



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LUCAS ANTÔNIO DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DA RESINA PET VIRGEM

Recife

2023

LUCAS ANTÔNIO DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DA RESINA PET VIRGEM

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coêlho.

Recife

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Lucas Antônio da.

Otimização do Processamento da Resina PET virgem / Lucas Antônio da Silva.
- Recife, 2023.
64 : il., tab.

Orientador(a): Antônio Carlos Duarte Coêlho
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de
Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Química -
Bacharelado, 2023.

1. PET. 2. Polietileno Tereftalato. 3. Resina. I. Coêlho, Antônio Carlos
Duarte. (Orientação). II. Título.

660 CDD (22.ed.)


LUCAS ANTÔNIO DA SILVA

OTIMIZAÇÃO DO PROCESSAMENTO DA RESINA PET VIRGEM


Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado em: 27/03/2023.


BANCA EXAMINADORA

Documento assinado digitalmente
 ANTONIO CARLOS DUARTE COELHO
Data: 01/04/2023 21:18:05-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coêlho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 MARIA DE LOS ANGELES PEREZ FERNANDEZ
Data: 31/03/2023 10:43:44-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Documento assinado digitalmente
 CRESCENCIO ANDRADE SILVA FILHO
Data: 31/03/2023 14:52:06-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

M.S.c. Crescêncio Andrade Silva Filho (Examinador Externo)
Centro Regional de Ciências Nucleares do Nordeste

DEDICATÓRIA

Dedico primeiramente e prioritariamente a Deus, à minha esposa, meu pai, minha mãe (*in Memorian*), familiares e amigos, por todo apoio, compreensão e por estarem sempre presentes durante toda esta jornada.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por todas as bênçãos derramadas sobre mim, pelo dom da vida, pelas oportunidades de conhecimento, experiência e aprendizado. Além de sempre me mostrar o caminho que devo trilhar e me auxiliar nas decisões que devo tomar.

À minha esposa Dandara, pelo apoio e por sempre me auxiliar a prosseguir nesta jornada desde o início da Graduação. Por estar presente nos momentos de dificuldade sempre me motivando a dar um passo à frente sem desistir dos meus objetivos.

Aos meus pais, Luiz e Geovanilda (*in Memoriam*) a quem devo muito por todo amor, carinho e esforço em me educar e auxiliar na formação do meu caráter.

Aos meus tios, Odete, Irapuã, José e Luzinete por sempre estarem presentes e me motivando a sempre prosseguir nos estudos. E por tanto me ajudarem, sobretudo no início da minha Graduação.

Aos meus amigos pelos momentos de descontração, mas também em momentos de estudo em que compartilhamos tantas experiências e conhecimentos.

Ao meu pároco e padrinho, Pe. Jurandir Dias Jr., a todos os amigos do Oratório Nossa Senhora do Rosário da Boa Vista, e Paróquia de São Lourenço Mártir, pelo auxílio espiritual e por estarem sempre presentes na caminhada.

A toda a equipe do laboratório de qualidade e escritório comercial da Indorama que, com muita paciência, nunca hesitaram em sanar minhas dúvidas no meu período como estagiário. Em especial ao Fábio Xavier, que apesar da distância, nunca se fez ausente e contribuiu de forma inenarrável para a minha formação como estagiário e profissional.

A todos os funcionários da Empresa Indorama Ventures Polímeros S.A., que apesar dos seus afazeres, nunca deixaram de compartilhar experiência e conhecimento.

Ao Departamento de Engenharia Química e à Universidade Federal de Pernambuco, por todo o aprendizado ao longo desses anos e pelos ótimos momentos proporcionados. Aos docentes e técnicos que, com muita dedicação, contribuíram enormemente para a formação da minha base intelectual e crítica como profissional da Engenharia Química. E um agradecimento especial ao prof. Dr. Antônio Carlos Duarte Coêlho, que desde a primeira aula me cativou pelo seu vasto conhecimento sobre a indústria e processos químicos, pelos seus pensamentos e conselhos profissionais que, sem dúvidas, irão contribuir enormemente para o meu futuro.

RESUMO

O Polietileno Tereftalato (PET) trata-se de um polímero pertencente à classe dos termoplásticos, cuja sua principal rota química produtiva acontece através da esterificação do Monoetilenoglicol (MEG) com o Ácido Tereftálico Purificado (PTA). A sua descoberta em meados dos anos 1940 e aplicação industrial em garrafas nos anos 1970 revolucionou a indústria de bebidas em todo o mundo, devido às suas propriedades de barreira à permeabilidade do CO₂ em bebidas carbonatadas, suas excelentes propriedades de resistência mecânica, cristalinidade e transparência, apresentando este material como uma alternativa mais econômica ao vidro. Entretanto, pelo fato de o PET ser um produto cuja matéria-prima é derivada do petróleo, este deve atender a uma série de especificações de segurança, saúde e qualidade, além das especificações técnicas inerentes ao próprio processo produtivo da garrafa. Deste modo, este trabalho buscou mapear as principais características técnicas da resina virgem do PET aplicada às bebidas carbonatadas e água mineral, e, através de um estudo de caso, foram propostas otimizações para os parâmetros de viscosidade intrínseca, acetaldeído residual, ponto de fusão, cor, cristalinidade e umidade, fatores estes de maior importância para o processamento da resina. Além disso, adequações para os maquinários também foram sugeridas visando mitigar as problemáticas mais recorrentes no uso deste material polimérico.

Palavras-chave: PET, Polietileno Tereftalato, Resina.

ABSTRACT

Polyethylene Terephthalate (PET) is a polymer belonging to the class of thermoplastics, whose main chemical production route takes place through the esterification of Monoethyleneglycol (MEG) with Purified Terephthalic Acid (PTA). Its discovery in the mid-1940s and industrial application in bottles in the 1970s revolutionized the beverage industry worldwide, due to its barrier properties to the permeability of CO₂ in carbonated beverages, its excellent properties of mechanical strength, crystallinity and transparency, presenting this material as a more economical alternative to glass. However, because PET is a product whose raw material is derived from oil, it must therefore meet a series of safety, health and quality specifications, in addition to the technical specifications inherent to the bottle's production process itself. Thus, this work sought to map the main technical characteristics of virgin PET resin applied to carbonated beverages and mineral water, and, through a case study, optimizations were proposed for the parameters of intrinsic viscosity, residual acetaldehyde, melting point, color, crystallinity and humidity, these factors are of greater importance for the processing of the resin. In addition, adjustments to the machinery were also suggested in order to mitigate the most recurrent problems in the use of this polymeric material.

