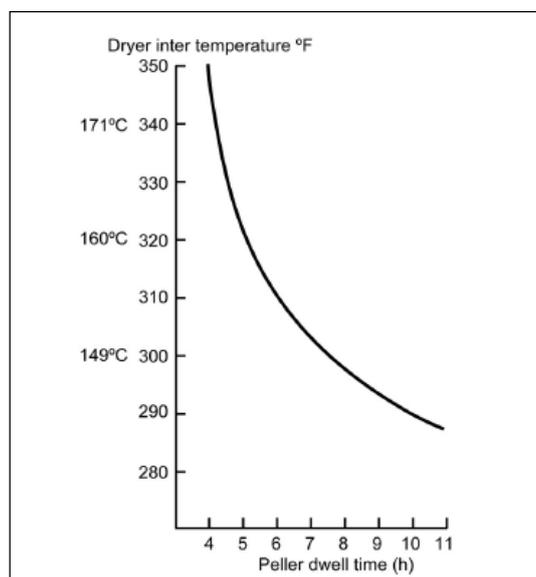


Figura 2.5 - Tempo de secagem e tempo de residência da resina.
Fonte: BRANDAU (2012).

Segundo BRANDAU (2012), temperatura máxima de secagem é de 171°C (340°F). Temperaturas mais elevadas levam à oxidação, que aparece como amarelamento da resina. Secagem inadequada pode levar queda na IV alteram o comportamento das pré-formas durante o processo de sopro, podem levar a uma menor orientação das moléculas e resultar em garrafas menos resistentes.

Segundo M&G (2009), o tempo de residência pode ocorrer degradação térmica da molécula do PET que resulta no aumento do nível de Acetaldeído (AA) gerado. Dois mecanismos são propostos para a formação por decomposição térmica do PET. Um é a decomposição térmica do grupo terminal hidroxiethyl (Figura 2.6).

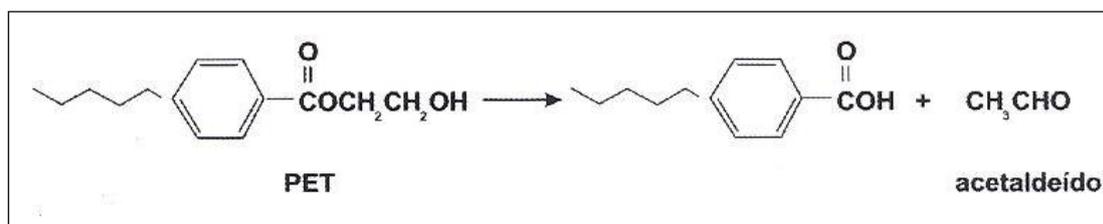


Figura 2.6 - Degradação térmica dos grupos terminais hidroxila.
Fonte: M&G (2009).

E o outro considera que a degradação ocorre preferencialmente pela cisão aleatória da cadeia molecular do PET com a quebra das ligações ésteres. Nesta degradação, formam-se cadeias com grupos terminais ácidos e vinílicos que podem reagir de varias maneiras eliminando o AA (Figura 2.7).

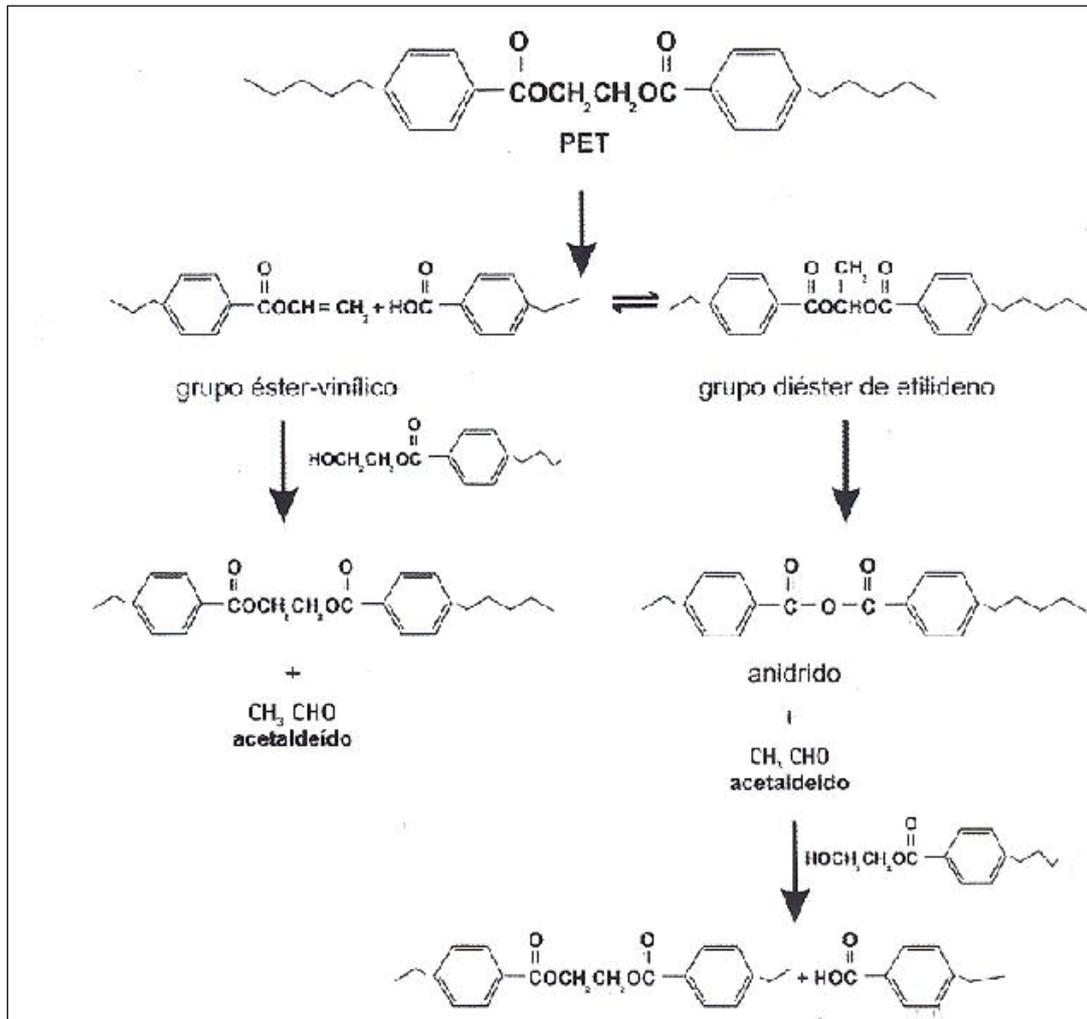


Figura 2.7 - Decomposição das ligações ésteres.

Fonte: M&G (2009).

Conforme escrito por EASTMAN (1987), quando o processo de secagem e injeção da resina está controlado, a viscosidade intrínseca do polímero terá uma perda aceitável, inferior ou igual a 5% do valor inicial. Qualquer perda maior irá aumentar o grau de cristalinidade do polímero, o que atinge a qualidade da claridade, brilho e transparência das pré-formas. A Figura 2.8 apresenta o diagrama modelo do processo de secagem.

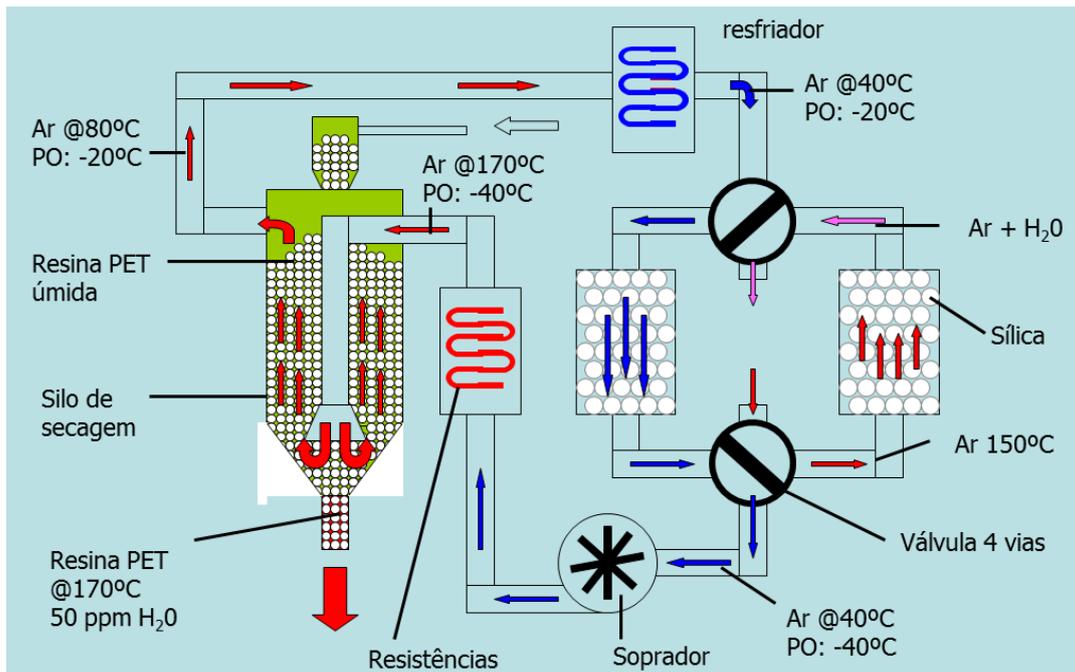


Figura 2.8 - Esquema do processo de secagem.
 Fonte: Adaptado de BRASKEM (2005).

Após o processo de secagem, a resina PET está sólida, seca, a uma temperatura, preferencialmente acima de 100°C, então é alimentada na plastificadora. Nesta etapa, quando necessário, são dosados aditivos à resina (protetores aos raios ultravioleta, concentrados de cor, etc), através de equipamentos específicos para esta finalidade. A resina é transportada para dentro do “canhão” com o auxílio de um parafuso sem fim, com passo de rosca e zonas de pressão bem determinadas para ocorrer a plastificação. A plastificação é muito importante e delicada, pois ocorre a mudança do estado físico da resina, de sólido cristalizado para viscoso e amorfo, por isso possui temperaturas de trabalho, geralmente controladas por resistências, variam conforme o equipamento e estão entre 265 e 305°C (M&G, 2009).

A resina plastificada é transferida para o molde de pré-formas pelo processo de injeção (Figura 2.9). Esta função é executada pelo próprio parafuso sem fim ou por um pistão auxiliar que recebe a resina plastificada do parafuso. O molde de injeção de pré-formas se encontra a baixa temperatura que pode variar de 6 a 20°C devido à circulação em seu interior de água gelada. A resina no molde de injeção solidifica rapidamente a esta baixa temperatura. Se o resfriamento fosse lento, a resina poderia retornar parcialmente ao estado cristalizado, podendo debilitar algumas propriedades do produto final (garrafa, etc). Ao final desta etapa, a pré-forma está pronta, com o gargalo em sua forma definitiva e o corpo que, na esta seguinte, será transformado no corpo da

embalagem final. Nos sistema de dois estágios, ela será estocada e nos sistemas integrados seguirá para o condicionamento (M&G, 2009).

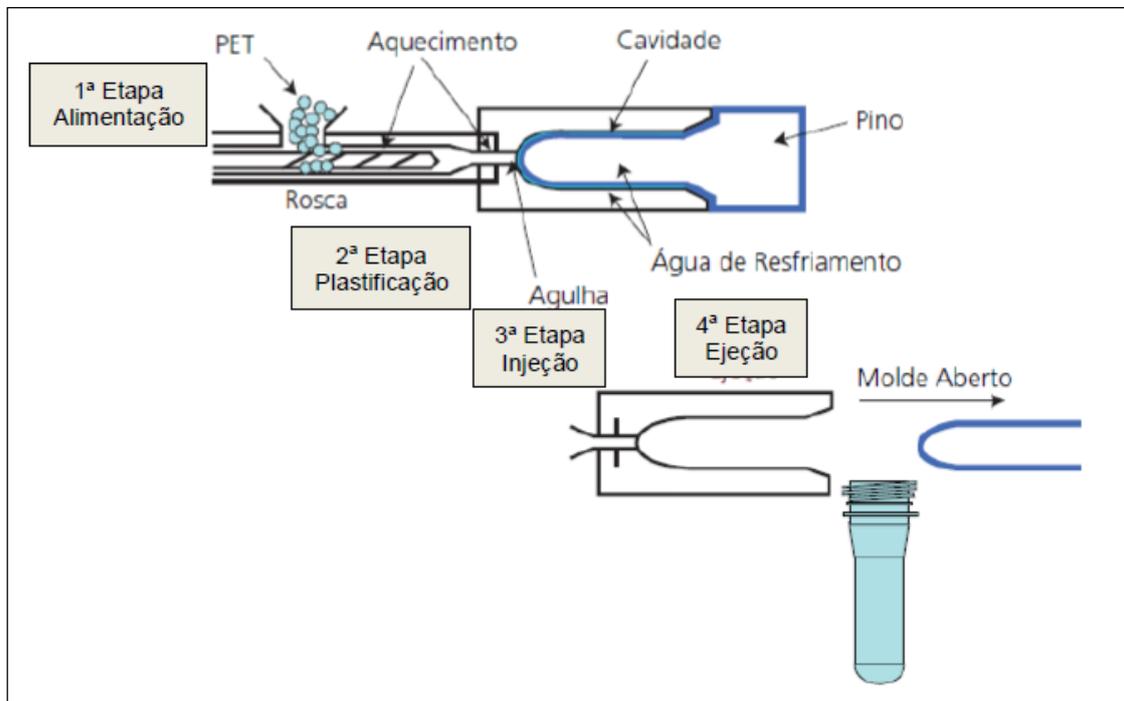


Figura 2.9 - Processo de injeção de pré-formas de PET.
Fonte: AZEVEDO (2016).

2.3.2 - Processo de sopro de garrafas

O processo de sopro passa pelas etapas de (1)abastecimento da pré-forma fria, (2)aquecimento da pré-forma no forno, (3)transferência da pré-forma aquecida para a “roda de sopro”, (4)realização do estiramento, pré-sopro e sopro da pré-forma para produzir a embalagem e (5)transferência da garrafa soprada para a saída da máquina conforme demonstrado na Figura 2.10 (M&G,2009).

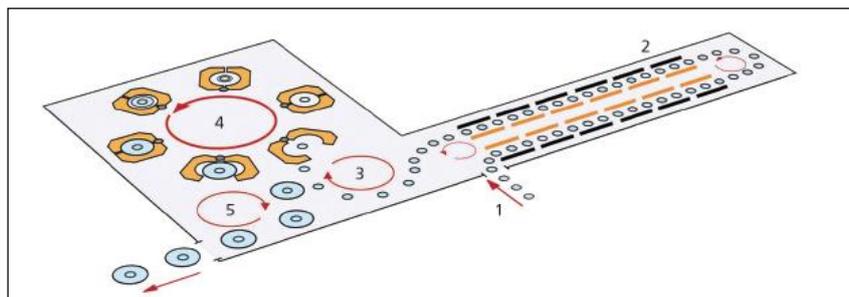


Figura 2.10 - Processo de sopro de garrafas de PET.
Fonte: M&G (2009).

BRANDAU (2012) cita a importância do forno para o perfeito aquecimento das pré-formas e conseqüentemente excelente estiramento. O forno deve ser devidamente projetado para transmitir o perfil de temperatura correto na parede do frasco, dar flexibilidade aos processadores nas seções de aquecimento da pré-forma para a melhor temperatura para a distribuição da espessura da parede mesmo da garrafa, proteger o finish das pré-formas para evitar defeitos.

O aquecimento influencia diretamente na orientação das moléculas, conseqüentemente na distribuição de material, por isso a necessidade de um perfil de aquecimento da pré-forma antes de soprá-la. Nessa fase de aquecimento há influência na coloração do material, que deve ser uniforme para que não haja variação na absorção de energia calorífica. A taxa orientação é realizada pelo produto dos raios dos estiramentos axial e radial, por isso é chamado de biorientação. A biorientação depende da taxa de estiramento do material, da temperatura do processo e da viscosidade intrínseca do PET.

Quanto mais elevada é essa taxa, melhores são os rendimentos mecânicos e as propriedades de barreira de envase. Com resina com viscosidade intrínseca mais alta, o controle da pré-forma durante o sopro é melhor, o que permite controlar melhor a distribuição do material. O estiramento ocorre sob controle de uma haste que penetra o gargalo da pré-forma, é admitido ar comprimido em seu interior a uma pressão que pode variar entre 20 kgf/cm² e 40 kgf/cm². Assim, a pré-forma é estirada, biorientando as moléculas de PET nas direções radial e axial, até que encoste na cavidade do molde de sopro e adquira sua forma final. A Figura 2.11 demonstra essa etapa (M&G, 2009).

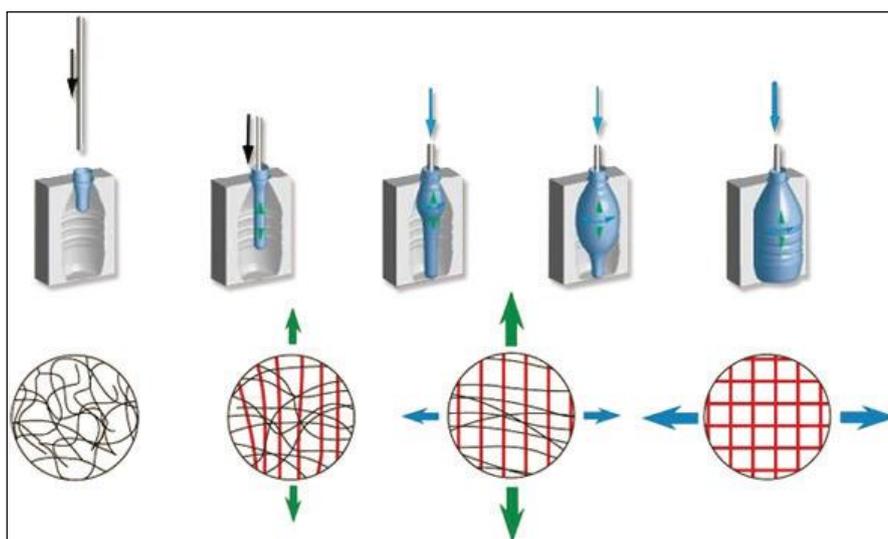


Figura 2.11 - Processo de estiramento do sopro – biorientação do material.
Fonte: M&G (2009).

PRASSAT (2017) explica que no estiramento biorientado, provoca a formação de estresse no material. Quando há tensões nas bases das garrafas podem ocorrer rachaduras e falhas deixando a garrafa com pouca resistência. Essa deficiência é agravada no envase de bebidas carbonatadas que chegam a ter 60 psi de pressão interna.

2.4 - RECICLAGEM DO PET

Embora a não-toxicidade, a durabilidade e a transparência cristalina sejam principais vantagens do PET, sua não biodegradabilidade é uma séria causa de preocupação para os ambientalistas. O PET representa mais de 8% em peso e 12% por volume dos resíduos sólidos do mundo. O aterro não é biodegradável tem limitações, por isso a reciclagem é importante para o meio ambiente (FRANCIS, 2017).