Keywords: PET, Polyethylene Terephthalate, Resin.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Cadeia de processamento da resina PET.	19
Figura 2 -	Reação de esterificação do PTA com MEG produzindo BHET.	19
Figura 3 -	Processo de polimerização em fase líquida do PET.	20
Figura 4 -	Resina PET na fase amorfa.	20
Figura 5 -	Processo de polimerização em fase sólida do PET.	21
Figura 6 -	Resina PET na fase semicristalina.	21
Figura 7 -	Reação de decomposição térmica do PET em acetaldeído.	25
Figura 8 -	Modelo esquemático de uma máquina injetora.	32
Figura 9 -	Incidência de bolhas em pré-forma.	33
Figura 10 -	Regiões de opacidade superficial em pré-forma.	34
Figura 11 -	Exemplo de opacidade em pré-forma na região do bico de injeção.	34
Figura 12 -	Exemplo de difusibilidade superficial em pré-forma.	35
Figura 13 -	Viscosímetro Ubbelohde.	38
Figura 14 -	Termograma obtido em DSC dos principais intervalos de temperatura do PET.	40
Figura 15 -	Modelo de coordenadas colorimétricas CIELab.	41
Figura 16 -	Resultados de viscosidade intrínseca (em dl/g) de resinas voltadas à água mineral.	46
Figura 17 -	Resultados de viscosidade intrínseca (em dl/g) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	47
Figura 18 -	Resultados de acetaldeído residual (em ppm) de resinas voltadas à água mineral.	48
Figura 19 -	Resultados de acetaldeído residual (em ppm) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	48
Figura 20 -	Resultados de ponto de fusão (em °C) de resinas voltadas à água mineral.	50
Figura 21 -	Resultados de ponto de fusão (em °C) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	50
Figura 22 -	Resultados de Cor L* (em escala CIELab) de resinas voltadas à água mineral.	51
Figura 23 -	Resultados de Cor L* (em escala CIELab) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	52

Figura 24 -	Resultados de Cor b* (em escala CIELab) de resinas voltadas à água mineral.	52
Figura 25 -	Resultados de Cor b* (em escala CIELab) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	53
Figura 26 -	Resultados de Cristalinidade (em %) de resinas voltadas à água mineral.	54
Figura 27 -	Resultados de Cristalinidade (em %) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	54
Figura 28 -	Resultados de Umidade (em %) de resinas voltadas à água mineral.	55
Figura 29 -	Resultados de Umidade (em %) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Valores propostos para os parâmetros técnicos da resina aplicada a garrafas de água mineral.	57
Tabela 2 -	Valores propostos para os parâmetros técnicos da resina aplicada a garrafas de bebidas carbonatadas.	57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA -	Acetaldeído.
ASTM -	<i>American Society for Testing and Materials</i> - Sociedade Americana de Testes e Materiais.
BHET -	bis-2-hidroxietil-tereftalato.
CIE -	<i>Comission Internationale de l'Eclairage</i> - Comissão Internacional de Iluminação.
DMT -	Dimetil Tereftalato.
DSC -	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> - Calorimetria por varredura.
FTCE -	Fenoltetracloroetano.
ISBM -	<i>Injection Stretch Blow Molding</i> - Moldagem por Sopro Estiramento por Injeção.
MEG -	Monoetilenoglicol.
PET -	Polietileno Tereftalato.
ppm -	partes por milhão.
PTA -	<i>Purified Terephthalic Acid</i> - Ácido Tereftálico Purificado.
rpm -	rotações por minuto.
SUAPE -	Complexo Industrial Portuário Governador Eraldo Gueiros.
T _c -	temperatura de cristalização.
T _g -	temperatura de transição vítrea.
T _m -	temperatura de fusão cristalina.
UV -	Ultravioleta.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
1.1.1	Objetivo geral	15
1.1.2	Objetivos específicos	15
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	SÍNTESE DO PET	17
2.2	POLIMERIZAÇÃO	18
2.3	COPOLIMERIZAÇÃO	21
2.4	PRINCIPAIS PARÂMETROS TÉCNICOS DA RESINA PET	22
2.4.1	Propriedades mecânicas	22
2.4.1.1	Viscosidade	22
2.4.1.2	Forças de tração	22
2.4.1.3	Forças de compressão	23
2.4.1.4	Tenacidade	23
2.4.1.5	Abrasão e dureza	23
2.4.2	Propriedades físicas e químicas	24
2.4.2.1	Acetaldeído Residual	24
2.4.2.2	Propriedades ópticas	25
2.4.2.3	Temperaturas de transição	26
2.4.2.4	Umidade	26
2.4.2.5	Densidade e Cristalinidade	27
2.4.2.6	Degradação ultravioleta	27
2.4.2.7	Oxidação	28
2.4.2.8	Resistência a micro-organismos	28
2.4.2.9	Permeabilidade	29
2.4.2.10	Inflamabilidade	29
2.5	PROCESSAMENTO DA RESINA PET	30
2.5.1	Secagem	30
2.5.1.1	Secagem em forno (secagem por convecção)	31
2.5.1.2	Secagem por vácuo e dessecação	31
2.5.1.3	Funis secadores e funis aquecidos	31

2.5.2	Extrusão	31
2.5.3	Injeção e sopro	32
2.6	PRINCIPAIS PROBLEMAS INERENTES AO PROCESSAMENTO	33
2.6.1	Níveis de acetaldeído	33
2.6.2	Formação de bolhas	33
2.6.3	Incidência de opacidade	34
2.6.4	Contaminação externa	34
2.6.5	Infusibilidade	35
2.6.6	Deformações e assimetria	35
3	METODOLOGIA	37
3.1	PRINCIPAIS ANÁLISES TÉCNICAS	37
3.1.1	Viscosidade Intrínseca	37
3.1.2	Acetaldeído Residual	38
3.1.3	Temperaturas por calorimetria de varredura diferencial e grau de cristalinidade	39
3.1.4	Cor L*a*b*	41
3.1.5	Umidade	42
3.1.6	Inspeção de contaminantes	42
3.1.7	Determinação de material fluorescente	43
3.2	PESQUISA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS TÉCNICOS DE RESINAS PET APLICADAS A BEBIDAS CARBONATADAS E ÁGUA MINERAL	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1	ESTUDO DOS LIMITES TÉCNICOS DA RESINA PET E SEUS EFEITOS	45
4.1.1	Parâmetros das principais resinas comercializadas	45
4.1.1.1	Viscosidade Intrínseca	46
4.1.1.2	Acetaldeído Residual	47
4.1.1.3	Ponto de Fusão	49
4.1.1.4	Cor L* e b*	50
4.1.1.5	Cristalinidade	53
4.1.1.6	Umidade	55

4.2	PROPOSTA DE OTIMIZAÇÃO PARA OS PARÂMETROS TÉCNICOS DA RESINA PET VIRGEM	56
4.3	SUGESTÕES CORRETIVAS PARA OS PRINCIPAIS PROBLEMAS DE INJEÇÃO E SOPRO	58
4.3.1	Elevado teor de acetaldeído	58
4.3.2	Formação de bolhas superficiais	58
4.3.3	Incidência de opacidade	59
4.3.4	Infusibilidade	59
4.3.5	Deformação ou assimetria das pré-formas	59
5	CONCLUSÕES	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O Polietileno Tereftalato, conhecido popularmente pela sigla PET, é um polímero da classe dos poliésteres termoplásticos, cujo processo produtivo teve grande sucesso, sobretudo, na produção de bebidas e embalagens. O fato do PET apresentar propriedades de barreira que evitam a permeabilidade do CO₂ em bebidas carbonatadas, além da sua excelente resistência mecânica, cristalinidade e transparência (STRONG, 2006), garantiu a este material amplo espaço na indústria alimentícia como uma opção mais econômica ao vidro (TOLEDO *et al*, 2008).

A classe polimérica dos poliésteres foi descoberta em meados dos anos 1930, pelo químico norte-americano Wallace H. Carothers. Após estudos realizados por Carothers e os químicos britânicos John Rex Whinfield e James Tennant Dickson, foi desenvolvido o principal modelo de síntese empregado até os dias de hoje: a reação de esterificação do monoetilenoglicol com o ácido tereftálico, patenteada em 1941 (SILVA, 2022).

Após a crise têxtil do pós-guerra nos anos de 1945, o PET passou a ser empregado na produção de tecidos, entrando no mercado das fibras e fios em 1948 (TOLEDO *et al*, 2008). Todavia, apenas nos anos de 1960 o PET foi empregado pela primeira vez na produção de embalagens. Com o desenvolvimento da tecnologia de injeção e sopro pela empresa Du Pont, no ano de 1973 foi produzida a primeira garrafa PET, e apenas quatro anos depois, o protótipo de garrafa passou a ser empregado no envase de refrigerantes (SILVA, 2022).

A crescente expansão do PET ao redor do mundo fez com que a tecnologia chegasse ao Brasil em 1988, onde hoje o país já figura entre os três maiores produtores de garrafas PET do mundo, atrás apenas dos Estados Unidos e do México (TOLEDO *et al*, 2008). Em 2009, com a inauguração da planta de resina virgem no Complexo Industrial de SUAPE em Pernambuco, pelo grupo italiano M&G (Mossi & Ghisolfi), o Brasil passou a produzir cerca de 550 mil toneladas de resina suprimindo todo o mercado nacional, dentre os amplos segmentos de aplicação do material, como em embalagens de refrigerante, óleos, água mineral, cosméticos etc. (SILVA, 2022).

Como o PET é um polímero da classe dos termoplásticos, cuja matéria-prima principal é derivada do petróleo, e este mesmo material, após os processos de polimerização, copolimerização, extrusão e cristalização, será injetado e soprado para a produção de garrafas,

que envasarão, principalmente, refrigerantes e água mineral, existem diversas normas sanitárias, que buscam controlar e estabelecer limites de migração de substâncias em bebidas (SCOTT, 2000). Desse modo, a resina PET, além de dever suprir as necessidades técnicas do processamento de injeção e sopro que submete o material a condições extremas de temperatura e cisalhamento, deve garantir uma excelente aparência visual, semelhante ao vidro. Conforme detalhado por SILVA (2022), deve-se garantir que não haja a migração de micropartículas que possam atentar contra a saúde do consumidor.

Por este motivo, o processo produtivo da resina PET deve atender a todas as especificações técnicas pré-estabelecidas para que o processamento seja realizado pelo produtor de garrafas de forma eficiente, assegurando simultaneamente a integridade física do consumidor. Como esta longa cadeia depende de vários fatores que podem contribuir para alguma não especificação capaz de ocasionar elevados prejuízos financeiros sob a óptica do produtor primário (indústria), este trabalho realizará um levantamento das principais características do processo, podendo assim propor um aprimoramento de certas condições técnicas a fim de garantir uma maior qualidade do produto, mediante um estudo de caso.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Este trabalho busca promover otimizações técnicas das propriedades da resina PET virgem para o processamento de garrafas aplicadas ao acondicionamento de bebidas carbonatadas e de água mineral.

1.1.2 Objetivos específicos

- Realizar um estudo das principais resinas PET comercializadas e seus parâmetros técnicos mais importantes considerados na produção de garrafas aplicadas ao envase de bebidas carbonatadas e água mineral;
- Analisar os principais impactos das propriedades da resina no processo de injeção e sopro;
- Realizar um levantamento das problemáticas mais recorrentes no processamento do material polimérico;
- Propor melhorias das características da resina PET visando a otimização do seu processamento em consonância com as exigências técnicas;

- Propor adequações dos maquinários responsáveis pelo processamento da resina virgem.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 SÍNTESE DO PET

O estudo voltado à síntese e modelos de processos de polímeros foram amplamente detalhados na bibliografia escrita por DOTSON *et al.* (1996), onde se deu ênfase ao processamento do PET em dois capítulos de seu livro. Além disso, alguns conceitos pontuais sobre as matérias-primas foram abordados em artigo publicado por Pimpan; Sirisook; Chuayjuljit (2003).

O poliéster mais comum é o Polietileno Tereftalato (PET), que possui ampla aplicação na indústria de embalagens, fibras e filmes (PIMPAN; SIRISOOK; CHUAYJULJIT, 2003). Possui um ponto de fusão de aproximadamente 270°C, comparável ao Nylon 6/6 (DOTSON *et al.* 1996). Sua principal rota de produção ocorre por meio da esterificação do monoetilenoglicol com o ácido tereftálico, produzindo a água como subproduto e um único monômero, o bis-hidroxietil tereftalato (TOLEDO *et al.*, 2008).