A norma NBR 13230, da ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, padroniza os símbolos que identificam os diversos tipos de resinas plásticas utilizadas. O objetivo é facilitar a etapa de triagem dos resíduos plásticos misturados que serão encaminhados à reciclagem. No caso do PET, ela é representada pelo número “1”, na simbologia oficial (PLÁSTICO, 2018).

Segundo ABIPET (2018), a reciclagem de PET colabora para desenvolvimento sustentável trazendo benefícios sociais, econômicos e ambientais. A Reciclagem das embalagens de PET pós-consumo criou, em menos de 20 anos. Essa indústria baseou-se nas regras determinadas pelo próprio mercado: oferta e procura. Assim, ao criar e desenvolver aplicações para a matéria-prima resultante do processo de reciclagem das garrafas usadas, a indústria do PET determinou uma forte demanda pela sucata.

De acordo com a pesquisa realizada pela DATAMARK, 2017 e divulgada pela ABIPET, 2018, o mercado brasileiro produziu 22,7 bilhões de embalagens PET no ano de 2016, sendo 17,2 bilhões de embalagens de bebidas, Isso representa 20% em relação às embalagens de lata, vidro, PE, PP, PVC e PS (Figura 2.12). Do volume total de consumo de PET, somente 5% é utilizada para fins não alimentícios. E mais de 60% é empregada para refrigerante e água mineral (Figura 2.13).

	Latas	Vidro	PET	PE	PP	PVC	PS	Total
Bebidas	23,5	3,3	17,2	2,5	1,7	0,2	0,7	49,1
Alimentos	4,6	1,4	3,7	0,7	1,7	0,3	33,9	46,3
Não-alimentos	2,8	4,6	1,8	6,6	1,2	0,5	0,3	17,8
Total	30,9	9,3	22,7	9,8	4,6	1,0	34,9	113,2
Share (%)	27,3%	8,2%	20,0%	8,7%	4,1%	0,9%	30,8%	100%

Figura 2.12 - Produção de embalagens rígidas no Brasil – 2016 (bilhões de unidades).
Fonte: DATAMARK (2017).

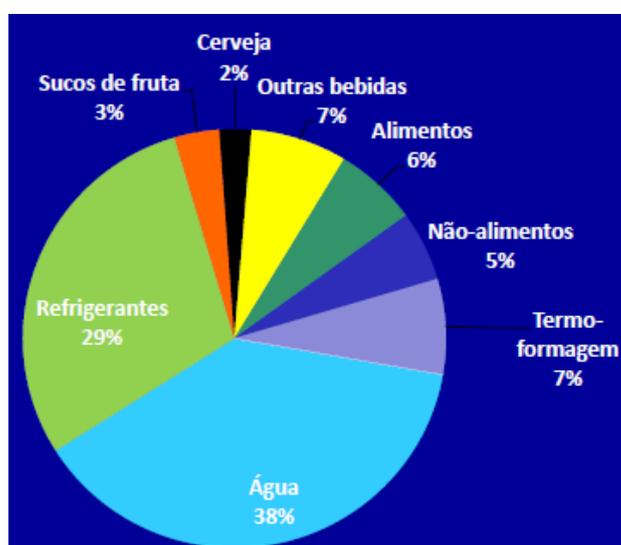


Figura 2.13 - Consumo de embalagens PET por mercado.
Fonte: DATAMARK (2017).

Segundo censo de reciclagem (DATAMARCK, 2017), em todo o Brasil, apenas 51% de PET foi reciclado no ano de 2015, isso representa 274mil toneladas. Enquanto que o alumínio tem 98% de seu volume reciclado e o papelão possui 59%. O vidro e as latas de aço apresentam 47% do volume reciclado e os outros plásticos e caixas assépticas 22% e 21% consecutivamente (Figura 2.14 e 2.15).

	Plásticos (%)	Latas de Alumínio (%)	Vidro (%)	Latas de Aço (%)	PET (%)	Papel e Cartão (%)	Caixas Assépticas (%)
 Brasil	21	98	47	47	51	30	21
 EU	35	71	73	75	57	72	39
 EUA	29	64	34	71	31	64	N/A
 Japão	41	77	70	91	86	80	N/A

Figura 2.14 - Ranking de reciclagem do PET.
Fonte: DATAMARK (2017).

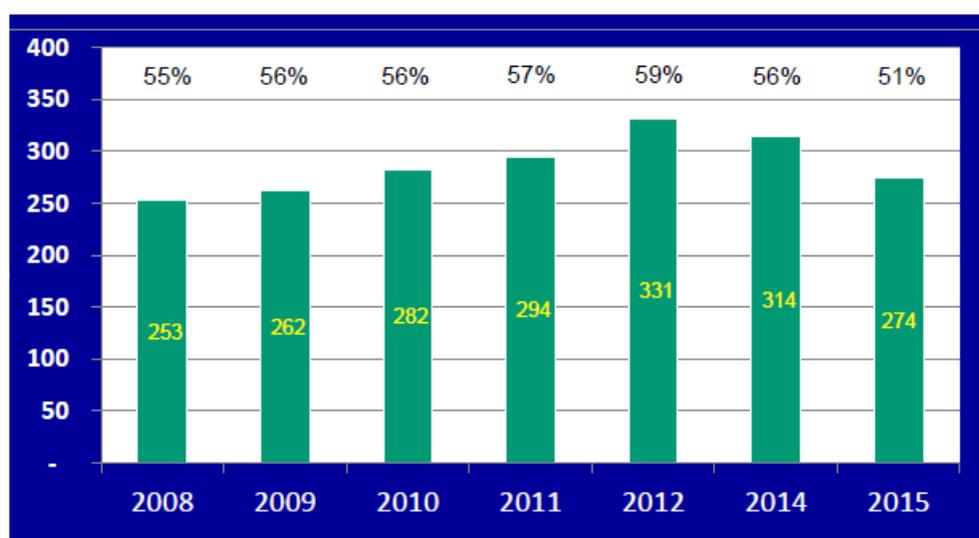


Figura 2.15 - Evolução de reciclagem do PET no Brasil.
Fonte: DATAMARK (2017).

Entre 2016 e 2017, 60% da aplicação do PET reciclado foram destinados para o processo de garrafas bottle2bottle, ou seja, para garrafas de bebidas. Somente 20% do volume reciclado foram para as indústrias têxteis e 7% para automotivos (Figura 2.16).

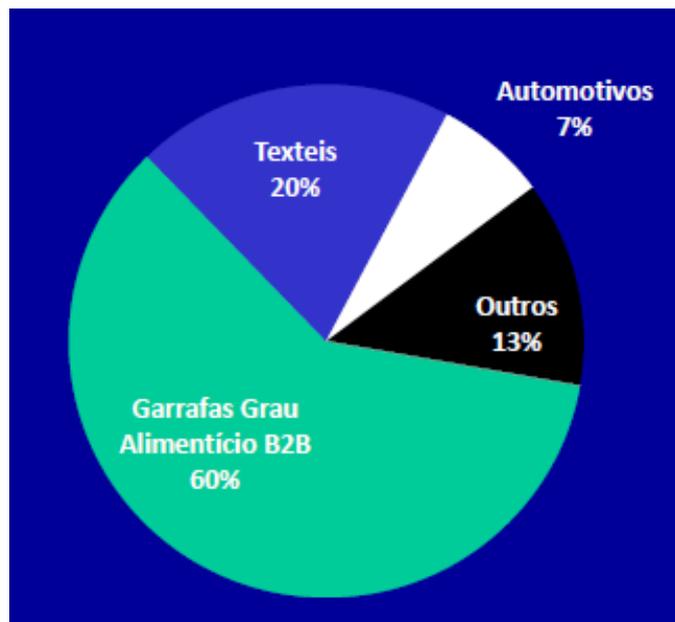


Figura 2.16 - Reciclagem do PET por aplicações – Brasil – 2016/2017.
 Fonte: DATAMARK (2017).

2.5 – RECICLAGEM DO PET GRAU ALIMENTÍCIO

Segundo WELLE (2011), a reciclagem de PET pós-consumo não era possível para embalagens em contato com alimentos, devido ao problema de armazenamento inadequado nas embalagens, bem como substâncias perigosas, produtos de limpeza e hortícolas que poderiam ser absorvidos pelo polímero. Se esses contaminantes não fossem removidos, poderiam migrar para a embalagem. Além disso, aditivos que não são aprovados para materiais de embalagem de alimentos poderiam estar presentes na composição. No entanto, como o PET ser inerte, foi possível estabelecer tecnologias de reciclagem pós-consumo grau alimentício livre desses contaminantes.

De acordo com o informe da ANVISA (2016), aparas virgens do processo que não está contaminado nem degradado e que pode ser reprocessado com a mesma tecnologia de transformação que o originou, pode ser utilizado para a fabricação de embalagens e materiais destinados a entrar em contato com alimentos (item 2.2 da RDC n. 20/2008).

O PET-PCR grau alimentício (PET pós-consumo reciclado de grau alimentício) é obtido após um processo de reciclagem que consiste em uma tecnologia de reciclagem física ou química com alta eficiência de descontaminação, que tenha sido demonstrada por procedimento de validação normalizado (*challenge test* ou equivalente), e que por

isso, conta com autorizações especiais de uso, validadas pela Anvisa (item 2.7 da RDC n. 20/2008).

Baseados nos estudos de KONKOL (2004), após o processo de reciclagem do PET usando a tecnologia de descontaminação aprovada pelo FDA (Food and Drug Administration), os contaminantes específicos de clorofórmio, tolueno, benzofenona, estearato de metilo e octanato de cobre ficaram bem abaixo do limite permitido. O estudo partiu do pressuposto que ocorre mau uso do consumidor final em relação às garrafas PET. Nesse contexto, foram contaminadas embalagens com níveis bem mais altos de contaminantes, do que o permitido pelo FDA, que é 2ppb. Essas embalagens foram submetidas a testes de identificação dos contaminantes nas 4 etapas do processo de reciclagem do processo de reciclagem usando a tecnologia de descontaminação de PET pós-consumo aprovada pelo FDA. Todos os contaminantes estavam presentes em alto nível no flake sem a lavagem de descontaminação. Após a lavagem, o nível diminuiu, porém acima de 2ppb. No entanto quando as amostras foram submetidas ao processo de extrusão e sopro das garrafas os níveis ficaram bem abaixo do limite, salvo o benzofenona que atingiu 2ppb na etapa de sopro das garrafas (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 - Níveis de contaminação de contaminantes de PET após cada etapa do processo de reciclagem.

Contaminante	Nível de contaminação sem lavagem do flake de PET (ppb)	Nível de contaminação com lavagem do flake de PET (ppb)	Nível de contaminação depois de extrusão (ppb)	Nível de contaminação depois do sopro da garrafa (ppb)
Clorofórmio	61,3	5,2	0,5	0,2
Tolueno	176,8	36,1	<0,5	<0,5
Benzofenona	71,3	17,5	3,6	2,0
Estereato de metilo	8,1	1,6	<0,5	<0,5
Octanato de cobre	23,0	0,8	0,4	0,4

Fonte: Adaptado de KONKOL (2004).

As análises cromatográficas feitas por KONKOL (2004) apresentam qualitativamente a presença de componentes no PET virgem (V) e PET reciclado (R), com amostras retidas das etapas de lavagem simples e secagem do processo de reciclagem (Tabela 2.2).

Tabela 2.2 - Identificação dos compostos nas etapas de lavagem e secagem de PET no processo de reciclagem.

Contaminante			Contaminante		
	V	R		V	R
1			20		X
2			21		X
3		X	22	X	X
4		X	23		X
5			24		
6			25		X
7		X	26		
8			27		
9			28		
10			29		
11		X	30		
12			31		X
13		X	32	X	X
14		X	33		
15		X	34		
16			35		
17			36		X
18		X	37	X	X
19		X	38	X	X

Fonte: Adaptado de KONKOL (2004).

Segundo teste de desafio em escala industrial do EFSA (2017) demonstrou eficiência de descontaminação do processo de reciclagem EREMA. Os flocos de PET foram contaminados com tolueno, clorobenzeno, clorofórmio, salicilato de metilo, fenilciclohexano, benzofenona e estearato de metilo, selecionados como contaminantes de substituição em acordo com as diretrizes da EFSA e de acordo com as recomendações da *Food and Drug Administration* (FDA). Os substitutos incluem diferentes pesos moleculares e polaridades para cobrir possíveis classes químicas de contaminantes de interesse e demonstraram eficiência conforme Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Eficiência da descontaminação do processo EREMA em escala industrial.

Substitutos	Concentração^(a) de substitutos antes do passo 3 (mg/kg PET)	Concentração^(b) de substitutos depois do passo 3 (mg/kg PET)	Eficiência da descontaminação^(c) (%)
tolueno	202	1.9	95.4
clorobenzeno	361	3.4	95.4
cloroformio	291	2.2	96.5
salicilato de metil	143	4.9	83.1
fenilciclohexano	364	6.8	90.8
benzofenono	480	14.5	85.0
estereato de metil	360	6.8	90.6

PET: Polietileno terftálico

(a): Concentração inicial do flakes contaminado

(b): Concentração residual calculado do flakes depois da descontaminação

(c): Eficiência da descontaminação no passo 3 do teste do reator no processo challenge

Fonte: Adaptado de JORNAL EFSA (2017).

KONKOL (2004) realizou análises em amostras de PET reciclado em grau flake (somente passando pela etapa de lavagem no processo de reciclagem) e amostras de PET reciclado grau pellet (passando por todas as etapas do processo de reciclagem). Os resultados demonstram % de redução do contaminante, o que estabelece eficiência (Tabela 2.4).

Tabela 2.4 - Níveis de contaminação em PET reciclado grau Flake e grau pellet.

Contaminante	Grau flake		Grau pellet		% Redução
	ppb	σ_{n-1}	ppb	σ_{n-1}	
Ácido dodecanoico	12	0.9	n/d		
Limoneno	1139	274	100	7	91
Benzofenono	309	24	35	1	89
Metil salicilato	897	644	15	1.5	98
n-hexil benzoato	19	15	n/d		
Cineolo	75	75	15	0.1	80
1,2,4-Trimetil-benzeno	20	17	6.3	0.1	69
γ -terpineno	42	10	4.5	2	89
Bifenil	18	2	8.6	0.3	52
4-n-propilanisolo	94	27	4.1	0.1	96
1,2,3,5-tetrametil benzeno	14	2	11	1	21
3-etil-o-oxileno	4.5	1.8	2.3	0.1	49
(-)-mentono	1.2	0.4	2.8	0.2	-133
Naftaleno	33	2	21	2	36
2-metinaftaleno	97	5	14	1	86
1- metinaftaleno	47	5	7.6	1	84
1- etilnaftaleno ne	21	1.5	2.7	0.2	87
2,6-dimetilnaftaleno	69	12	8.4	0.1	88
1,7- & 1,6- dimetilnaftaleno	136	24	23	2	83
1,4- dimetilnaftaleno	21	4	5.2	0.3	75
1,2- dimetilnaftaleno	11	1	4.1	0.3	63
Trimetilnaftaleno isomer1	6.2	0.8	1.7	0.1	73
Trimetilnaftaleno isomer2	5.4	0.6	2.3	0.2	57
Trimetilnaftaleno isomer3	7.9	1.4	2.1	0.2	73
Trimetilnaftaleno isomer4 & 5	14	3	2.4	0.1	83
Trimetilnaftaleno isomer6	8.9	1.5	2.7	0.0	70
Trimetilnaftaleno isomer7	4.2	0.8	3.7	0.1	12

Fonte: Adaptado de KONKOL (2004).

Após realização de *cross-checking* em dez diferentes condições processos de reciclagem em escala laboratorial, WELLE (2016), conclui que a contaminação cruzada de compostos voláteis no PET pós-consumo não tem significância após a reciclagem grau alimentício.

2.5.1 – Tecnologias do PET-PCR - B2B *bottle-to-bottle*

O reprocessamento e a contaminação reduzem a massa molar do PET, consequentemente a viscosidade intrínseca, por isso as tecnologias B2B possuem a etapa de Pós Condensação em estado sólido, ou o processo SSP (CRUZA *et al.*, 2017).

Para FRANCIS (2016), a reciclagem B2B, além da descontaminação, é importante que a viscosidade do PET continue nas especificações do PET virgem. Portanto, etapas de reciclagem especiais baseadas em tratamentos de alta temperatura e vácuo foram introduzidos para aumentar a viscosidade do reciclado.

Segundo WELLE (2011), embora existam muitas tecnologias diferentes comercialmente, os processos de limpeza profunda dos flakes usam tipicamente as etapas de tratamento de alta temperatura, de vácuo ou gás inerte e de superfície com produtos químicos não perigosos no processo a fim de diminuir a concentração de indesejadas substâncias nos polímeros.

O processo de reciclagem de superlimpeza de PET, passa por lavagem convencional somado à retirada de residual de rótulos ou outros materiais, depois passa por uma re-extrusão pelo processo de vácuo entre 280°C a 290°C, passando da transformação de flakes para pellets em estado amorfo, após essa etapa, há outra descontaminação com vácuo de gás inerte a uma temperatura entre 180°C a 230°C por mais de 6 horas que é o processo de policondensação, resultando em pellets cristalizados

De acordo com M&G (2015), o processo produtivo B2B é constituído pelas linhas de lavagem de garrafas PET pós-consumo, linha de extrusão de Flakes (flocos) PET e linha de Pós-Condensação no Estado Sólido (SSP).

As garrafas PET pós-consumo passam por etapas de seleção automatizada, complementada também por inspeção e seleção visual final e lavadas. Após os processos de lavagem, os flakes PET vão para linha de extrusão (refusão), onde é obtido o PET-PCR no estado amorfo. Após a extrusão, o PET-PCR amorfo é submetido a uma etapa de pós-condensação no estado sólido, para aumento da sua viscosidade intrínseca (Figura 2.17).