Embora a reação do monômero bis-hidroxietil tereftalato para a formação do PET seja formalmente uma polimerização A_2 , a produção desse monômero é uma polimerização $A_2 + B_2$ que determina os produtos deslocando-se fortemente para A_2 no estágio de reação. A complicação nas polimerizações $A_2 + B_2$, vem da possibilidade de um desequilíbrio na estequiometria, que era inerentemente impossível para a polimerização de monômeros AB. Nestes casos, é importante determinar os resultados de ter um reagente limitante que, por convenção, adota-se o A funcional. Isso permite a relativa falta de amins ou ácidos, por exemplo, aquele em que o reagente limitante é atribuído como A (DOTSON *et al.* 1996).

O desequilíbrio estequiométrico é definido como:

$$r = \frac{A}{B} \leq 1 \quad (\text{Equação 1})$$

para $r < 1$, na máxima conversão possível, haverá B não reagido, grupos ou extremidades livres, de modo que o peso que o alto peso molecular não poderá ser obtido como na polimerização AB (DOTSON *et al.* 1996).

Quando ocorre a produção do monômero bis-hidroxietil tereftalato, a mistura original é uma pasta, devido à solubilidade limitada do ácido no glicol. Somente quando o bis-hidroxietil

tereftalato é formado, o ácido pode se dissolver completamente e a mistura se torna homogênea (DOTSON *et al.* 1996).

A próxima etapa consiste em transferir o monômero para a fase de polimerização, onde, sob condições de alto vácuo, a policondensação em fase líquida do material é processada. É nesta fase que o monoetilenoglicol reagido inicialmente é eliminado gerando o aumento da viscosidade intrínseca do composto. Finalizada esta etapa, o polímero é removido do polimerizador, filtrado, resfriado, solidificado, cortado e cristalizado (ou pós-condensado) (TOLEDO *et al.*, 2008).

2.2 POLIMERIZAÇÃO

Conforme mencionado por Toledo *et al.* (2008) e Silva (2022), o arranjo entre átomos de carbono e hidrogênio ligados em cadeia, que muitas vezes podem chegar a ter milhares de átomos de comprimento, são chamados de polímeros, cuja palavra significa “muitas partes”.

Os polímeros são constituídos a partir de muitas unidades compostas por pequenos grupos individuais chamados de monômeros (ANDREW, 2017).

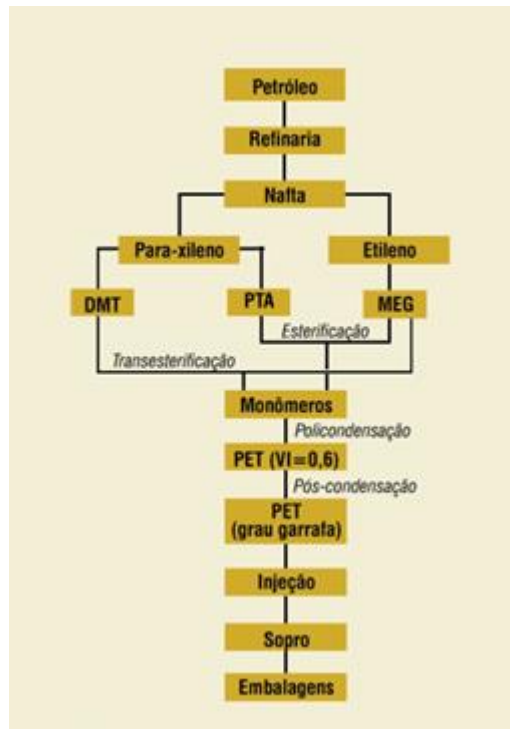
Uma característica importante dos polímeros é que os átomos podem se ligar tanto a outros átomos ao longo da cadeia (cadeia principal) quanto a átomos fora da cadeia (ramificações). Quando ocorre o compartilhamento desigual dos elétrons de átomos diferentes, tem-se uma ligação polar, indicando a presença de uma extremidade positiva e uma extremidade negativa (STRONG, 2006).

Vários mecanismos podem ser utilizados para o processo de polimerização de uma estrutura monomérica, dentre eles se destacam o mecanismo de polimerização por adição, que necessita da adição de um iniciador responsável por dar início a ligação dos radicais livres até o consumo completo. Além desse mecanismo, destaca-se a polimerização por etapas ou polimerização por policondensação (que possui características distintas do processo anterior), pela qual o Polietileno Tereftalato é produzido (DOTSON *et al.* 1996).

Como já citado, a produção industrial do PET pode ocorrer por meio de duas vias químicas, sendo elas: a esterificação do ácido tereftálico purificado (PTA) com o monoetilenoglicol (MEG) ou através da rota química de transesterificação do dimetil tereftalato (DMT) com o monoetilenoglicol (MEG) (TOLEDO *et al.*, 2008), conforme observado na cadeia de processamento descrita na Figura 1. Contudo, devido à produção de subprodutos de

alto risco, como o metanol, produzidos através do processo de transesterificação, opta-se pela via química de esterificação (SILVA, 2022).

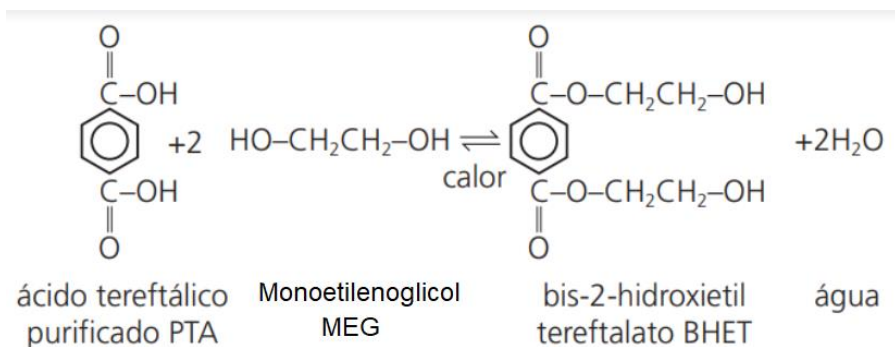
Figura 1 - Cadeia de processamento da resina PET.



Fonte: SILVA (2022).

Através da esterificação direta do Ácido Tereftálico Purificado (PTA) com o Monoetilenoglicol (MEG), descrita na Figura 2, forma-se o monômero bis-2-hidroxietil-tereftalato (BHET), cujo subproduto é a água (TOLEDO *et al.*, 2008).

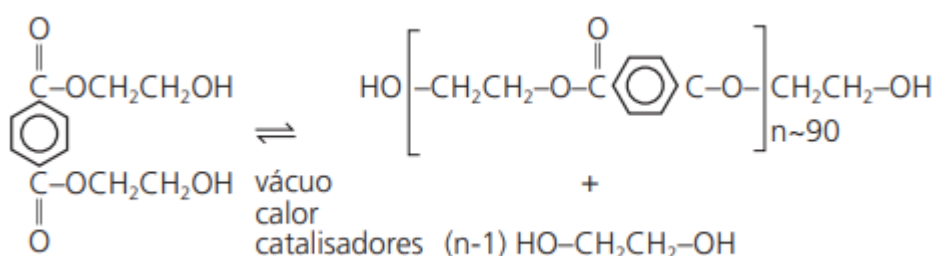
Figura 2 - Reação de esterificação do PTA com MEG produzindo BHET.



Fonte: TOLEDO (2008).

Em seguida o monômero sintetizado é transferido para a etapa de polimerização, onde este monômero é submetido a condições de vácuo elevado, e, por condensação em fase líquida o MEG também é eliminado aumentando a viscosidade intrínseca do polímero (**Figura 3**). Retira-se, portanto, o polímero amorfo do polimerizador (**Figura 4**), transferindo-o para um processo de filtração, resfriamento, solidificação e corte (SILVA, 2022).

Figura 3 - Processo de polimerização em fase líquida do PET.



Fonte: TOLEDO (2008).

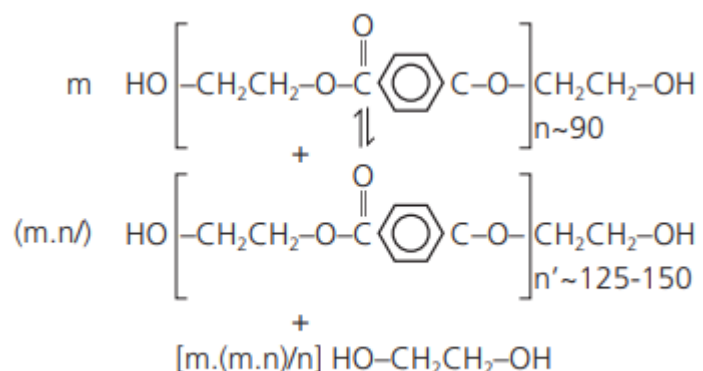
Figura 4 - Resina PET na fase amorfa.



Fonte: SILVA (2022).

Em seguida, inicia-se a segunda etapa da polimerização, que consiste na pós-condensação em estado sólido do polímero amorfo, conforme o processo descritivo da Figura 5, submetendo os compostos a um processo de cristalização contínua, obtendo um produto idêntico ao exposto na Figura 6, com característica mais opaca devido ao rearranjo molecular do polímero (TOLEDO *et al.*, 2008).

Figura 5 - Processo de polimerização em fase sólida do PET.



Fonte: TOLEDO (2008).

Figura 6 - Resina PET na fase semicristalina.



Fonte: SILVA (2022).

2.3 COPOLIMERIZAÇÃO

Os conceitos desenvolvidos e reunidos sobre o mecanismo de copolimerização englobam toda a classe dos polímeros. Este conteúdo foi amplamente detalhado nas bibliografias de Cheremisinoff (1997), Strong (2006), Troughton (2008), Wypych (2012) e Kutz (2017), onde se conceituou que a polimerização de diferentes monômeros unidos para formar um copolímero oferece um dos métodos mais simples de otimização das propriedades do polímero (STRONG, 2006). A copolimerização auxilia no aumento da resistência do material e na sua capacidade de resistir a certos tipos de degradações (CHEREMISINOFF, 1997). Essa prática, em síntese, busca obter propriedades intermediárias entre a dos homopolímeros (STRONG, 2006). Esse processo é extremamente vantajoso em

termos comerciais, por sintetizar polímeros com propriedades “sob medidas”, auxiliando no processamento do material (MANRICH, 2013).

2.4 PRINCIPAIS PARÂMETROS TÉCNICOS DA RESINA PET

2.4.1 Propriedades mecânicas

Diversas biografias abordam as propriedades dos polímeros, sobretudo sobre as suas propriedades mecânicas. Notórias publicações, como Whelan (1989), Sepe (1998), Scott (2000), Mc Keen (2010), Manrich (2013), Mc Keen (2014) e Strong (2016), trazem, além das principais propriedades do polietileno tereftalato, seus efeitos no material acabado e as principais metodologias de análises de tais características. A seguir estão descritas as principais propriedades mecânicas da resina PET.

2.4.1.1 Viscosidade

A medição de materiais viscosos pode ser mensurada de diversas maneiras, tanto na forma sólida quanto em soluções, variando em termos da faixa de viscosidade sobre as quais são aplicáveis. Para baixas viscosidades, o método mais comumente usado para determinar a viscosidade é utilizando um capilar, segundo a **ASTM D2857** (*Standard Practice for Dilute Solution Viscosity of Polymers - Prática Padrão para Viscosidade de Solução Diluída de Polímeros*) (STRONG, 2006).

Neste método, o fluxo da solução é cronometrado ao passar por um capilar (STRONG, 2006). Comparando os tempos obtidos nas análises, determina-se a viscosidade relativa. A partir desta medida, por extrapolação gráfica, obtém-se a viscosidade intrínseca. Como seu valor é determinado extrapolando a solução de polímero para diluição infinita, a viscosidade intrínseca representa a viscosidade que um polímero teria se as cadeias estruturais fossem completamente isoladas (TOLEDO *et al.*, 2008).

2.4.1.2 Forças de tração

As propriedades de tração dos polímeros podem ser determinadas utilizando procedimentos como o **ASTM D638** (*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*

- *Método de teste padrão para propriedades de tração de plásticos*), onde a amostra é tracionada de modo que a peça quebre entre as regiões de estiramento. O aumento da largura da amostra nas zonas de pressão garante que ela quebre dentro da zona de falha (STRONG, 2006).

2.4.1.3 Forças de compressão

A força compressiva fornece informações sobre a resistência e rigidez de um material que, quando pressionado em suas extremidades, são deformados (SEPE, 1998). As propriedades de compressão são medidas através do procedimento padrão **ASTM D 695** (*Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics - Método de teste padrão para propriedades compressivas de plásticos rígidos*) (STRONG, 2006).

2.4.1.4 Tenacidade

A capacidade de um material em absorver energia sem quebrar é chamada de tenacidade (MC KEEN, 2010). Existem dois tipos principais de tenacidade: a tenacidade de equilíbrio e a tenacidade de impacto. A tenacidade de equilíbrio correlaciona-se com a área sob a curva de tensão-deformação, porque a absorção de energia é a soma de todos os efeitos de resistência das forças de um sistema. Já a tenacidade de impacto é definida como a energia absorvida por um material após a incidência de um impacto (STRONG, 2006).