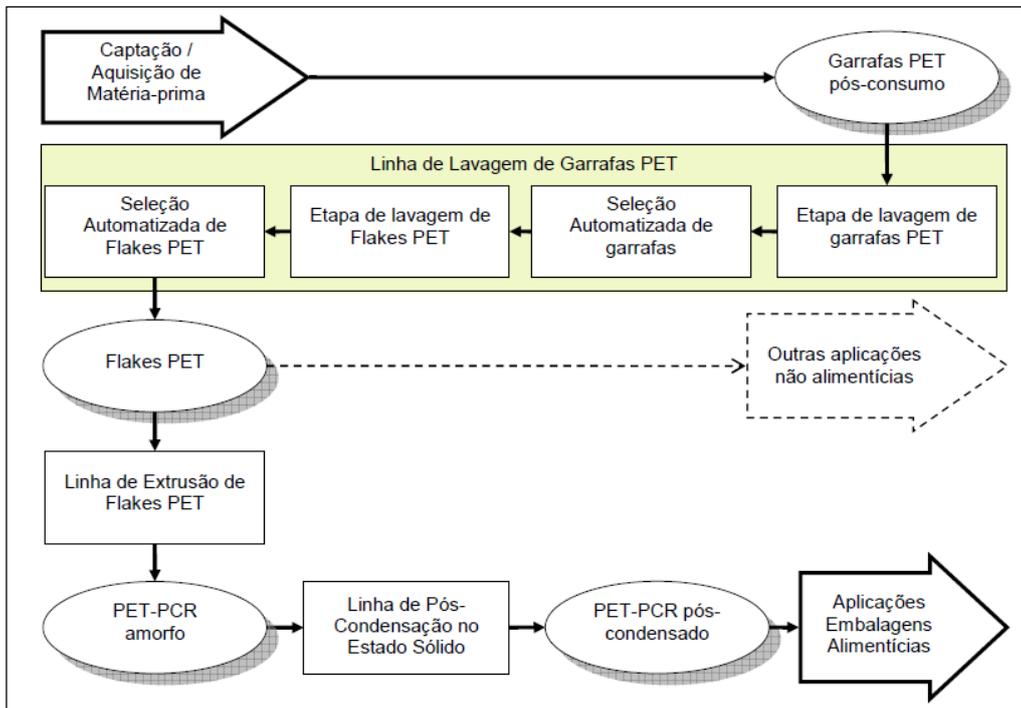


Figura 2.17 - Fluxo do processo produtivo do PET-PCR.
 Fonte: M&G (2015).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 – METODOLOGIA

As amostras do PET-PCR submetidas às análises de migração e características de qualidade terão exigência de especificações iguais às do PET-V e seguirão os seguintes parâmetros técnicos:

- Proporção de 80% de resina PET-V do fabricante A e 20% de resina PET-PCR do fabricante B;
- Máquina injetora Husky Hypet 500ton 128cavidades;
- Máquina sopradora Sidel SBO 12/12 modelo Universal;
- Empresa do PIM como fabricante de pré-formas;
- Empresa da cidade de Jundiaí – SP como fabricante das garrafas;
- Pré-forma de 41g;
- Garrafas de *2000 ml NR PET Contour Bottle*.

As empresas foram escolhidas por apresentarem produção de larga escala, no modelo de dois estágios (injeção e sopro) e com exigências de requisitos de qualidade do maior fabricante de bebidas do mercado brasileiro.

A proporção da mistura de 80/20 foi indicada pelo fabricante da resina PET-PCR, baseado nos cálculos de demanda a fim de que o processo seja contínuo.

O peso da pré-forma, o modelo da garrafa e as máquinas, assim como as características de qualidade, foram indicadas pela engenharia da empresa fabricante da embalagem. As especificações de qualidade e os limites de migração de residual de químicos serão considerados os mesmos para o PET-V.

Os valores de migração de residual de químicos do PET-PCR serão obtidos através de ensaios de migração total e específica de metais. Será realizado em laboratórios credenciados pela ANVISA, com base na Resolução – RDC n° 51 e RDC n° 52 de 26/11/2010 publicada pela ANVISA/MS (Agência Nacional de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde). Regulamento Técnico Mercosul / GMC / RES. n° 32/10 de 15/06/2010. Determinação por emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (ICP OES) e geração de vapor frio para mercúrio e arsênio (CVG-ICO

OES). Método potenciométrico para fluoretos do Standard Methods 4500F°C. Método íon-seletivo. Norma DIN EN Série 1186 (EN 1186-1 “*Materiais and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration*”).

Para a comparação da qualidade das embalagens para bebidas fabricadas a partir do uso da mistura do PET-V e PET-PCR numa proporção de 80/20, serão consideradas as seguintes características nas pré-formas:

- Viscosidade Intrínseca (VI);
- Acetaldeído (AA);
- Análise Visual: Black Speck (manchas pretas) e variação de cor.

Para qualidade das garrafas sopradas, serão sopradas 36000 pré-formas e de maneira aleatória, serão coletadas 1 garrafa de cada molde de sopro para análise nas garrafas, sendo consideradas as seguintes características:

- Dimensional das partes críticas e espessura da distribuição de material;
- Stress Cracking;
- Capacidade Volumétrica;
- Queda Livre;
- Burst test;
- Estabilidade térmica.

3.1.1 – Método e materiais para análise de VI

A VI influência no estiramento do pré-sopro e na moldagem. O desempenho mecânico e físico da garrafa também está relacionado com a VI. Os testes de VI serão realizados em 21 amostras pelo método da norma ASTM 4603/2003 por dissolução e viscosímetro capilar cedidos pela empresa do Pólo industrial de Manaus, utilizando o equipamento Lauda (Figura 3.1), viscosímetro capilar Ubbelohde, moinho de bancada, nitrogênio líquido, agitador magnético, capela, vidrarias, reagente 1,2 diclorobenzeno PA, fenol PA, Acetona PA, Clorofórmio PA, estufa de 0 a 400°C, dissecador, termômetro digital, peneira granulométrica 325mesh e cronômetro. A fórmula utilizada foi a relação de Billmeyer Eq. (3.1).

$$\eta = 0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)/C \quad (3.1)$$

Sendo:

$\eta_{in}^{30^{\circ}C}_{0,5\%}$ = viscosidade inerente a 30 °C e em concentração de polímero de 0,5 g/dl

(dimensões de viscosidade inerente são dl/g);

η_r = viscosidade relativa = t/t_0 ;

t = tempo médio de fluxo de solução de polímero, s

t_0 = tempo médio de fluxo de solvente puro, s

C = concentração da solução de polímero, g/dl.



Figura 3.1 - Equipamento Lauda para análise de VI.

3.1.2 – Método e materiais para análise de AA

O teste de AA é para garantir que as concentrações de acetaldeído liberadas da parede das garrafas de PET não excedem os limites estabelecidos. Os testes AA serão realizados em 75 amostras pelo método da norma ASTM F2013/2005 utilizando cromatógrafo gasoso Perkinelmer (Figura 3.2), gás nitrogênio, hidrogênio, ar sintético, padrão de AA e micro seringa.

Os parâmetros do método cromatográfico são:

- Tempo do experimento: 3min;
- Tempo da Corrida: 3 min;
- Detector Fid;
- Temperatura programada do forno: 120°C;
- Temperatura programada do injetor: 160°C;
- Temperatura de controle do detector: 200°C;

- Coluna 2m de vidro ¼” ;
- Fluxo do N2: 35 ml/min;
- Fluxo do H2: 45 ml/min;
- Fluxo do Ar Sintético: 420 ml/min.



Figura 3.2 - Equipamento Perkinelmer para análise de AA.

3.1.3 – Método e materiais para análise visual (*black speck* e variação de cor)

Será realizada amostragem durante o processo produtivo de pré-formas para análise visual. Sendo 148 amostras de 128 elementos a cada 1h de produção, ou seja, considerado 149 horas para estudo, que equivale a aproximadamente a mistura de 36 toneladas de PET-PCR e 143 toneladas de PET virgem. As análises visuais serão delimitadas às variáveis de *black speck* e variação de cor. Para estas análises haverá apoio de um dispositivo com luz natural e polarizada (Figura 3.3) e lente graduada, porém a análise é baseada a olho humano.



Figura 3.3 - Dispositivo com luz natural e polarizada para teste visual.

3.1.4 – Método e materiais para dimensional das garrafas

Esse teste tem o objetivo de medir a espessura da parede em regiões distintas da garrafa para monitorar e comparar com o desempenho físico. O dimensional das garrafas será realizado por um traçador de altura digital mitutoyo com apalpador, será dimensionado a altura total da garrafa, os diâmetros do neck ring, da cintura e do calcanhar/base. A espessura da distribuição do material será usado equipamento magna-mike com esferas de 1/8 polegadas (Figura 3.4) nas regiões críticas das garrafas (ombro superior, ombro, corpo, cintura, calcanhar, área do fundo, curvatura, ponto de injeção). A Figura 3.5 indica as posições de medição na garrafa.



Figura 3.4 - Equipamento Magna Mike.

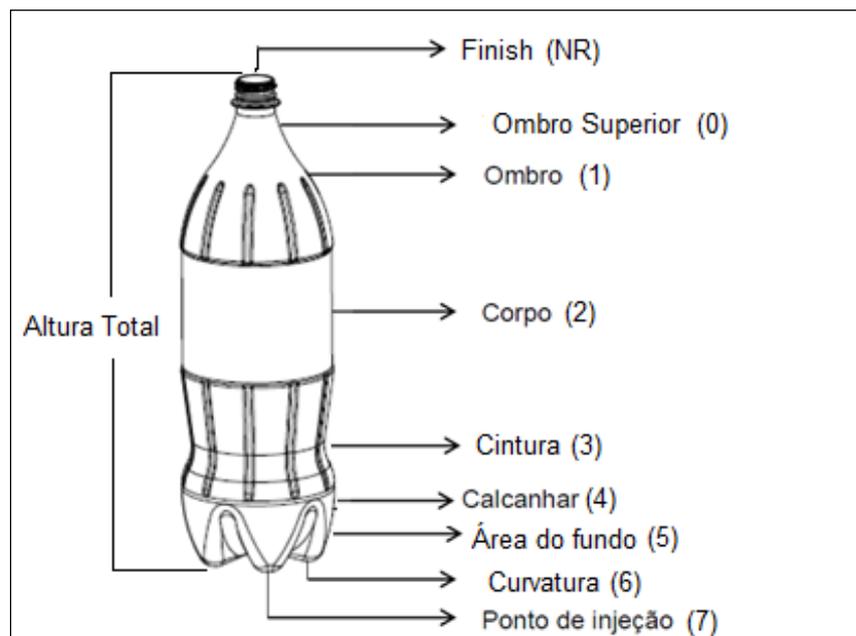


Figura 3.5 - Indicação das regiões para medição na garrafa PET.

3.1.5 – Método e materiais para *stress cracking*

O teste de *stress cracking* determina o nível de resistência de uma garrafa PET sob exposição ao hidróxido de sódio (NaOH). Um modo conhecido de ataque de *stress cracking* em garrafas carbonatadas é por íon hidróxido. Uma garrafa que tem mais resistência ao ataque de hidróxido de sódio deve ser mais resistente a iniciadores de *crack* do estresse em que uma garrafa pode ser exposta durante sua tempo de vida considerando exposição a agentes químico considerados de base, como detergentes, sabões etc. O PET é sensível à estes ataques químicos e pode ocorrer a elaboração dos *crack*.

Serão utilizados os seguintes materiais:

- pHmetro;
- Máquina de Stress Cracking;
- Balança com três casas decimais;
- Bureta Volumétrica de 25 ml;
- Suporte com garra para bureta;
- Espátula;
- Vidro de relógio;
- Pipeta volumétrica 10 ml;
- Erlenmeyer 50 ml;
- Balão volumétrico;
- Cuba;
- Bicos;
- Cronômetro;
- Ar comprimido regulado aproximadamente para 60psi;
- NaOH PA;
- Fenolftaleína 0.5% em solução;
- Solução de Ácido Clorídrico (HCl) 0.5N;
- Água Destilada.

A solução de NaOH deve ter teor de pureza de 98,5%. A quantidade de NaOH PA deve ser pesada e adicionada lentamente em água destilada no balão volumétrico. Deve ser agitado até que a solução de NaOH fique bem dissolvida e a solução se torne homogênea.

A solução homogênea deve ser concentrada a 0,2% e com pH aproximadamente de 12,6. O pH deve ser conferido com pHmetro.

As amostras de garrafas devem ser envasadas com água até a altura do nível de enchimento de 2000 ml e colocar pressão aproximada de 60psi de ar comprimido de forma que simule uma garrafa com de $4,4 \pm 0,1$ volumes de CO₂.

Oito minutos depois da pressurização das garrafas, deve ser marcado o nível do líquido de cada garrafa, e em seguida, colocadas cuidadosamente em um recipiente individual com solução de NaOH a 0,2% em temperatura ambiente (Figura 3.6).

A solução deve cobrir a base da garrafa até a parte superior da linha do molde (calcanhar). O tempo de exposição deve ser monitorado com cronômetro.

As amostras devem ser verificadas a cada 5 minutos e permanecer em contato com a solução no tempo mínimo de 15 minutos. Qualquer observação deve ser anotada.



Figura 3.6 - Dispositivo do teste de stress cracking.

3.1.6 – Método e materiais para capacidade volumétrica

A capacidade volumétrica determina se a garrafa comporta o volume exigido dentro do fill point do projeto. Para esse teste será utilizado balança semi analítica, seringa ou pera de fill point, tabela de conversão de densidade de água versus temperatura (tabela 3.1), termômetro de 0 a 100 °C e água destilada.

As amostras de garrafas serão pesadas vazias e registrado o peso tara. As garrafas serão envasadas com água destilada até o nível do finish, depois a água será aspirada com a seringa ou pera de fill point até o nível de água abaixo da ponta da seringa. A garrafa com água no nível do fill point será novamente pesada e será calculado o volume de enchimento utilizando a formula de conversão Eq. (3.2).

$$V = \frac{\text{Peso (g)}}{\text{Densidade (g / ml)}} \quad (3.2)$$

Sendo:

Peso= Peso da quantidade de água contida na garrafa (resultado da segunda pesagem);

Densidade= Valor da densidade da água considerando à temperatura no ensaio.

3.1.7 – Método e materiais para queda livre

O teste de queda livre simula a resistência da garrafa durante possíveis quedas durante a prateleira. O teste está relacionado com uma boa distribuição de material durante o processo de sopro. Para esse teste devem ser utilizados termômetro, manômetro, tampas plásticas, dispositivo para ensaio de queda livre e água carbonatada com $4,3 \pm 0,1$ volume de gás.

As garrafas serão envasadas o nível de enchimento (fill point) com água carbonatada $4,3 \pm 0,1$ volume de gás e submetidas à queda livre de 1,8m de altura a 60 graus de inclinação (Figura 3.6). As amostras não poderão se romper na base na primeira queda, em ambas as situações, deverão manter a estabilidade quando colocadas em pé após a queda. Será verificada a presença de vazamentos ou deformação excessivo.

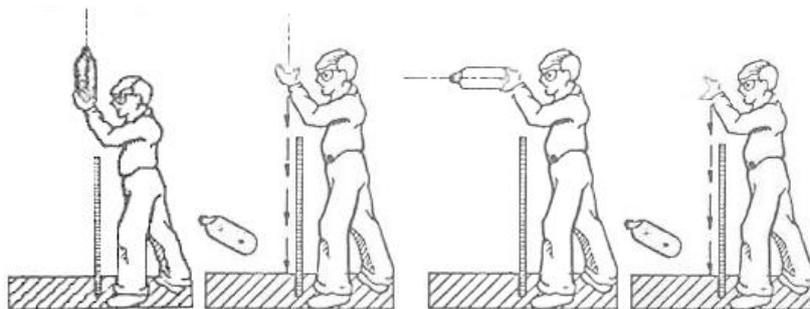


Figura 3.7 - Indicação do teste de queda livre.

3.1.8 – Método e materiais para teste *burst*

O teste burst simula a pressão interna e expansão volumétrica da garrafa para determinar a pressão de ruptura. Para esse teste será utilizado um equipamento *burst test*

Flutrol modelo fabricado em 2006-2007 com marcador de pressão, suprimento de ar comprimido e sistema de drenagem para escoamento de água.

As amostras de garrafas devem ser colocadas no equipamento *burst test* e iniciar a pressurização até que ocorra a explosão. A localização e a pressão do estouro devem ser anotadas.

3.1.9 – Método e materiais para análise de expansão dimensional submetido à temperatura (EDT)

O teste de expansão dimensional submetido à temperatura (EDT) expõe as mudanças dimensionais das garrafas submetidas à pressão interna. Para esse teste será utilizado água carbonatada, tampas plásticas com lacre, suporte de finish, traçador de altura, paquímetro, manômetro, termômetro e medidor de perpendicularidade.

As amostras serão envasadas e pressurizadas com volume de gás de 4,3, estabilizadas a temperatura de 22°C e submetidas à medição com traçador de altura e paquímetro nos pontos específicos da garrafa: altura total, diâmetros do ombro, do painel de rotulagem, da cintura e do calcanhar. Os pontos medidos serão marcados para próxima medição que será realizada após submissão das amostras à 38°C durante 24h. A perpendicularidade da garrafa, a temperatura e a pressão interna serão medidos nas duas fases do teste.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - COMPARAÇÃO DOS VALORES DE MIGRAÇÃO DE RESIDUAL DE QUÍMICOS DO PET-V E DO PET-PCR

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos ensaios de migração total e específica de metais de pré-formas produzidas com a mistura de 80% PET virgem e 20% PET-PCR. A última coluna da Tabela 4.1 refere-se à exigência da legislação brasileira, que é a mesma tanto para virgem quanto para PCR.

Todos os valores obtidos dos ensaios de migração estão abaixo dos limites estabelecidos pela ANVISA, portanto, assim como o PET-V, a mistura 80/20 de PET-V e PET-PCR atende os requisitos legais de migração da embalagem.

Tabela 4.1 - Resultados de Migração Total e Específica PET-PCR.

Elementos	PET-PCR 80/20 (mg/Kg)	Legislação (mg/Kg)
Total (ácido acético)	30,8	< 50,00
Zinco	0,5	< 25,0
Bário	0,5	<1,0
Flúor	0,5	<0,5
Boro	0,1	<0,5
Antimônio	0,04	< 0,04
Prata	0,02	<0,05
Chumbo	0,01	< 0,01
Estanho	0,1	< 1,2
Arsênio	0,005	< 0,01
Cobre	0,05	< 5,0
Mercúrio	0,001	< 0,005
Cromo	0,005	< 0,05
Cádmio	0,002	< 0,005

4.2 - COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DO PET VIRGEM E DO PET-PCR

4.2.1 – Característica AA

Não foi encontrados valores fora da especificação de 5ppb de AA das amostras com PET-V e PET-PCR na proporção 80/20 conforme demonstrado na Figura 4.1. Estatisticamente, o desvio padrão *overall* foi de 0,55 e CPU de 2,45 e a probabilidade dessa característica sair do limite máximo de especificação é de 0ppm. A curva de Gauss está bem nítida e indica que o processo é capaz e garante o atendimento dos limites da qualidade.

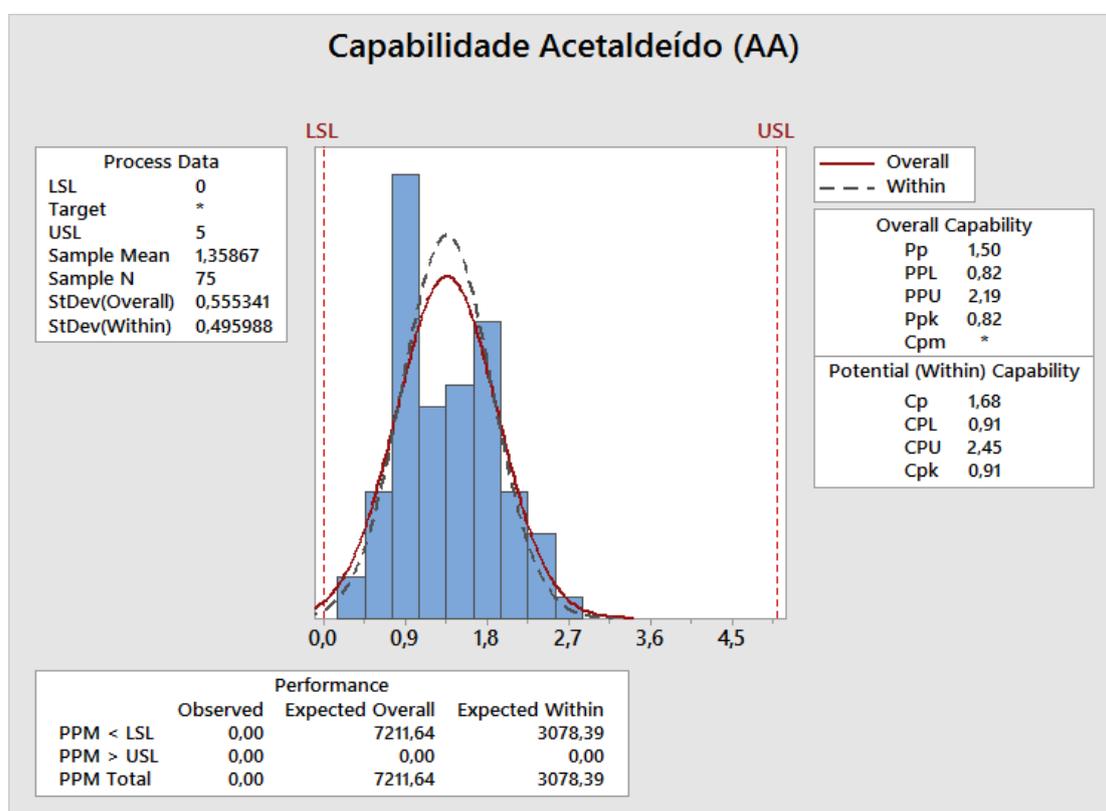


Figura 4.1 - Capabilidade Acetaldeído (AA) – PET-PCR.

A Figura 4.2 abaixo, apresenta o histórico dos resultados de AA de pré-formas produzidas com PET Virgem na empresa do PIM. O desvio padrão *overall* foi de 0,64 e CPU de 2,83. O histórico considerado no estudo reflete comportamento da mesma máquina injetora e periféricos considerados na amostragem da Figura 4.1.

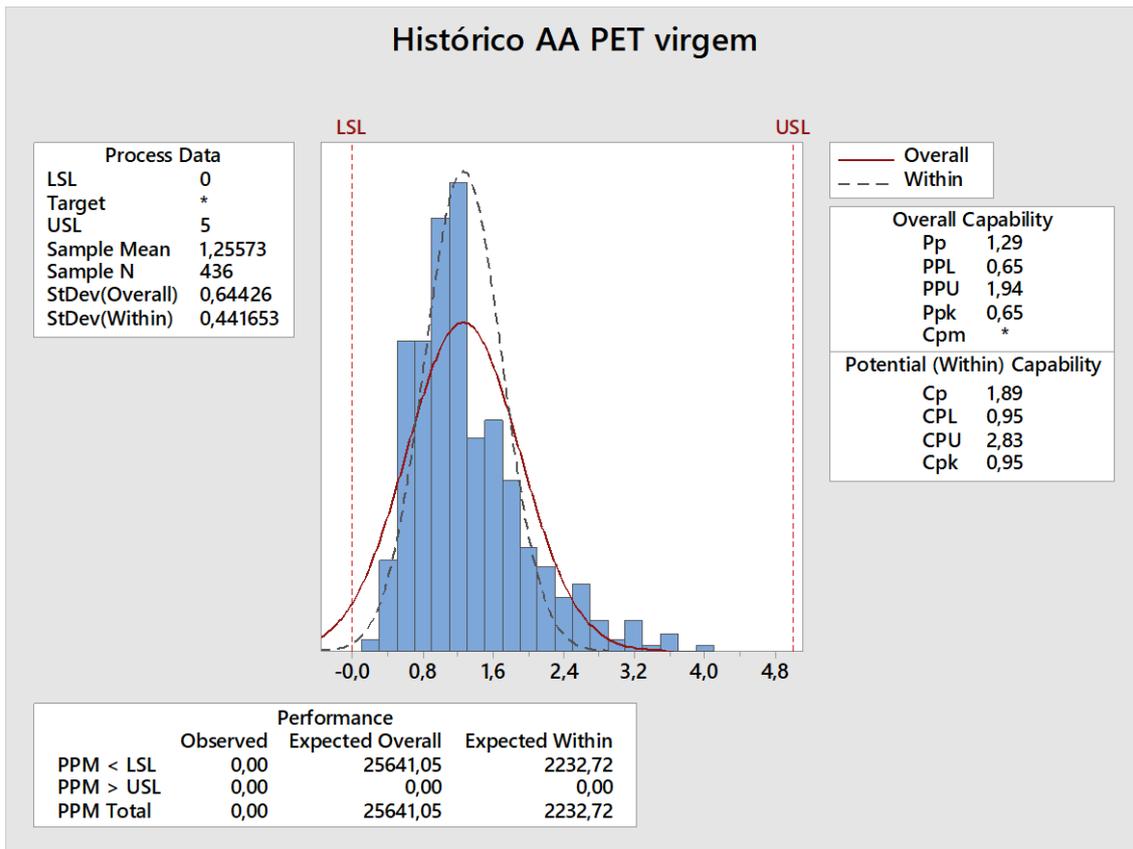


Figura 4.2 - Histórico (AA) – PET virgem.

Não foi observado relevante diferença dos resultados de AA entre a produção do PET-V e a mistura de PET-V e PET-PCR na proporção de 80/20, a variação entre os resultados obtidos não representa mudança significativa no processo.

O AA é uma substância derivada do petróleo, inerente ao processo de fabricação da resina. A geração de AA ocorre por meio de degradação do polímero quando exposto a tempo de residência demasiado e calor excessivo, principalmente nas etapas de secagem e fusão, ou seja, na extrusão do flakes do processo da resina PCR e na secagem e extrusão / cisalhamento da resina no processo de injeção.

Portanto, pode-se afirmar que houve assertiva aditivção na etapa de SSP no processo da resina PET-PCR de maneira que os parâmetros de injeção principalmente no processo de secagem e cisalhamento absorveram qualquer eventual mudança com o incremento do PET-PCR sem aumentar a geração de AA garantindo o atendimento à especificação de qualidade.

4.2.2 - Característica VI

A Figura 4.3 apresenta os resultados de VI das amostras com PET-V e PET-PCR na proporção 80/20. O desvio padrão *overall* foi de 3,56 e CPK de -0,31. A média encontrada foi de 0,79dL/g, é perceptível o deslocamento da curva tendendo para fora do limite da especificação mínima. Os valores representam uma variação maior do que os limites de especificação, não projetam processo estável, há uma incapacidade do processo em manter a VI próximo da VI do PET-V.

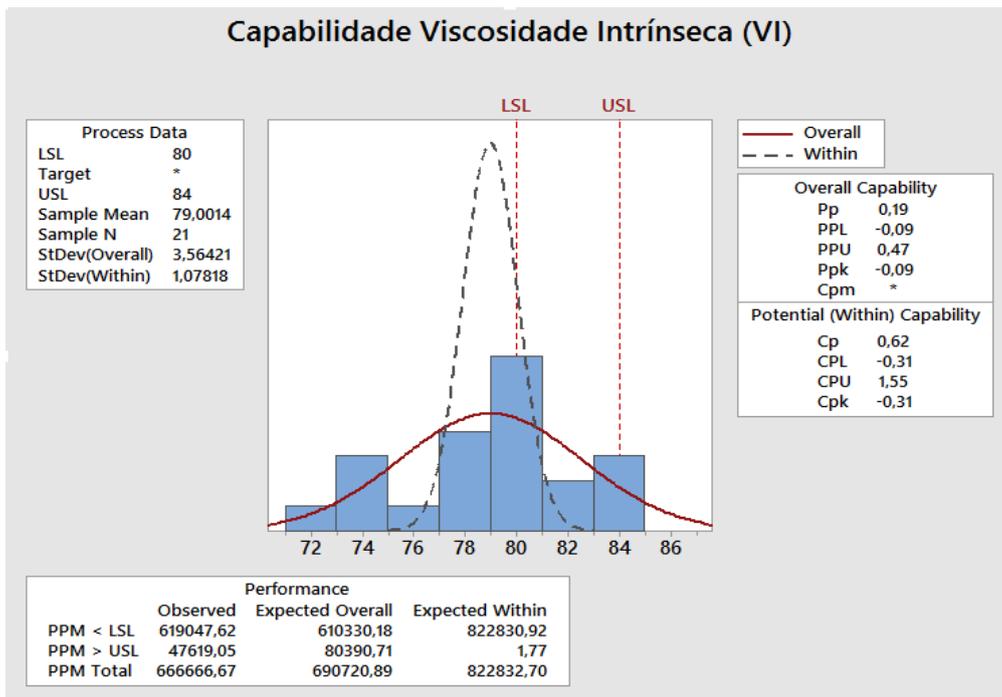


Figura 4.3 - Capabilidade Viscosidade Intrínseca (VI) – PET-PCR.

O histórico dos resultados de VI de pré-formas produzidas com PET-V apresentado pela Figura 4.4 reflete comportamento da mesma máquina injetora e periféricos considerados na amostragem do gráfico 4.3. Possui desvio padrão *overall* de 1,15 e CPK de -0,02. O motivo do CPK baixo são os valores abaixo de 0,80dL/g. A literatura de EASTMAN (1987) explica que o processo de secagem é controlado quando a queda da VI for inferior ou igual a 5% do valor inicial. O valor inicial da resina virgem é de 0,84dL/g, portanto a VI deveria estar acima de 0,80dl/g, no entanto foram encontrados valores até 0,77dL/g no histórico.

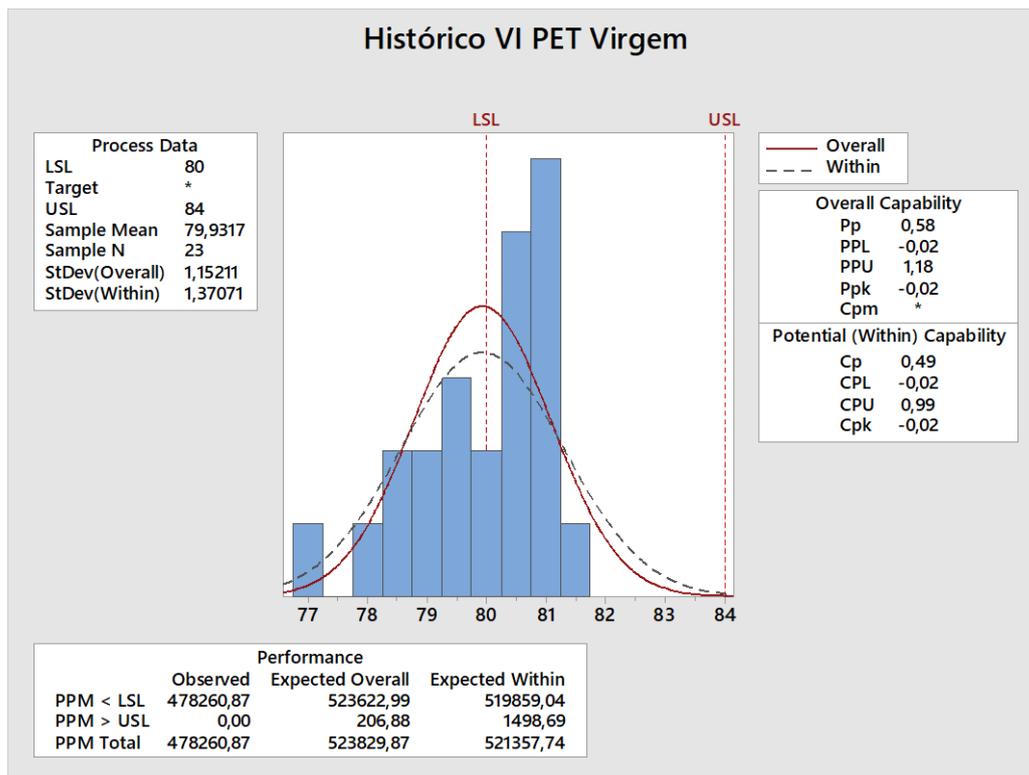


Figura 4.4 - Histórico (VI) – PET virgem.

Segundo EASTMAN (1987), qualquer perda maior irá aumentar o grau de cristalinidade do polímero, o que atinge a qualidade da claridade, brilho e transparência das pré-formas. Segundo a empresa do PIM estudada, 0,77dL/g de VI não afeta as propriedades do produto. Porém a variação entre os resultados apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4 representa mudança significativa fazendo com que a VI seja uma característica de qualidade crítica com o uso da mistura do PET-V e PET-PCR.

A absorção de água pela resina PET ocorre até uma concentração de equilíbrio que depende de vários fatores, tais como tempo e temperatura de armazenagem, umidade relativa da atmosfera, cristalinidade, formato e tamanho dos grãos (M&G, 2009). Considerando que os fatores de tempo e temperatura de armazenagem e umidade relativa da atmosfera permanecem nos mesmos padrões, pode-se isolar os fatores de cristalinidade e formato dos grãos da resina para investigação da causa da variação dos resultados de VI entre PET-V e mistura com PET-PCR.

Para efeito de conhecimento foi comparado a resina virgem com a resina PCR a olho nu e observado sensível diferença (Figura 4.5), o PET-PCR tem menor tamanho e não possui cortes padronizados comparado com o PET-V. Segundo M&G (2009), quanto menor é o tamanho do grão, maior é a umidade de equilíbrio na resina, esse efeito é

atribuído à maior área superficial à adsorção (para uma mesma quantidade de amostra, quanto menor é o grão, maior é a área superficial total).

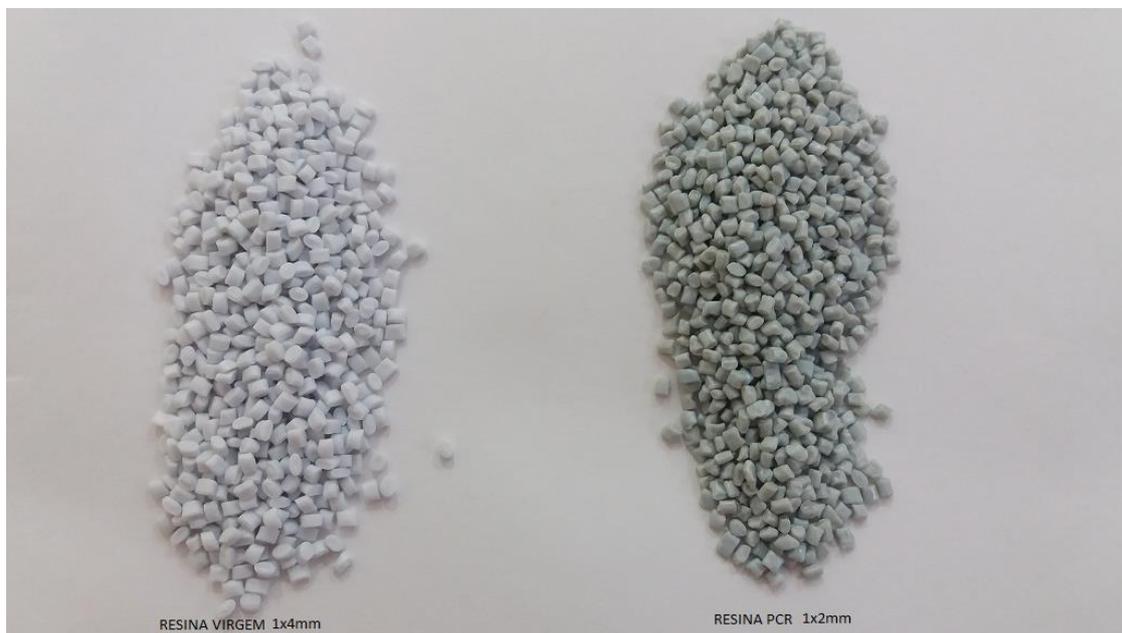


Figura 4.5 - Comparação visual entre resina virgem e resina PCR.

Apesar de não ter considerado análise de cristalinidade nesse trabalho, foi realizado a comparação entre PET-V e PET-PCR pelo método ASTM1505, pois possui grande influência no processo de secagem acarretando na estabilidade da VI. O resultado foi de 52,7% no PET-PCR e 55% no PET-V, demonstrando que o PET-PCR absorve umidade mais rapidamente do que o PET-V. A Figura 4.6 ilustra o efeito do grau de cristalinidade da resina na absorção de água, quando exposta a uma atmosfera com 50% de umidade relativa e temperatura ambiente de 25°C. Nas mesmas condições de temperatura, umidade relativa, forma e tamanho dos grãos, a absorção de água é muito mais rápida e em maior quantidade quanto menos cristalino for o PET. Portanto, levando-se em consideração esse efeito, a alta cristalinidade das resinas PET contribui para uma menor absorção de umidade durante o período de estocagem. (M&G, 2009).

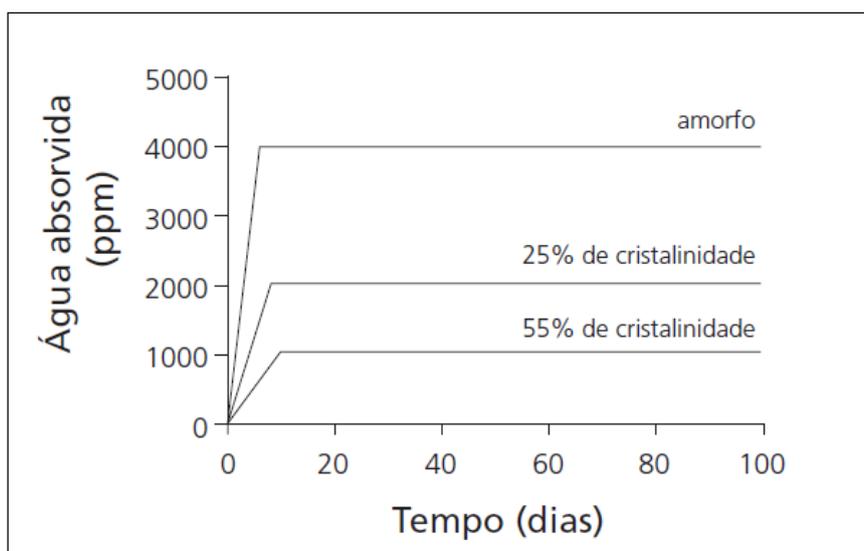


Figura 4.6 - Efeito da cristalinidade na umidade dos grãos.
Fonte: M&G (2009).

4.2.3 - Característica visual - black speck – manchas pretas

Defeitos visuais específicos de *black speck* ocorrem quando há soltura de pequenos pedaços de material carbonizado principalmente pelo processo de extrusão. Quando ocorre aparecimento de *black speck* acima de 3 mm ou cujo somatório das medidas na maior dimensão seja maior que 3 mm nos produtos fabricados com resina virgem é considerado defeito crítico, sem tolerância de aceitação. Quando a dimensão for abaixo de 3 mm, o controle é estético e a produção monitorada para correção e melhoria.