2.4.1.5 Abrasão e dureza

A resistência à abrasão descrita pela metodologia **ASTM D 1044** (*Standard Test Method for Resistance of Transparent Plastics to Surface Abrasion by the Taber Abraser - Método de Teste Padrão para Resistência de Plásticos Transparentes à Abrasão de Superfície pelo Taber Abraser*) e **ASTM D1242** (*Standard Test Methods for Resistance of Plastic Materials to Abrasion - Métodos de teste padrão para resistência de materiais plásticos à abrasão*) (STRONG, 2006) é definida como a capacidade que um material possui em resistir à ação mecânica como fricção, raspagem ou erosão (WYPYCH, 2012).

A abrasão, no entanto, é um fenômeno muito complicado de se avaliar, pois suas características variam significativamente de plástico para plástico. Já a dureza de um material

é definida como a resistência que um material possui a deformações superficiais ou arranhões (BAUR, RUHRBERG, WOISHNIS, 2016).

Para esta análise, pode-se utilizar como procedimentos experimentais o **ASTM D 785** (*Standard Test Method for Rockwell Hardness of Plastics and Electrical Insulating Materials - Método de teste padrão para dureza Rockwell de plásticos e materiais de isolamento elétrico*), **ASTM D 2240** (*Standard Test Method for Rubber Property / Durometer Hardness - Método de teste padrão para propriedades de borracha/dureza durômetro*) ou **ASTM D 2583** (*Standard Test Method for Indentation Hardness of Rigid Plastics by Means of a Barcol Impressor - Método de Teste Padrão para Dureza de Indentação de Plásticos Rígidos por meio de um Impressor Barcol*), metodologias estas aplicadas para materiais com intervalos de dureza diferentes (STRONG, 2006).

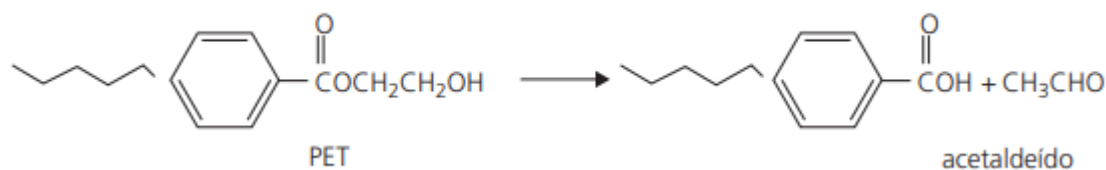
2.4.2 Propriedades físicas e químicas

De maneira análoga ao que se foi abordado na seção anterior, traz-se uma abordagem das principais propriedades de caráter físico e químico, também abordadas nas bibliografias de Whelan (1989), Sepe (1998), Scott (2000), Mc Keen (2010), Manrich (2013), Mc Keen (2014), Strong (2016).

2.4.2.1 Acetaldeído Residual

Substâncias voláteis podem ter a sua formação através do processo termodegradativo natural do PET migrando do plástico para alimentos ou para bebidas. Durante a síntese do Polietileno Tereftalato, ou no seu processamento pode haver a degradação do material produzindo o composto volátil mais comum, o acetaldeído (TOLEDO *et al.*, 2008), conforme a reação descrita na Figura 7 a seguir.

Figura 7 - Reação de decomposição térmica do PET em acetaldeído.



Fonte: TOLEDO (2008).

Por não apresentar riscos toxicológicos comprovados à saúde, as Normas Sanitárias regulamentadoras não estabelecem limites específicos de migração deste composto para produtos alimentícios. Entretanto, pelo fato da sua concentração apresentar a capacidade de alterar o sabor de alimentos e bebidas, as empresas produtoras de resinas estabelecem limites internos na ordem de partes por milhão (ppm), para que assim não haja variação das características sensoriais pelo contato do polímero e o alimento ou bebida (TOLEDO, *et al.*, 2008).

De modo geral, os laboratórios de qualidade monitoram os níveis de acetaldeído das resinas PET através de análises de cromatografia gasosa, onde amostras moídas à baixas temperaturas são vedadas em *vials* e levadas à câmara de aquecimento onde ocorre a remoção do acetaldeído e seus níveis de acetaldeído são analisados através de um detector de chamas, conforme descrito por (SILVA, 2022) e (TOLEDO, *et al.*, 2008).

2.4.2.2 Propriedades ópticas

As propriedades ópticas de um material plástico estão relacionadas com a maneira que eles interagem com a luz. Essas interações podem ser agrupadas em três tipos diferentes: passagem da luz ou difusão pelo polímero; reflexão da luz na superfície do material; e a cor do plástico. Em geral, os cristais de polímero possuem aproximadamente o tamanho certo para causar o espalhamento da luz e, portanto, os polímeros transparentes não são cristalinos, diferentemente dos translúcidos, que estão na faixa de comprimento de onda da luz visível (CHEREMISINOFF, 1997).

O controle dos níveis de cor da resina é estabelecida por metodologias internas do produtor, entretanto, diversos laboratórios de controle de qualidade utilizam a metodologia da *Comission Internationale de l'Eclairage* (CIE), conforme a **ASTM D2244** (*Standard Practice for Calculation of Color Tolerances and Color Differences from Instrumentally Measured*

Color Coordinates - Prática padrão para cálculo de tolerâncias de cores e diferenças de cores de coordenadas de cores medidas instrumentalmente) (STRONG, 2006) onde são parametrizados intervalos de cores, denominados como cor L^* , a^* e b^* , através da metodologia CIELab (BUENO, 2016).

Os três eixos responsáveis pela medição dos níveis de cores são compostos pelo eixo vertical, denominado de cor L^* - que varia do preto (0) ao branco (100), o eixo horizontal denominado de cor a^* - que varia do verde (parte negativa) ao vermelho (parte positiva) e por fim o eixo horizontal denominado de cor b^* - que varia do azul (parte negativa) ao amarelo (parte positiva) (BUENO, 2016).

2.4.2.3 Temperaturas de transição

Existem três intervalos de temperatura importantes a serem observados no PET (TROUGHTON, 2008). São eles: a **temperatura de transição vítrea (T_g)**, que se trata do intervalo de temperatura onde as moléculas do polímero amorfo adquire mobilidade por ganhar energia na forma de calor; a **temperatura de fusão cristalina (T_m)**, que consiste da faixa de temperatura em que há o desaparecimento das regiões cristalinas devido a fusão dos cristalitos por aquecimento; e por fim, a **temperatura de cristalização (T_c)**, que é o intervalo de temperatura onde ocorre a formação de cristais quando submete-se o polímero aquecimento ou resfriamento a partir de seu estado fundido (MC KEEN, 2014).