Durante o acompanhamento de *black speck* com PET-V e PET-PCR não houve evidências de aparecimento nas dimensões maiores ou iguais à 3mm. Ocorreu aparecimento nas dimensões entre 0,5m e 1mm e menores do que 0,5mm.

A Figura 4.7 apresenta o resultado das inspeções de monitoramento visual nas dimensões entre 0,5mm a 1mm. Observado que na maioria da amostragem não foi observado *black speck*, e o maior número de peças detectado foi 6 em três amostras. A Figura 4.8 demonstra a possibilidade de especificação de no máximo 10 para expectativa de 0ppm fora dos limites máximos.

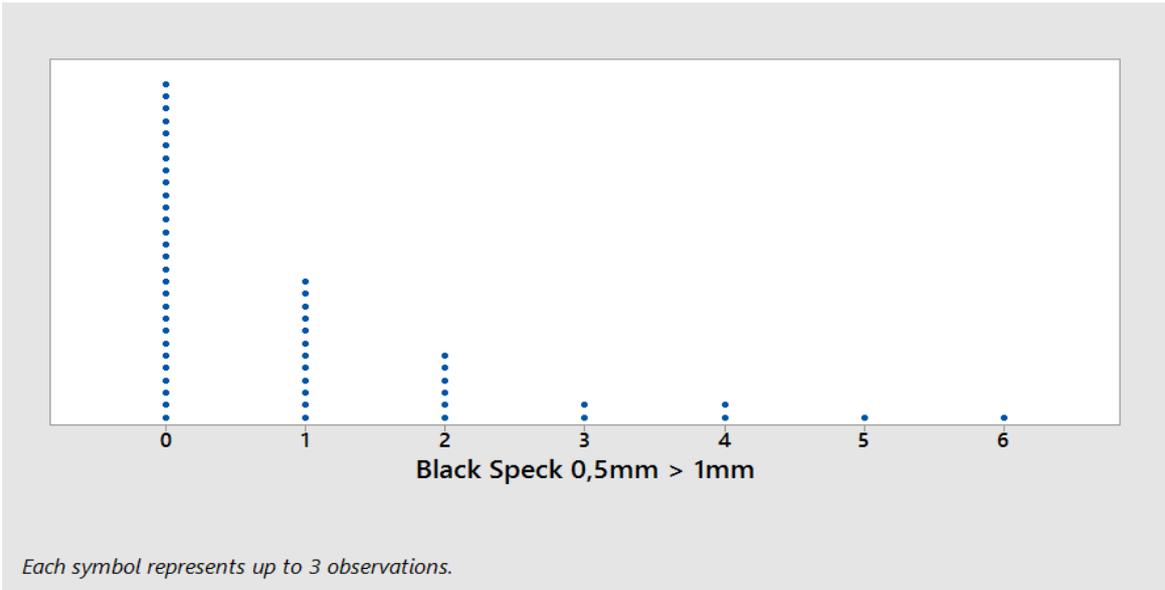


Figura 4.7 - Resultado de análise visual *black speck* 0,5mm > 1mm.

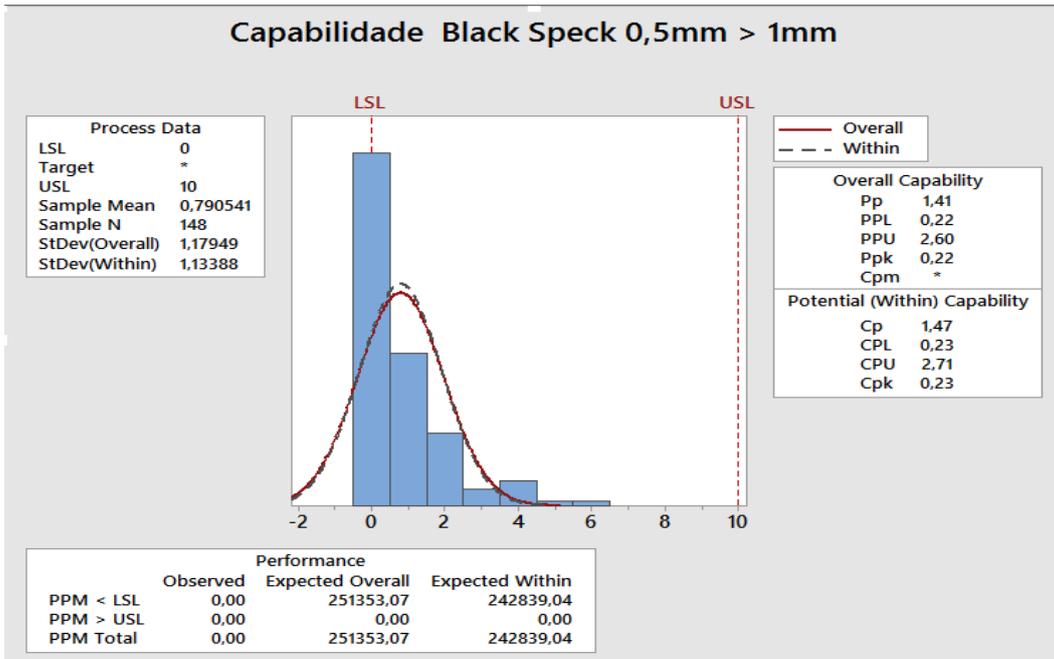


Figura 4.8 - Capabilidade de análise visual *black speck* 0,5mm > 1mm.

A Figura 4.9 apresenta o resultado das inspeções de monitoramento visual nas dimensões menores do que 0,5mm. Na maioria da amostragem, foram observados 10 pré-formas com *black speck*, sendo que em houve amostras com até 70 pré-formas. As pré-formas com *black speck* < 0,5mm foram sopradas e as garrafas submetidas à análise visual, o resultado foi satisfatório, pois o *black speck* expandido foi atenuado e a visualização a olho nu foi imperceptível.

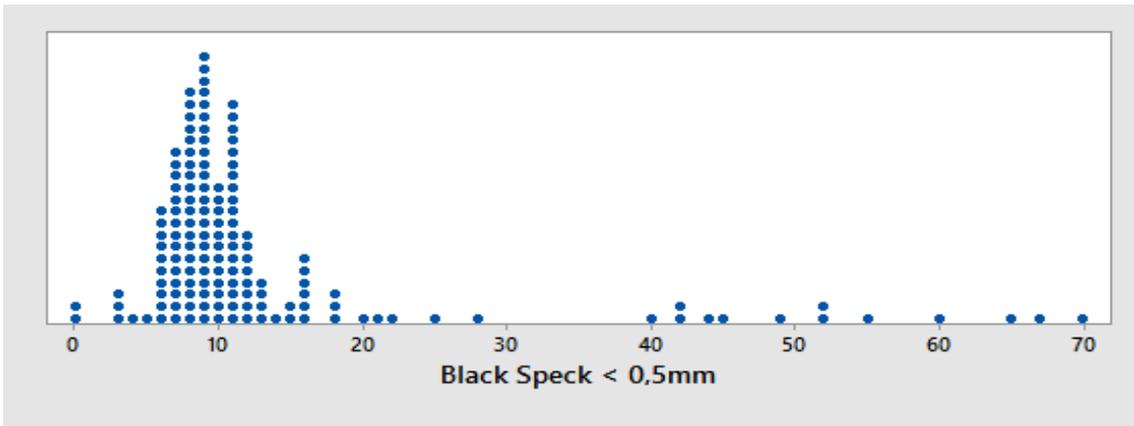


Figura 4.9 - Resultado de análise visual *black speck* < 0,5mm.

A Figura 4.10 demonstra a possibilidade de especificação de no máximo 90 para expectativa de 0ppm fora dos limites máximos para *black speck* menores que 0,5mm.

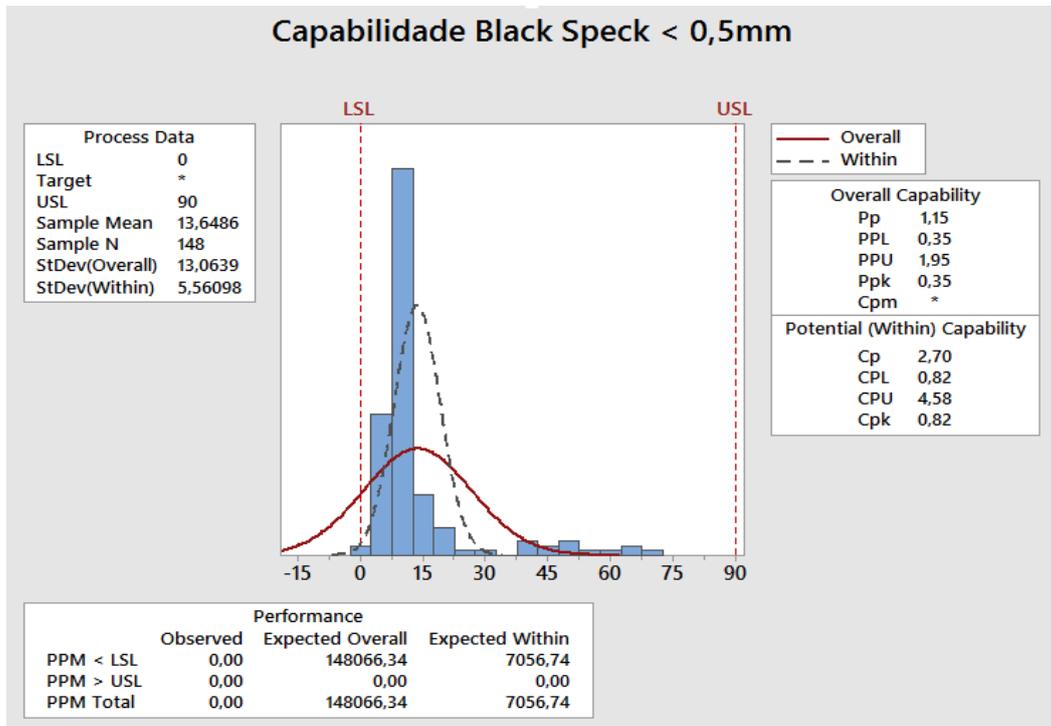


Figura 4.10 - Capabilidade de análise visual *black speck* < 0,5mm.

4.2.4 - Característica visual - Variação de Cor

A variação de cor das pré-formas é um defeito crítico, pois tem influência direta no processo de sopro. Segundo a M&G (2009), a qualidade do processo de sopro depende da repetibilidade da fabricação das embalagens e a homogeneidade da produção é assegurada pelo mesmo processo de aquecimento para todas as pré-formas e pelo

sincronismo de estiramento/sopro. Quando há diferenças na cor das pré-formas, a absorção da temperatura é diferente entre elas, o que compromete o perfil de aquecimento e conseqüentemente influencia na biorientação das moléculas trazendo instabilidade na distribuição de material na garrafa.

O monitoramento dessa característica não foi relatado em números de elementos, apenas verificação do surgimento. A Figura 4.11 demonstra a foto de constatação da variação de cor das pré-formas durante o processo produtivo.



Figura 4.11 - Foto da diferença de cor das pré-forma PET-V e PET-PCR.

Também foi detectado variação de cor nos pellets de resina PCR (Figura 4.12), isso explica o motivo da variação de cor nas pré-formas.



Figura 4.12 - Foto da diferença de cor na resina PET-PCR.

A aditivação de pigmentos corantes no processo da resina PET-PCR é proporcional a necessidade de melhorar a característica amarelada da resina, resultado de degradações por oxidação e térmicas. Quando ocorre degradações, há perdas de reagentes químicos auxiliares da resina que devem ser compensados a fim de melhorar o desempenho no processo de injeção e sopro, a Tabela 4.2 demonstra os resultados dos reagentes mais comuns e a comparação entre PET-V e PET-PCR.

Tabela 4.2 - Reagentes auxiliares do PET-V e PET-PCR.

Resina	IPA (%) Ácido isoflátrico purificado	DEG (%) Dietilenoglicol	Fósforo (ppm)	Antimônio (ppm)	COOH (mmol/kg)
PCR	1,83	1,43	13	269	32,4
Virgem	2,00	1,40	12	210	23

4.2.5 – Dimensional das partes críticas e espessura da distribuição de material

Os resultados dimensionais da garrafa demonstrado pelas Figuras 4.13 a 4.16 consecutivamente, permaneceram dentro da tolerância especificada. Pode-se afirmar que houve um processo de sopro estável sem eventos especiais.

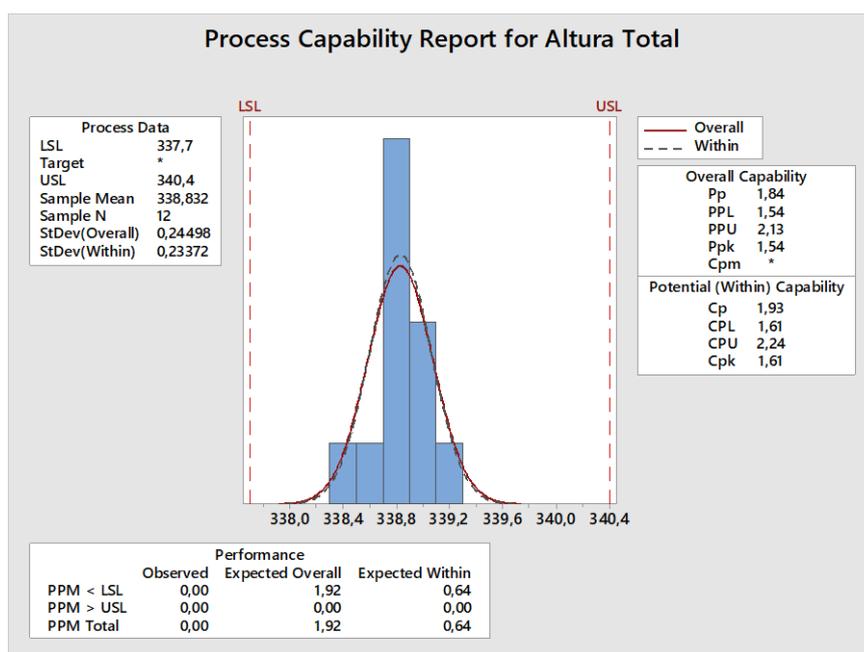


Figura 4.13 - Altura Total garrafa 2000ml – PET-PCR.

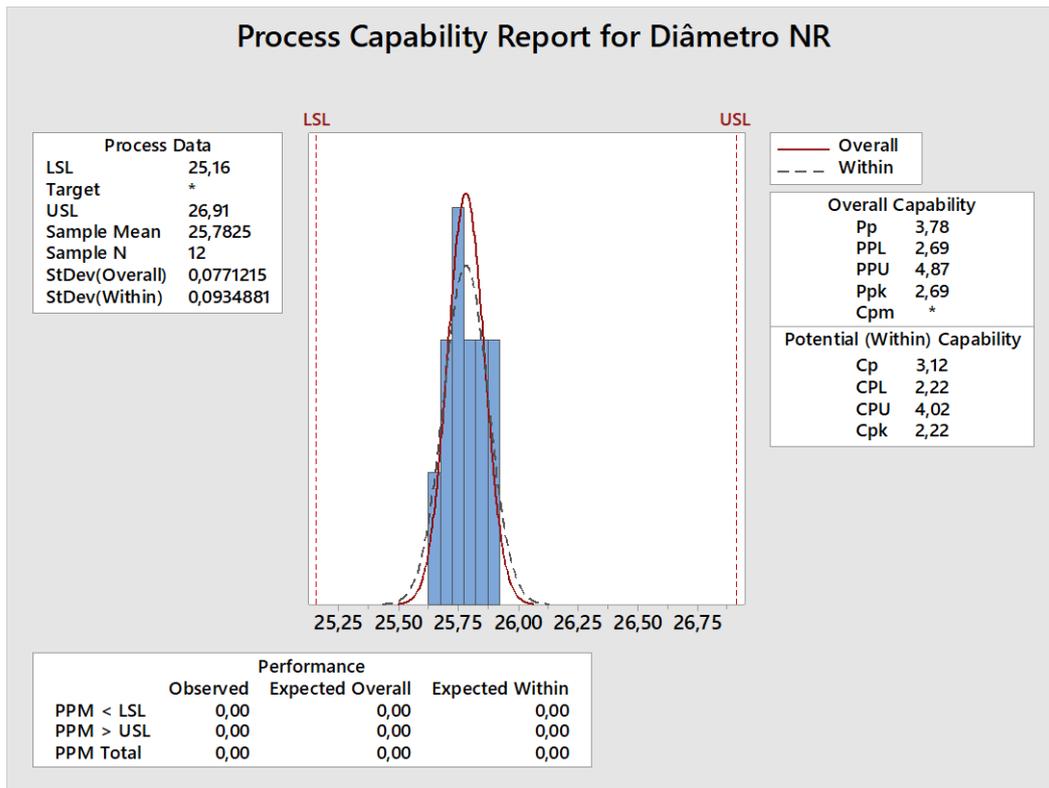


Figura 4.14 - Diâmetro NR garrafa 2000ml – PET-PCR.

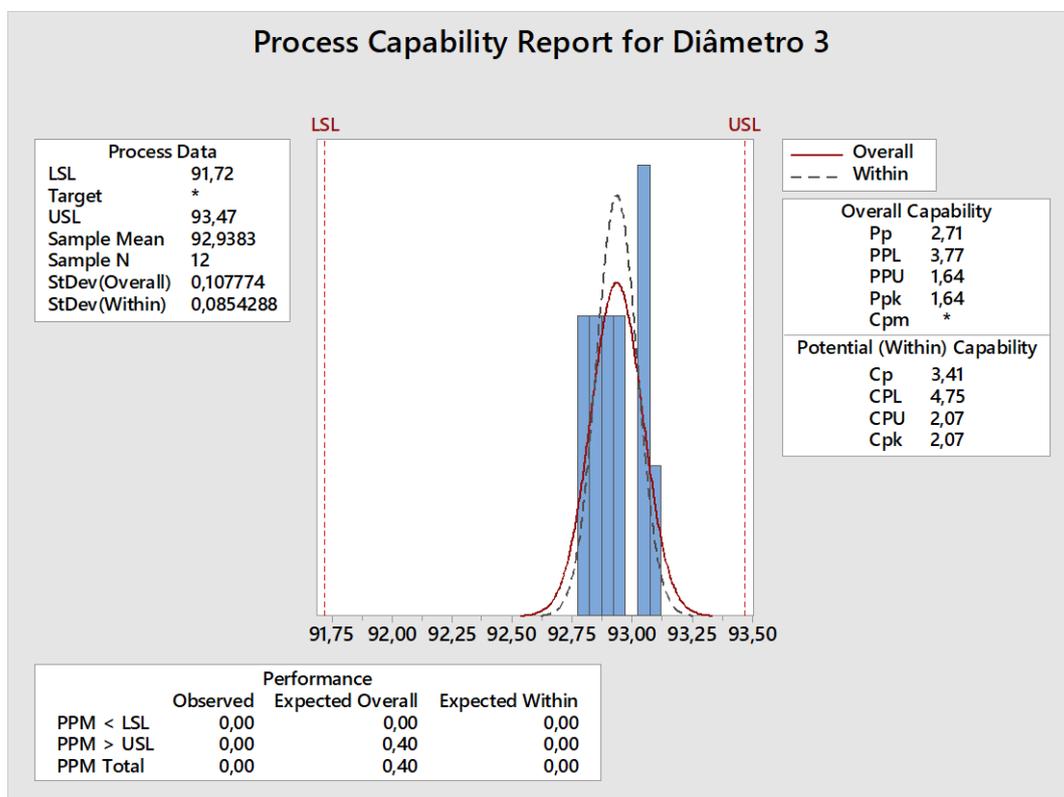


Figura 4.15 - Diâmetro 3 garrafa 2000ml – PET-PCR.

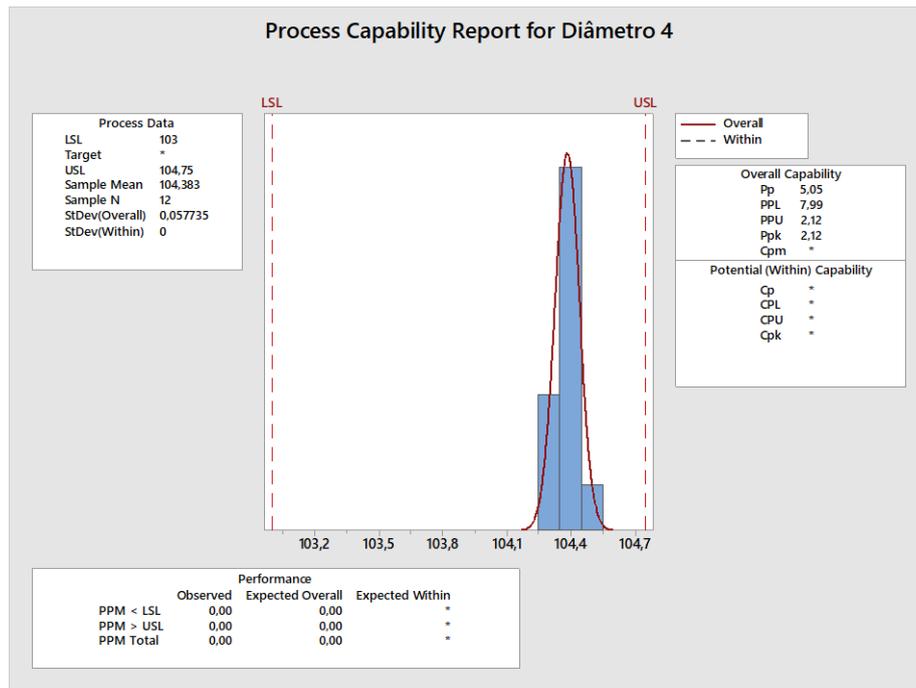


Figura 4.16 - Diâmetro 4 garrafa 2000 ml – PET-PCR.

A distribuição do material na garrafa exposto pela medida da espessura das partes críticas saíram do limite mínimo da especificação adotada pelo processo de sopro em PET-V, exceto a espessura 7 que fica na região do fundo e a espessura 0 que fica na região do ombro superior.

A Figura 4.17 demonstra espessura 0 da garrafa (posição da região do ombro superior) dentro das especificações com média em 0,33mm.

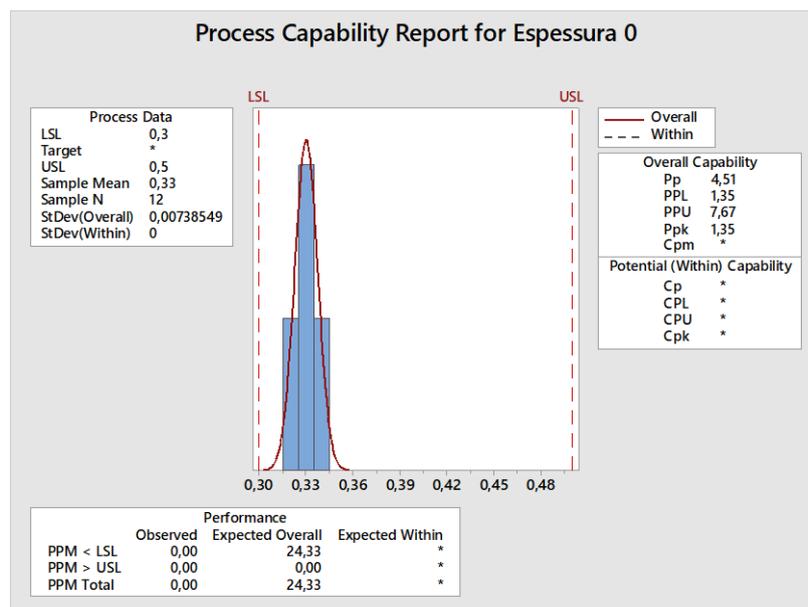


Figura 4.17 - Espessura 0 garrafa 2000 ml – PET-PCR.

A Figura 4.18 demonstra espessura 1 da garrafa (posição da região do ombro) fora das especificações com média em 0,22mm.

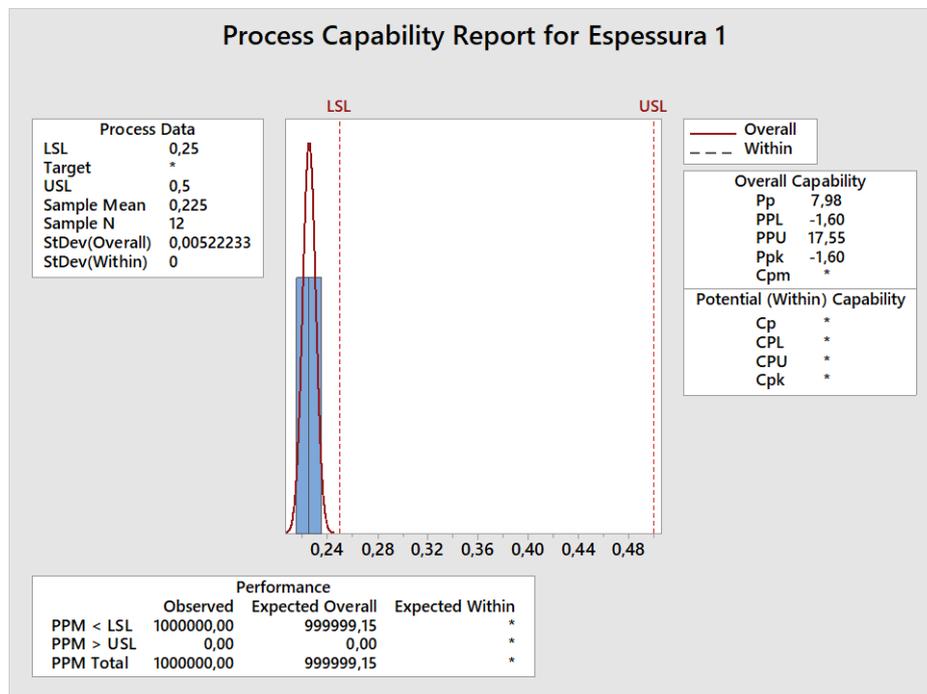


Figura 4.18 - Espessura 1 garrafa 2000ml – PET-PCR.

A Figura 4.19 demonstra espessura 3 da garrafa (posição da região da cintura) fora das especificações com média em 0,29mm.

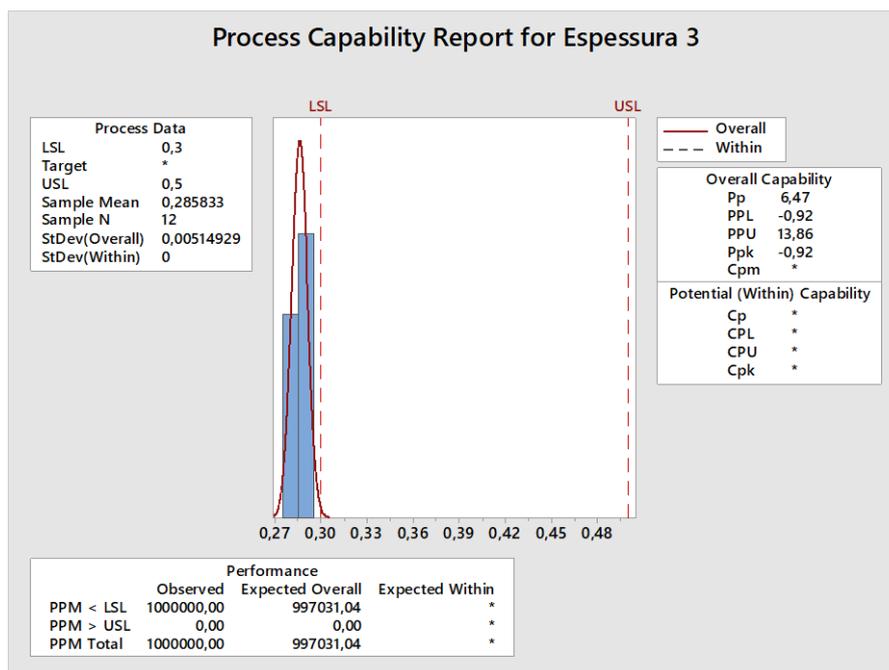


Figura 4.19 - Espessura 3 garrafa 2000ml – PET-PCR.

A Figura 4.20 demonstra espessura 4 da garrafa (posição da região do calcanhar) fora das especificações com média em 0,22mm.

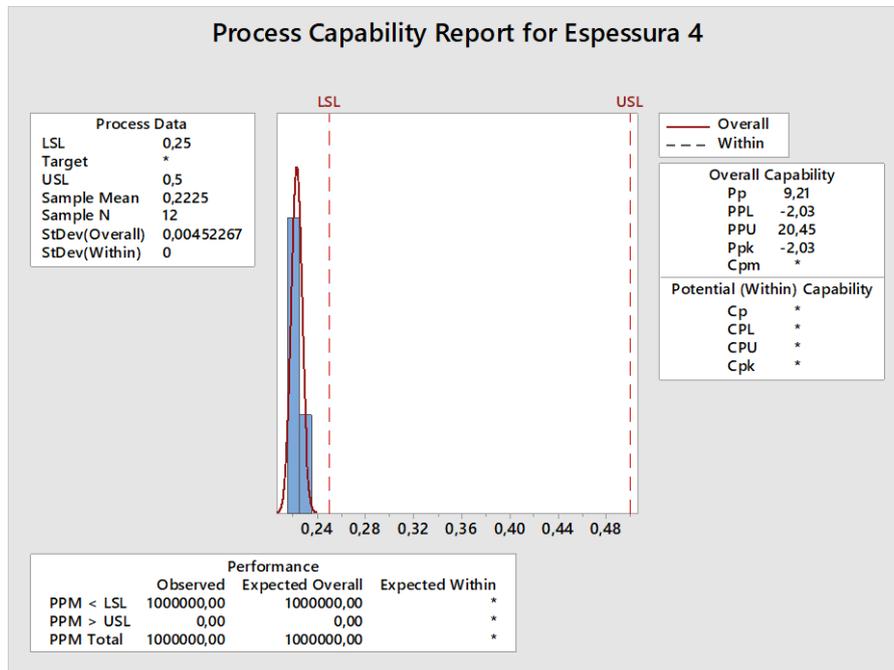


Figura 4.20 - Espessura 4 garrafa 2000ml – PET-PCR.

A Figura 4.21 demonstra espessura 5 da garrafa (posição da região da área do fundo) fora das especificações com média em 0,23mm.

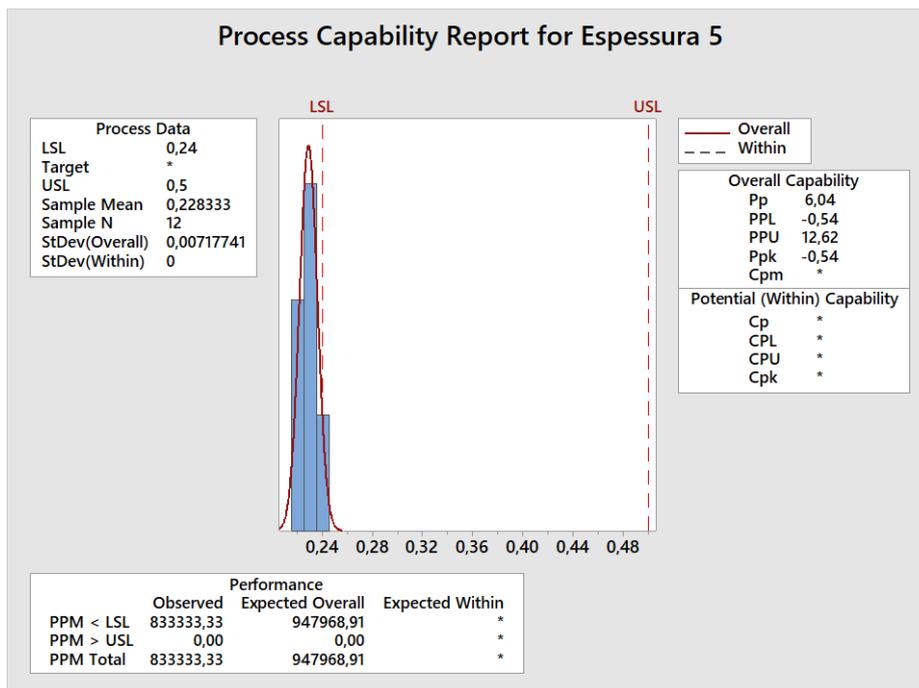


Figura 4.21 - Espessura 5 garrafa 2000ml – PET-PCR.

A Figura 4.22 demonstra espessura 6 da garrafa (posição da região da área da curvatura do petalóide) próximo do limite mínimo das especificações com média em 0,22mm.

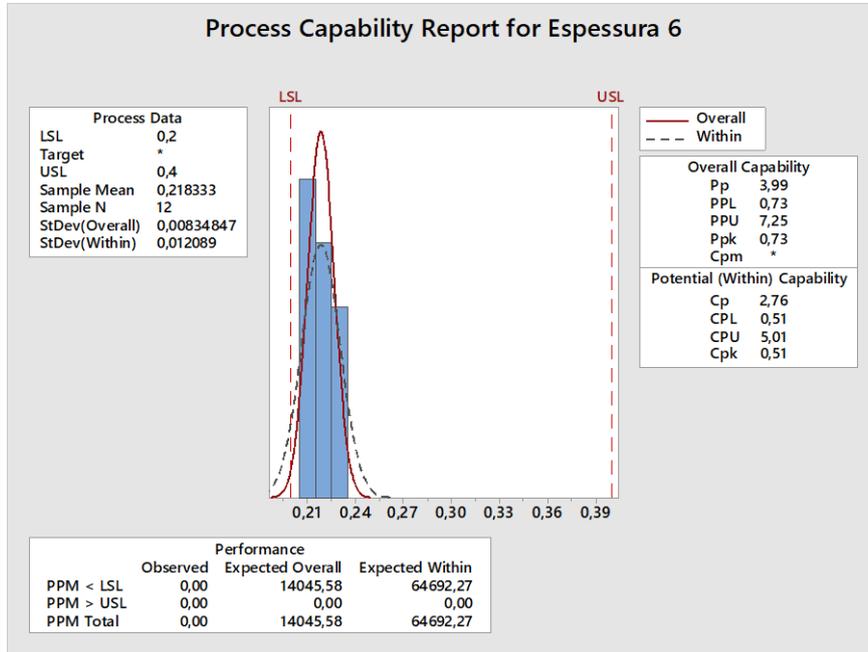


Figura 4.22 - Espessura 6 garrafa 2000ml – PET-PCR.

A Figura 4.23 demonstra espessura 7 da garrafa (posição da região do fundo, ao redor do ponto de injeção) dentro das especificações com média em 2,34mm.

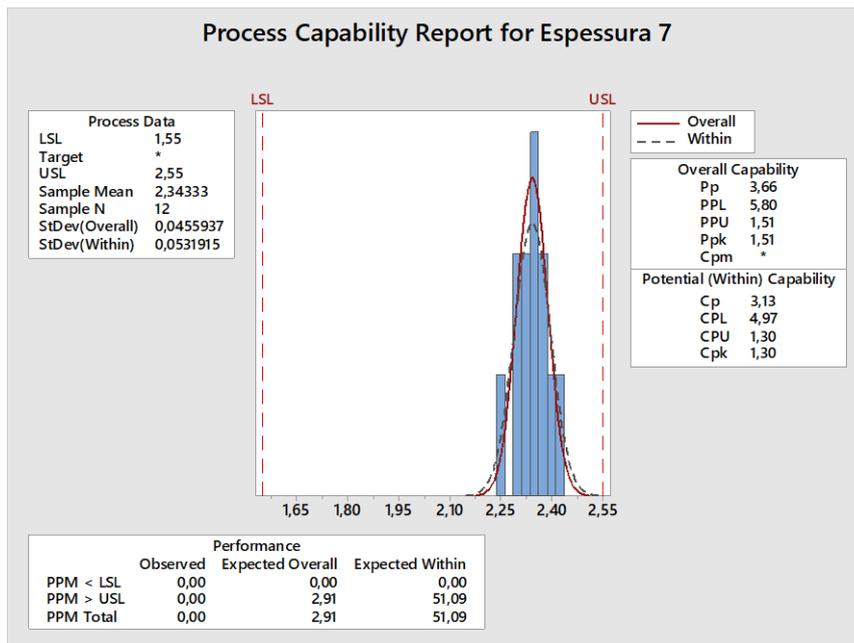


Figura 4.23 - Espessura 7 garrafa 2000ml – PET-PCR.

Segundo ALCOA (2001), o fator de maior influência na distribuição do material é a etapa de estiramento, seguida do pré-sopro e depois o sopro. A haste de estiragem atinge a pré-forma no centro do fundo, estirando-a no sentido axial até que se posicione na posição inferior do molde. O pré-sopro juntamente com a estiragem é responsável pela distribuição de massa da garrafa, a pressão de ar de 7,0 BAR (faixa de 7,0 a 13,0 BAR) expande a garrafa no sentido radial, distribuindo de maneira mais uniforme possível a massa ao redor da haste de estiragem. O sopro é responsável pela formação do fundo petaloide, resfriamento da garrafa, manter as paredes da garrafa fortemente pressionadas contra as paredes frias do molde.

Pode-se argumentar que a janela do processo relacionado ao sincronismo do perfil de aquecimento das pré-formas com as etapas de estiramento e pré-sopro necessita de melhoria. Uma das hipóteses levantada do desvio da espessura é a variação de cor identificada nas pré-formas e outra é diferença do Tg entre o PET-V e o PET-PCR.