Para a determinação dos intervalos de temperatura mencionados anteriormente, utiliza-se as metodologias **ASTM D3418**, **ASTM E1356**, **ISO 11357** (*Heat of Fusion, Crystallization, Melting Point and Glass Transition - Calor de fusão, cristalização, ponto de fusão e transição vítrea*) (STRONG, 2006), por meio de um DSC (DENARI; CAVALHEIRO, 2012).

2.4.2.4 Umidade

Devido ao alto grau de higroscopia que o polímero semi-cristalino do PET possui, a determinação do teor de umidade desse material consiste em um teste gravimétrico de grande importância, onde é pesada uma alíquota da resina em uma termobalança (em que toda a umidade absorvida até então depende das condições ambientais de temperatura e umidade para o armazenamento do material) e em seguida submete-se a mesma alíquota a condições de temperatura superiores ao ponto de ebulição da água por um certo período de tempo. Após o

aquecimento a amostra é novamente pesada, onde é quantificada a quantidade de água perdida e consequentemente o teor de absorção de umidade, dadas as condições de armazenamento, que o material possui (SILVA, 2022).

A medida da porcentagem de umidade é dada pela razão entre as massa antes de depois do aquecimento (SILVA, 2022):

$$\% \text{ umidade} = \left(\frac{m_1}{m_3} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

onde:

m_1 - Peso perdido.

m_2 - Peso inicial.

2.4.2.5 Densidade e Cristalinidade

Afirmou-se em TOLEDO (2008) que a densidade e a cristalinidade do polímero semicristalino são propriedades mutuamente dependentes e que a resina gerada na fase de policondensação possui baixo teor de cristalinidade por possuir grande quantidade de regiões amorfas. Todavia, ao submeter o material a altas temperaturas por um período de tempo, este passa a adquirir características cristalinas quase que em sua totalidade.

Deste modo, quando a resina passa por um processo de fusão, inerente à etapa de processamento, ocorre o alinhamento parcial das cadeias moleculares do PET. Assim, as propriedades do plástico são significativamente influenciadas pelo grau de cristalinidade do material semicristalino. Ao passo de que quanto maior for o grau de cristalização do PET, mais forte e rígida (tornando-a também mais quebradiça) será a peça moldada (SILVA, 2022).

2.4.2.6 Degradação ultravioleta

A absorção da luz ultravioleta, principalmente da luz solar, degrada os polímeros de duas maneiras. Primeiramente, pelo acionamento da energia térmica do polímero pela luz UV, semelhante a uma ação de aquecimento, ocasionando a degradação do material. Em segundo lugar, através da excitação dos elétrons pela luz UV nas ligações covalentes do polímero (WHELAN, 1989). Essa excitação eleva os elétrons a um nível de energia superior, onde ficam

menos restritos às ligações covalentes onde estão localizados. Este efeito interfere diretamente na estrutura do material, de modo que quanto mais fracas as ligações moleculares do polímero, mais quebradiço ele será (MANRICH, 2013).

2.4.2.7 Oxidação

A oxidação está diretamente relacionada à degradação UV sofrida pelo material. Quando ocorre a incidência ultravioleta sobre o produto, é ocasionada a quebra das ligações carbono-carbono ao longo do polímero. Os radicais livres resultantes podem reagir com os átomos ou moléculas próximas (MANRICH, 2013).

Devido à grande presença de oxigênio, o radical livre pode reagir com o oxigênio e, assim, incorporá-lo ao polímero através do processo de oxidação. Também pode ocorrer o fenômeno oxidativo através do aquecimento do material polimérico, fazendo com que as ligações vibrem fortemente, aumentando a probabilidade de rompimento (MANRICH, 2013).

Alguns plásticos são mais suscetíveis à oxidação do que outros e essas degradações podem ocasionar: perda de propriedades mecânicas e físicas, fragilização, descoloração, dentre outros efeitos (STRONG, 2006).

A suscetibilidade à oxidação dos plásticos está intimamente ligada a energias das ligações fracas do material, a atração eletrônica pela molécula de oxigênio e a abertura da cadeia molecular, permitindo a adesão da molécula de oxigênio em sua estrutura (WHELAN, 1989).

2.4.2.8 Resistência a micro-organismos

Alguns materiais plásticos, principalmente os que possuem origem em produtos naturais ou que possuem produtos naturais misturados ao plástico, são potencialmente suscetíveis à degradação por micro-organismos. Outros plásticos, embora não sejam degradados por micro-organismos, servem como local de crescimento dos organismos, como por exemplo os fungos (RABELLO; DE PAOLI, 2013). Alguns testes para o monitoramento da resistência dos plásticos a micro-organismos foram desenvolvidos, como: **ASTM G21** - (*Standard Practice for Determining Resistance of Synthetic Polymeric Materials to Fungi - Prática padrão para determinar a resistência de materiais poliméricos sintéticos a fungos*), **ASTM G22** (*Standard*

Practice for Determining Resistance of Plastics to Bacteria - Prática padrão para determinar a resistência de plásticos a bactérias) e **ASTM E2180** (*Standard Test Method for Determining the Activity of Incorporated Antimicrobial Agent(s) In Polymeric or Hydrophobic Materials - Método de teste padrão para determinar a atividade do(s) agente(s) antimicrobiano(s) incorporado(s) em materiais poliméricos ou hidrofóbicos*), onde amostras do material são coletadas e acondicionadas em placas de Petri para que ocorra a incubação dos micro-organismos. Após cerca de 21 dias, são avaliados os níveis de crescimento dos micro-organismos e avaliadas as principais propriedades de desempenho (STRONG, 2006).

2.4.2.9 Permeabilidade

A permeabilidade é a medida da facilidade com que gases ou líquidos podem passar através de um material. Baixa permeabilidade significa que os fluidos passam com alta dificuldade, geralmente exigindo um longo período e/ou altas pressões (STRONG, 2006).

Muitas embalagens, sobretudo o PET, necessitam possuir excelentes propriedades de barreira (TOLEDO *et al.*, 2008). A permeabilidade de um material plástico é governada por muitas das propriedades que determinam a suscetibilidade do material plástico a solventes (MANRICH, 2013). Por exemplo, assim como um polímero com muitos grupos polares é sensível a um solvente polar, esse mesmo polímero seria permeável a um gás ou líquido polar. Por outro lado, um polímero apolar seria uma barreira para gases e líquidos polares. Se a estrutura polimérica do material for majoritariamente amorfa, com poucas áreas de empacotamento denso dos átomos, as moléculas de gás e líquidos podem se mover mais facilmente e o material terá uma alta permeabilidade. Já se o material polimérico possuir uma estrutura mais cristalina, apresentará melhor propriedade de barreira (STRONG, 2006).