4.2.6 - Stress Cracking

As amostras de todos os moldes de garrafas 2000ml submetidas ao teste de stress craking resistiram há 15 minutos sob submersão da base em solução NaOH a 2%. As mesmas amostras foram submetidas ao teste *burst* e não estouraram (Tabela 4.3), o que representa resistência mecânica esperada. Em comparado às garrafas sopradas com PET-V, não houve desvios na qualidade.

Tabela 4.3 - Resultado stress cracking - garrafas 2000ml com PET-PCR.

Número do molde	Tempo (min)	Observação
1	15	Garrafa não estourou no burst
2	15	Garrafa não estourou no burst
3	15	Garrafa não estourou no burst
4	15	Garrafa não estourou no burst
5	15	Garrafa não estourou no burst
6	15	Garrafa não estourou no burst
7	15	Garrafa não estourou no burst
8	15	Garrafa não estourou no burst
9	15	Garrafa não estourou no burst
10	15	Garrafa não estourou no burst
11	15	Garrafa não estourou no burst
12	15	Garrafa não estourou no burst

Segundo M&G (2009), a orientação molecular torna o material mais resistente ao aparecimento de “crazing”, devido à redução do volume de vazios e à maior estabilidade da estrutura quando exposto aos agentes de “stress-cracking”. A transição entre o modo de fratura dúctil para frágil, pela exposição aos agentes de “stress-cracking”, é deslocada para maiores tempos e temperaturas de exposição com o aumento da orientação molecular. Por esse motivo, a base das garrafas é em geral mais suscetível à formação de “crazing” devido ao seu caráter amorfo e baixa orientação.

Pode-se afirmar que estrutura molecular do material permaneceu estável, mesmo com a mistura de resinas virgem e PCR.

4.2.7 - Capacidade Volumétrica

Os resultados dos testes de capacidade volumétrica individual das garrafas permaneceram dentro da especificação conforme demonstrado na Figura 4.24.

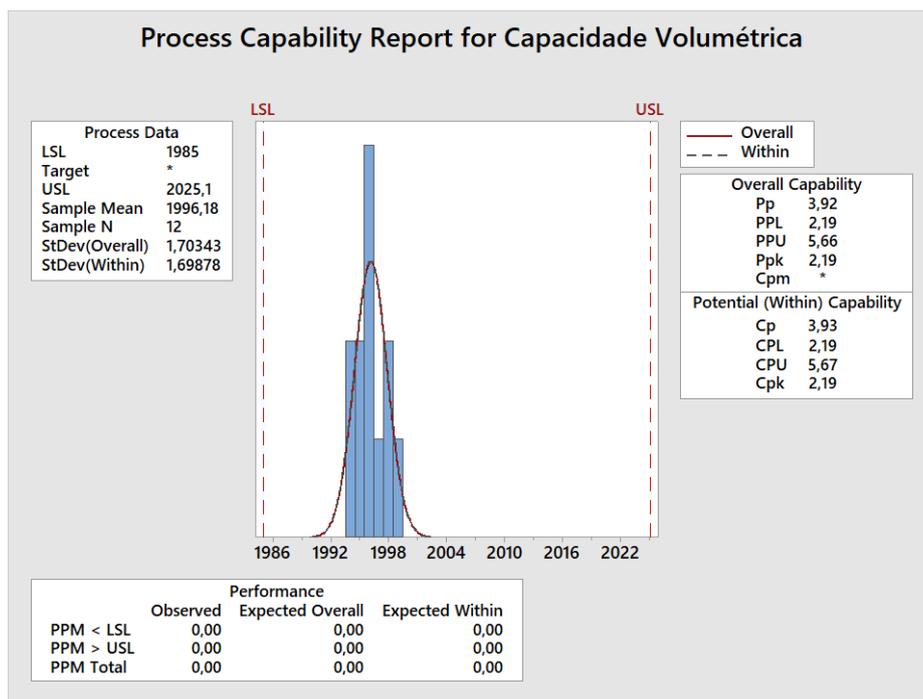


Figura 4.24 - Capacidade volumétrica individual- garrafas 2000ml com PET-PCR.

No entanto os resultados médios de capacidade volumétrica das garrafas permaneceram abaixo da especificação (Figura 4.25).

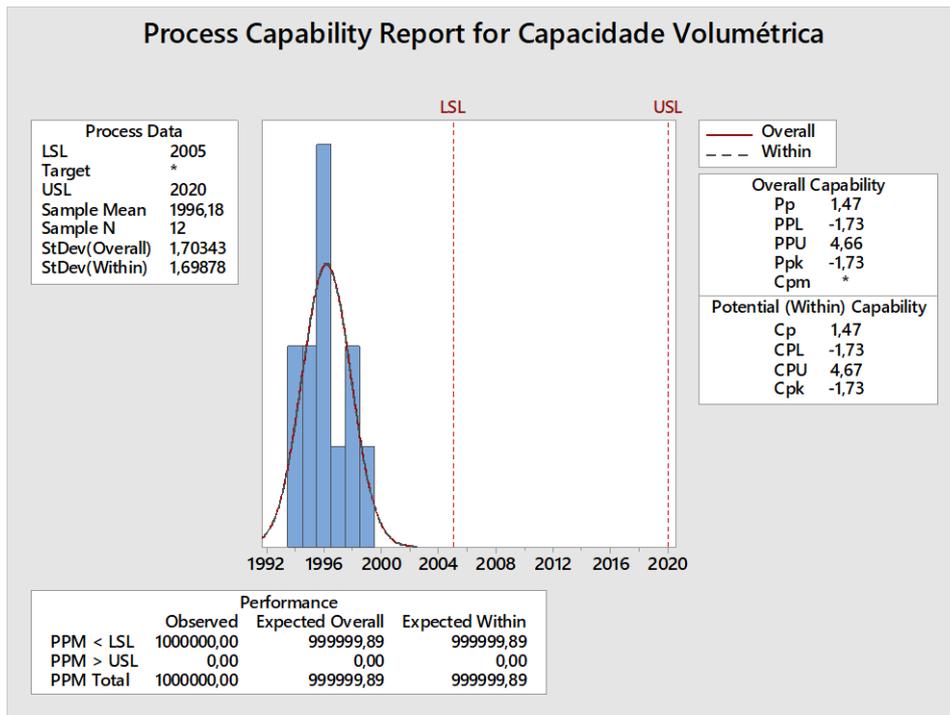


Figura 4.25 - Capacidade volumétrica média- garrafas 2000ml com PET-PCR.

Segundo Alcoa (2001), os fatores que influenciam na capacidade volumétrica são: temperatura de processo (saída do forno), tempo de sopro (resfriamento da garrafa), temperatura do molde e regulagem da compensação. A temperatura de processo e o tempo de sopro são diretamente proporcionais ao volume imediato da garrafa. A temperatura do molde é inversamente proporcional ao volume imediato da garrafa. A Figura 4.26 demonstra graficamente a janela do processo de transformação de pré-forma para garrafa.

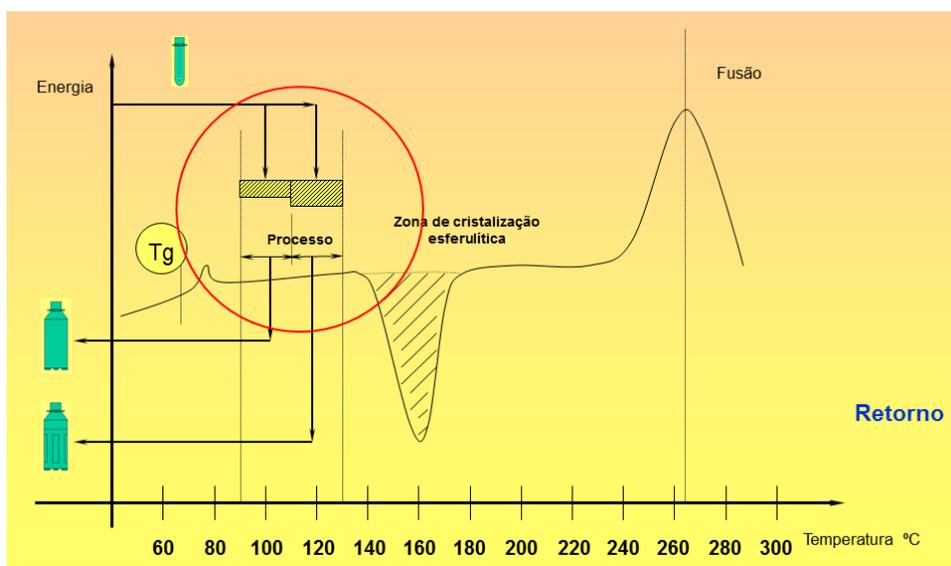


Figura 4.26 - Processo de transformação de pré-forma para garrafa.

Para argumentar a correlação com a mistura do PET-PCR com o PET-V e a instabilidade de temperatura do processo de sopro foi realizado uma análise de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) na resina PET-PCR. A análise DSC esta no apêndice A deste trabalho e demonstra as variações de temperaturas do PET-PCR, inclusive o Tg tem variação entre 75,42°C a 87,30°C enquanto que o PET-V alcança de 75°C a 80°C.

4.2.8 - Queda Livre

A Tabela 4.4 demonstra que não houve ruptura nas garrafas submetidas ao teste de queda livre, tanto na posição vertical como na horizontal. A propriedade de flexibilidade e resistência mecânica do material não apresentou variação comparada ao PET-V e a mistura do PET-PCR.

Tabela 4.4 - Queda livre - garrafas 2000ml com PET-PCR.

Número do molde	Ruptura na garrafa	
	Queda vertical	Queda horizontal
1	não	não
2	não	não
3	não	não
4	não	não
5	não	não
6	não	não
7	não	não
8	não	não
9	não	não
10	não	não
11	não	não
12	não	não

4.2.9 - Burst Test

Os resultados positivos do *burst test* (Tabela 4.5) corroboram a boa flexibilidade e resistência mecânica do material, pois houve resistência de 174psi de pressão e a explosão não ocorreu no fundo, que é a região mais crítica da garrafa.

Tabela 4.5 - *Burst test* - garrafas 2000ml com PET-PCR.

Número do molde	Falha na garrafa	
	Pressão (psi)	Localização
1	174	lateral
2	174	lateral
3	174	lateral
4	174	lateral
5	174	lateral
6	174	lateral
7	174	lateral
8	174	lateral
9	174	lateral
10	174	lateral
11	174	lateral
12	174	lateral

4.2.10 - Teste de Expansão dimensional submetido à temperatura (EDT)

A Figura 4.27 apresenta os resultado da altura da garrafa após a exposição a uma temperatura de 38 °C. As medidas permanecem dentro da especificação com valor médio de 343,25mm.

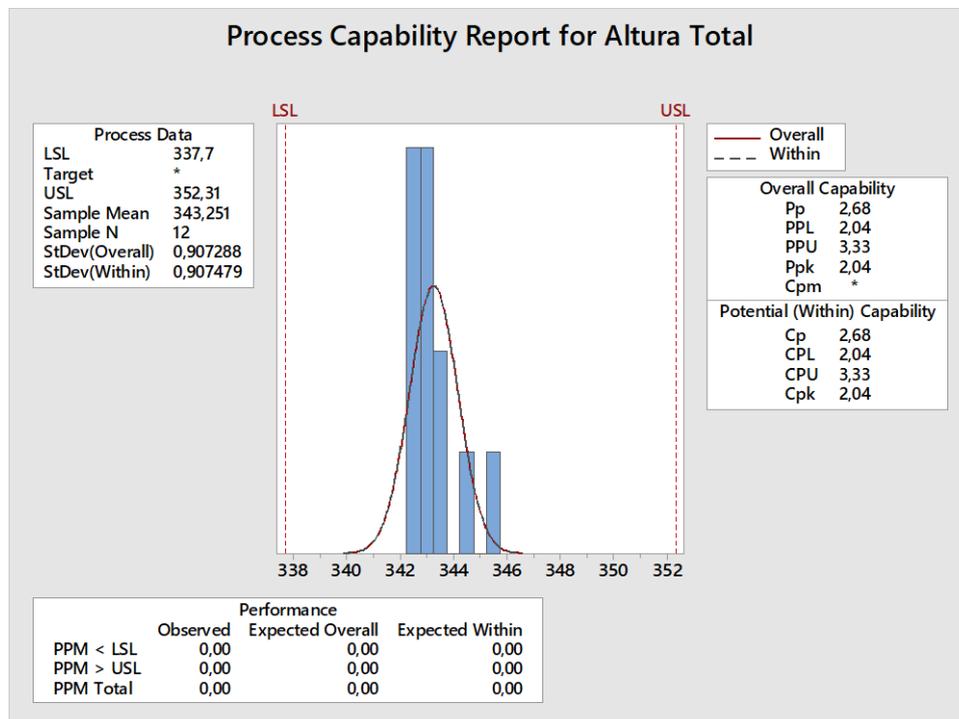


Figura 4.27 - Altura Total 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

O diâmetro 1 da garrafa após a exposição a uma temperatura de 38°C permaneceram dentro das especificações, representado pela Figura 4.28.

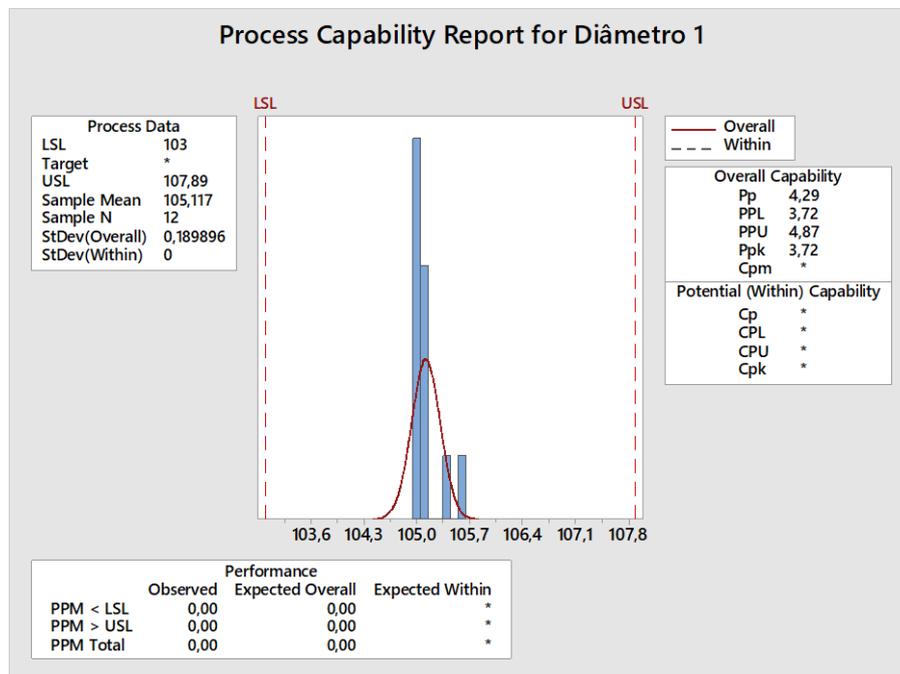


Figura 4.28 - Diâmetro 1 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

O diâmetro 2 da garrafa após a exposição a uma temperatura de 38°C permaneceram dentro das especificações, com valor médio de 104,52mm (Figura 4.29).

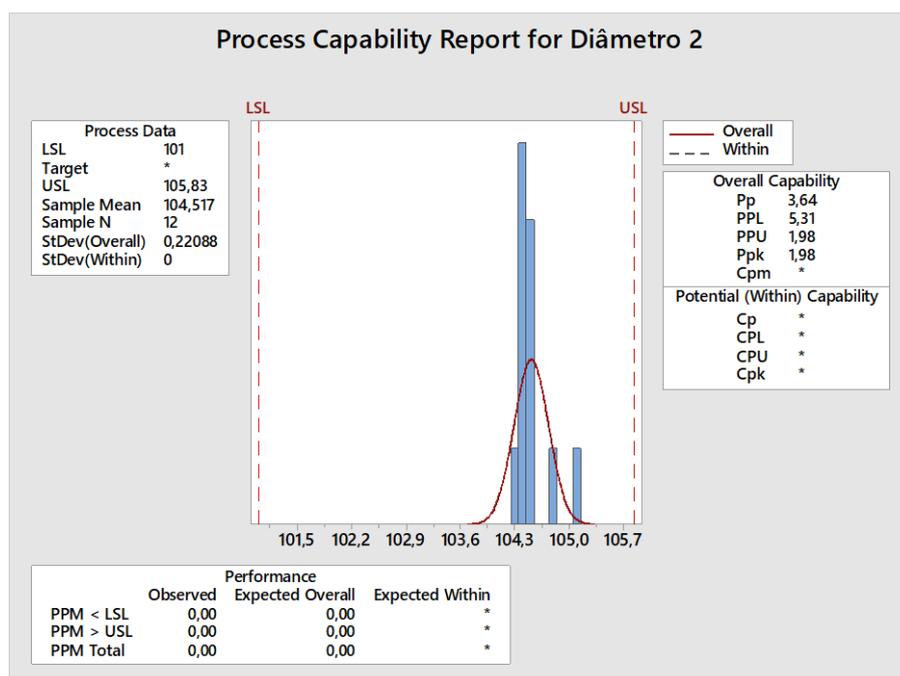


Figura 4.29 - Diâmetro 2 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

O diâmetro 3 da garrafa teve maior mudança dimensional saindo do limite de especificação máxima de expansão(Figura 4.30), corroborando no resultado da espessura 3.

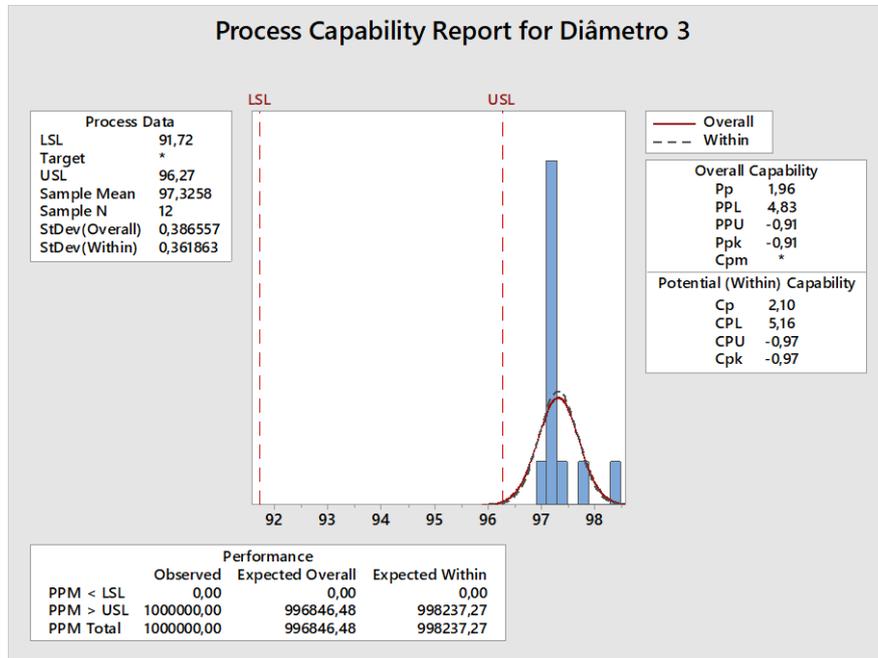


Figura 4.30 - Diâmetro 3 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

O diâmetro 4 da garrafa após a exposição a uma temperatura de 38°C permaneceram dentro das especificações, com valor médio de 105,58mm (Figura 4.31).

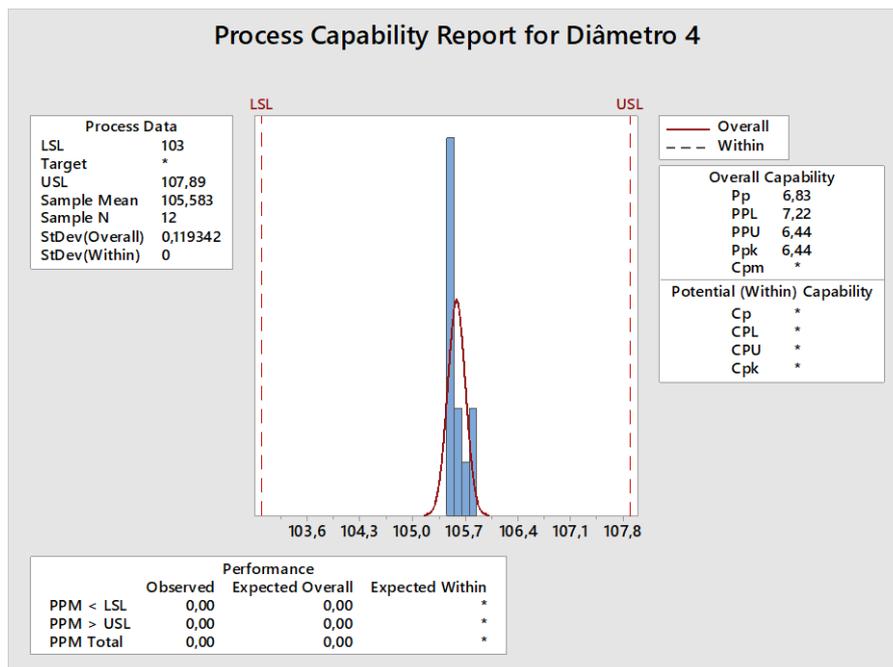


Figura 4.31 - Diâmetro 4 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

O fill point apresentou resultados acima do limite de especificação (Figura 4.32). Provavelmente essa característica foi afetada pela expansão acima da especificação do diâmetro 3.

Durante os testes, foi observado que duas posições de molde indicaram valores absolutos acima da especificação, posto 8 e 10. O posto 1 apresentou valor absoluto no limite máximo, isso explica a exposição da última coluna do histograma bem separado dos demais. Neste caso, pode-se perceber um desvio específico nos postos do molde, necessitando melhoria mecânica no ferramental.

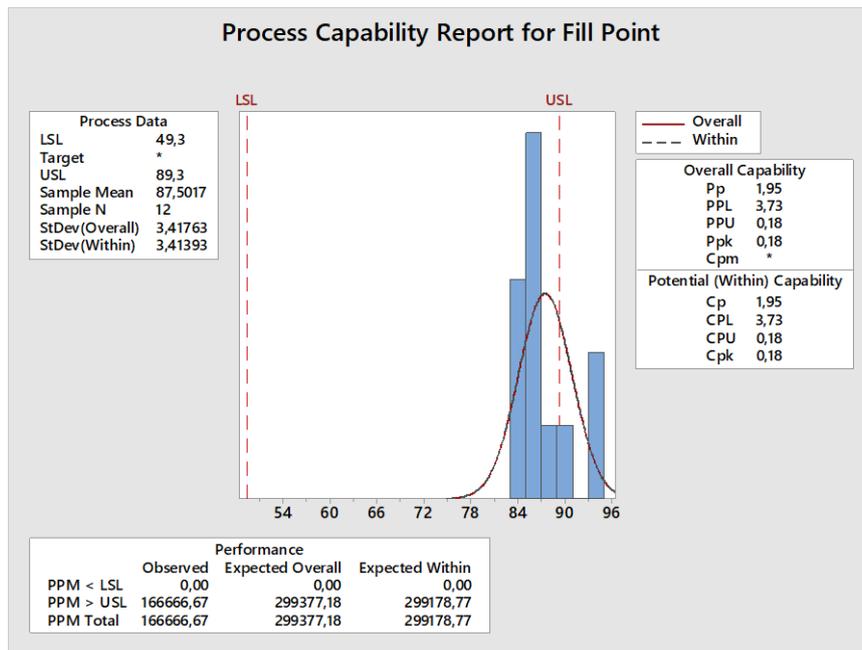


Figura 4.32 - Fill Point 24h 38°C - garrafas 2000ml com PET-PCR.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

5.1 – CONCLUSÕES

A mistura do PET-V e PET-PCR na proporção 80/20 não trouxe desvios na legislação brasileira, que exige valores máximos de migração específica de ácido acético e dos elementos químicos: zinco, bário, flúor, boro, antimônio, prata, chumbo, estanho, arsênio, cobre, mercúrio, cromo e cádmio. Todos os valores de migração estão dentro da exigência da ANVISA. Durante a pesquisa não foi identificada exigência legal quanto a normalização relacionado a contaminação biológica do PET-PCR e também não foi encontrado nenhuma literatura. Há de acreditar-se que não exista esta preocupação já que a temperatura de fusão do polímero é em torno de 245°C.

As pré-formas produzidas com a mistura PET-V e PET-PCR tiveram resultado inalterado em relação à AA, ou seja, o perfil de aquecimento do processo de injeção plástica, tanto na etapa de secagem quanto na fusão, não causou demasiada decomposição térmica do grupo terminal hidroxiethyl e brusca degradação pela cisão aleatória da cadeia molecular do PET com a quebra das ligações ésteres. O nível de AA é importante característica de qualidade da embalagem, pois se trata de uma substância volátil que pode alterar o sabor da bebida.

Em relação a VI, a média dos resultados foi deslocada de 0,799 dl/g para 0,790 dl/g e o desvio padrão de 1,15 para 3,56 mostrando grande influência no uso de 20% de PET-PCR. O processo não foi considerado capaz em produzir dentro da tolerância especificada. A queda de VI implica em aumento do grau de cristalinidade, ou seja, a garrafa fique mais rígida, mais frágil em relação à pressão interna e ataques químicos, porém atinge a qualidade da claridade, brilho, transparência e flexibilidade. No entanto, os testes de stress cracking, queda livre e *burst* realizados nas garrafas mantiveram-se aprovados.

VI baixa significa que houve quebra nas moléculas por degradação, principalmente a hidrolítica. Essa degradação ocorre por falhas no processo de secagem que é composto por temperatura, tempo, fluxo de ar e umidade. Considerando que todos esses fatores não sofreram alteração, pode-se afirmar que a área de contato ou o tamanho,

formato e cristalinidade dos pellets sem uniformidade, é um elemento crítico para o controle dessa característica.

A distribuição de material nas regiões críticas da garrafa teve resultados com média no limite inferior e fora do limite inferior. Isso demonstra que houve uma dificuldade no processo de biorientação durante o processo de sopro. Isolando as outras variáveis de interação do processo e considerando somente a matéria-prima (pré-formas), a explicação do desvio da dessa característica possui duas vertentes que diminuem a janela de ajustes de parametria:

- Queda de VI: A VI é uma medida de resistência mecânica do PET. Variação na resistência do polímero durante o estiramento e pré-sopro resulta numa má distribuição de espessura ou incapacidade de controle da distribuição por orientação axial e radial;
- Perfil de aquecimento: Foi evidenciada variação na cor dos pellets da resina PCR e conseqüentemente nas pré-formas comprometendo o perfil de aquecimento e a estabilidade das moléculas. Moléculas instáveis dificultam o sincronismo do estiramento e sopro e também pela diferença entre o Tg da resina PET-V e PET-PCR.

Em consequência da má distribuição de material, houve expansão excessiva da região 3 da garrafa acarretando num baixo nível de fill point após simulação da *shelf life*. Também foi observado 3 postos do molde destacando-se acima da média o que se pode concluir a necessidade de intervenção ferramental.

Os testes de capacidade volumétrica indicam volume individualmente dentro da especificação, no entanto, os valores médios estão abaixo. O volume é ajustado por tempo e temperatura (aquecimento e resfriamento), além de regulagem da compensação do molde, por isso que para essa característica de qualidade não se pode considerar que o desvio sofreu influência total do uso do PET-PCR.

Outra influência no uso do PET-PCR foi o aparecimento de *black speck* menores que 5mm a 148066,34ppm no geral da amostragem enquanto que o PET-V não há evidências significativas. Como a temperatura de fusão do PET-PCR é mais baixa do que o PET-V iniciando em 232°C contra 245°C, há aparecimento de material carbonizado causado do próprio processo de injeção e somado às degradações da fabricação da resina não é possível eliminar ou diminuir essa incidência sem mudança na formulação da resina. Uma sugestão de aceitação seria de 90 peças por amostra, ou liberação total dessa característica, uma vez que se mostra inerente ao PET-PCR.

A partir dos resultados dos ensaios, pode-se afirmar que o uso do PET-PCR tem influência significativa na questão da qualidade das garrafas. A mistura de PET-V e PET-PCR em 80/20 demonstrou que a variação do tamanho, formato, cristalinidade e cor da resina acarretaram em desvios na qualidade e produtividade.

A preocupação dos fabricantes de garrafa é justamente a garantia da qualidade do produto final. O PET-PCR está no mercado a preços mais ou menos similares aos polímeros de PET-V, portanto, a sua utilização em garrafas não está levando a uma significativa redução de custos da fabricação, mas esta sendo impulsionada pelo apelo da sustentabilidade. Uma vez que a tecnologia B2B, ou produção da resina PCR seja de fato similar ao PET-V principalmente nos detalhes exposto por esse trabalho, espera-se que haverá um crescimento positivo desta tecnologia no Brasil.

5.2 – SUGESTÕES

Como recomendação para estudos futuros, sugere-se:

- Estudos de comparação entre diferentes tipos de resina PCR no mercado, considerando as características principais de tamanho, formato, cristalinidade e cor da resina, além de AA e VI, DSC;
- Ensaio e testes com diferentes proporções entre PET-V e PET-PCR, especialmente com menor proporção a fim de encontrar um melhor resultado final;
- Ensaio e testes com diferentes tipos de pré-forma e garrafa, especialmente com volume menor a fim de encontrar um melhor resultado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIPET. *Associação Brasileira da Indústria do PET*. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

_____. 10º Censo da Reciclagem de PET no Brasil. nov. 2016. Disponível em: <<http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarDownloads&categoria.id=3>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

_____. Resina PET – História. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html?method=mostrarInstitucional&id=46>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

ALCOA. *Manual Técnico*. São Paulo 2001.

ANVISA. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. **Diário Oficial da União**. Seção I, pt I, p.21-34, 20 de maio de 1999.

ANVISA. Resolução RDC n°20, de 20 de fevereiro de 2008. **Diário Oficial da União**. 27 de fevereiro de 2008.

ANVISA. Resolução RDC n°51, de 26 de novembro de 2010. **Diário Oficial da União**. n°224, p. 75, 22 de dezembro de 2010.

ANVISA. Resolução RDC n°52, de 26 de novembro de 2010. **Diário Oficial da União**. n°229, p.63, 01 de dezembro de 2010.

ANVISA. Resolução RDC n°56, de 16 de novembro de 2012. **Diário Oficial da União**. p.66, 21 de novembro de 2012.

ANVISA. Autorizações da categoria embalagens novas tecnologias (recicladas). **Consulta de Produtos de Empresas - Alimento**. Disponível em <http://www7.anvisa.gov.br/datavisa/Consulta_Produto/consulta_alimento.asp>. Acesso em 23/04/2017.

AZEVEDO, A. **Influência das condições de armazenamento no envelhecimento de preformas de polietileno tereftalato (PET) para embalagens de bebidas carbonatadas**. 2016. 86f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Alimentos) – Faculdade

de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, São Paulo, 2016.

AWAJA, F.; PAVEL, D. Injection Stretch blow moulding process of reactive extruded recycled PET and virgin PET blends. **European Polymer Journal**, 2015.

BRANDAU, O. **Bottles, Preforms and Closures**. 2. ed. United States: Plastics Design Library (PDL) PDL Handbook Series., 2012.

BRANDAU, O. **Stretch Blow Molding**. 3. ed. United States: Plastics Design Library (PDL) PDL Handbook Series., 2012.

BRASIL KIRIN. **Relatório de Sustentabilidade 2014**, 2014. Disponível em: <<http://relatoweb.com.br/brasilkirin/14/pt/pdf/relatorio-sustentabilidade-2014.pdf>>. Acesso em 22/01/2018.

BRASKEM Petroquímica Brasileira de Classe Mundial. **Treinamento Básico de PET**, 2005.

COCA COLA. **Relatório de Sustentabilidade Coca Cola 2012-2013**, 2013. Disponível em: <<https://www.cocacolabrasil.com.br/coca-cola-brasil/relatorios/>>. Acesso em 22/04/2017.

EASTMAN CHEMICAL COMPANY. Polyester plastics for packaging. Kingsport, 18p. (Technical report. 70A), 1987.

EFSA PANEL ON FOOD CONTACT MATERIALS et. Al., Safety assessment of the process ‘EREMA Recycling (MPR, Basic and Advanced technologies)’, used to recycle post-consumer PET into food contact materials. **EFSA Journal**, 2017.

FRANCIS, R. **Recycling of Polymers - Methods, Characterization and Applications**. 1. ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. , 2017.

HASAN, M.; MUJUMDAR, A.S. Drying of polymers. In: Mujumdar, A.S. (Ed.) Handbook of industrial drying. CRC Press. 2014.

KONKOL, L. **Contaminant levels in recycled pet plastic**. 2004. 269f. Thesis (Doctor of Philosophy) – Environment and Biotechnology Centre Swinburne University of Technology. Victoria, Australia, 2004.

M&G. *M&G Políester S A. Manual Técnico*. São Paulo 2009. M&G. *M&G Políester S A*. Disponível em: <<http://www.mg-chemicals.com.br>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

_____. Manuais -técnicos. Disponível em: <<http://www.mg-chemicals.com.br/pt/manuais-tecnicos>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

_____. Perguntas técnicas. Disponível em: <<http://www.mg-chemicals.com.br/pt/produtos/perguntas-frequentes>>. Acesso em: 17 jan. 2018.

PRASATH, R.G.R.; NEWTON, T.; DANYLUK, S. Stress monitoring of PET beverage bottles by Digital Photoelasticity. **Manufacturing Letters**, 2017.

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: Ciências e Tecnologia**, V.19, n.2, p. 121–132, 2009.

CRUZA, S. A. et. al., The use of melt rheology and solution viscometry for degradation study of post-consumer poly(ethylene terephthalate): The effects of the contaminants, reprocessing and solid state polymerization. **Polymer Testing**, 2017.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling: An overview. **Resouers, conservation and recycling**, 2011.

WELLE, F. Investigation into cross-contamination during cleaning efficiency testing in PET recycling. **Resouers, conservation and recycling**, 2016.

APÊNDICE A

ANÁLISES POR CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC) REALIZADA NA RESINA PCR

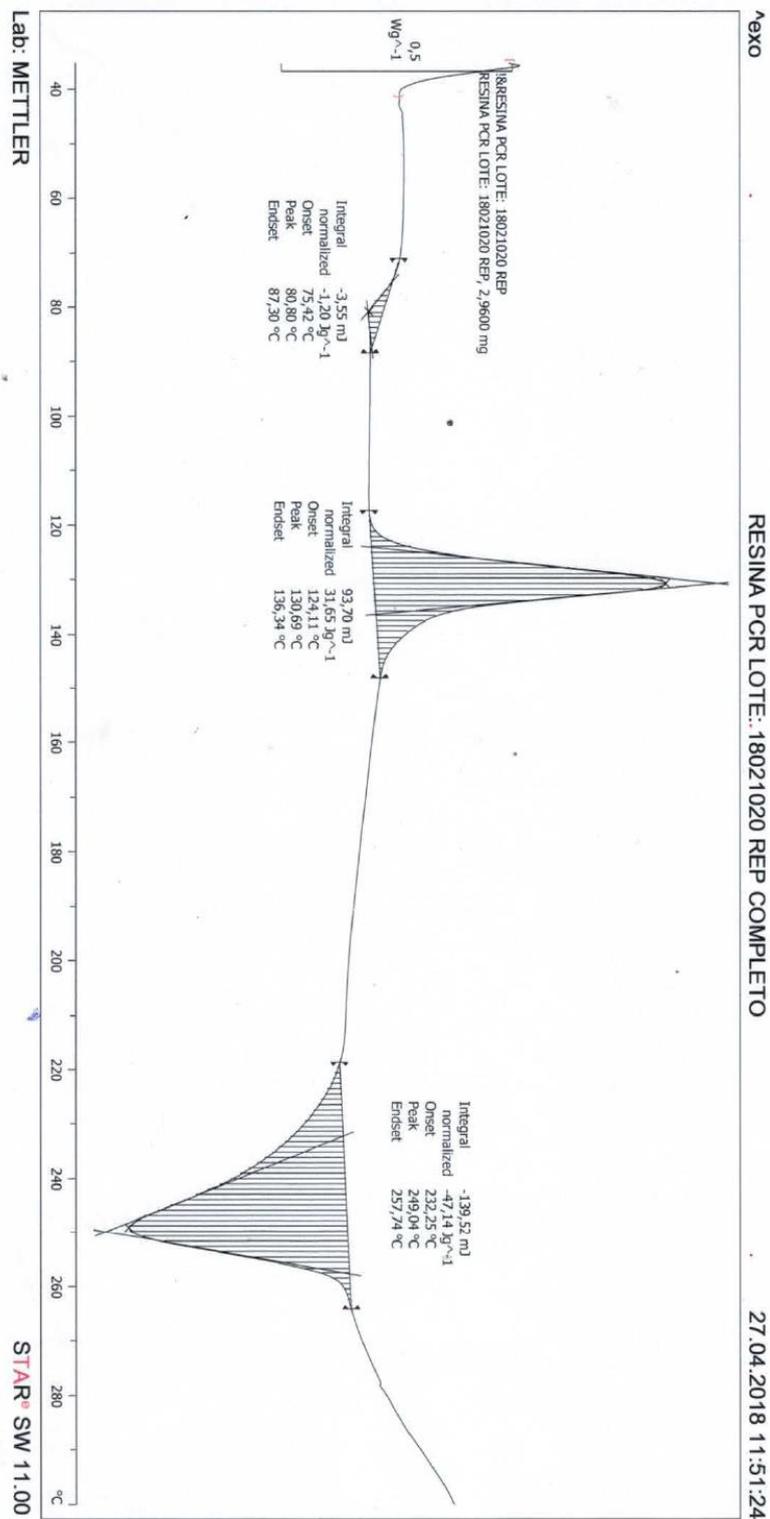


Figura A.1 – Análise DSC – Resina PCR.