2.4.2.10 Inflamabilidade

A maioria dos plásticos não tratados irá entrar em combustão em decorrência da natureza química dos polímeros que são facilmente oxidados (queimados) em dióxido de carbono e vapor d'água. Além disso, a presença de outros materiais misturados ao plástico pode resultar na produção de subprodutos. Alguns polímeros são menos voláteis do que outros e, conseqüentemente, possuem menos combustível prontamente disponível para queima. Entre os polímeros de baixa volatilidade estão os polímeros aromáticos, como o Polietileno Tereftalato

(PET). Em geral, quanto maior a proporção de componentes aromáticos para não aromáticos, mais resistente será o plástico à formação de componentes voláteis (STRONG, 2006).

2.5 PROCESSAMENTO DA RESINA PET

Publicações voltadas ao processo de injeção e sopro de diversos polímeros termoplásticos, como Whelan (1989), Biron (2007), Toledo *et al.* (2008), Brandau (2011), Brandau (2012) e Manrich (2013) que trazem seções dedicadas ao mecanismo e meios de tratamento da resina PET usadas na produção de garrafas. Além do artigo de Xanthos (1996). De todos os materiais pesquisados, atenta-se para a publicação de Toledo *et al.* (2008) que, além de ser uma das mais recentes publicadas, seu conteúdo é exclusivamente dedicado ao Polietileno Tereftalato.

2.5.1 Secagem

Como a incidência de água na resina PET pode ocasionar em variações de especificação do processo de injeção de pré-formas, esta substância é considerada um contaminante (WHELAN, 1989).

A maioria dos polímeros comercializados é fornecida seca para consumo, entretanto, as variações climáticas como temperatura e umidade ou até as condições e tempo de armazenamento do material em contato direto com o ar atmosférico, a resina PET necessita de uma etapa de pré-tratamento (secagem) antes da moldagem (CHEREMISINOFF, 1997).

A secagem normalmente é necessária quando o teor de umidade for superior a 0,01%, porém, para garantir uma maior estabilidade no processo produtivo de injeção, muitas fábricas realizam o procedimento de secagem em todo o material prestes a ser processado (WHELAN, 1989).

Diversos métodos podem ser empregados para a secagem do material polimérico, dentre eles tem-se: a secagem em forno (secagem por convecção), secagem por vácuo e dessecação, secagem por funis secadores e aquecidos (WHELAN, 1989).

2.5.1.1 Secagem em forno (secagem por convecção)

Utilizado geralmente devido ao seu baixo custo, porém apresenta baixa eficiência (sobretudo para o PET grau garrafa) e alta probabilidade de contaminação. Consiste em

adicionar em finas camadas a resina PET dentro de um forno de convecção com ventilação para homogeneizar a distribuição do calor interno (WHELAN, 1989).

Como neste processo é necessário um tempo de secagem relativamente alto, pode haver a saturação do ar interno no forno, podendo ocasionar a oxidação e consequente perda das características plastificantes, bem como o alto consumo de energia elétrica. Opta-se, portanto, em incluir a recirculação do ar, promovendo além da remoção de agentes contaminantes, a economia energética do processo (WHELAN, 1989).

2.5.1.2 Secagem por vácuo e dessecação

Resultados mais promissores são obtidos quando se combina o processo de secagem a condições de vácuo. Devido ao alto custo e dificuldade de implementação de vácuo em processo contínuo, este método acaba sendo pouco empregado na indústria. Portanto, a metodologia de secagem mais popular na indústria polimérica é o de secagem por dessecação, onde o ar passa por uma peneira molecular dessecante, reduzindo o ponto de orvalho para temperaturas inferiores a -40°C . Este ar seco é utilizado para secar o material plástico, apresentando menor tempo de operação, quando comparado a secagem em forno e maior eficiência de secagem. Como o PET necessita atingir teores de umidade inferiores a 0,01%, este método acaba sendo mais empregado industrialmente quando comparado a secagem por vácuo (WHELAN, 1989).

2.5.1.3 Funis secadores e funis aquecidos

Nestes equipamentos, uma série de resistências térmicas são responsáveis por manter aquecido o funil metálico de alimentação. Em paralelo, o ar aquecido é soprado no interior do funil secador, onde a eficiência do processo pode aumentar elevando o tempo de resistência do sistema (WHELAN, 1989). Este processo de desumidificação e secagem por poder ser empregado em sistemas contínuos sendo interligado diretamente à máquina injetora, além de apresentar boa eficiência, costuma ser o mais amplamente empregado na indústria de processamento da resina PET.

2.5.2 Extrusão

A extrusão do PET consiste no processo de produção contínua do plástico, ainda em grânulos, através da sua alimentação na máquina extrusora (MANRICH, 2013). O material é

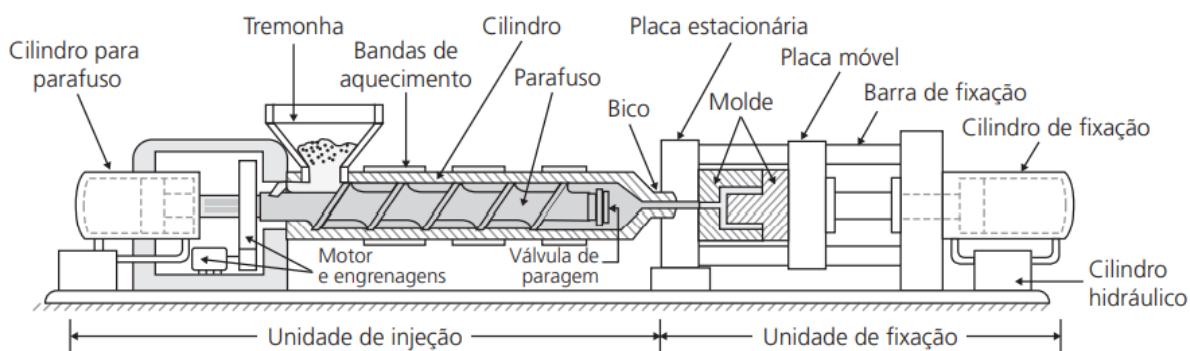
conduzido mecanicamente para a região frontal do tubo por meio da rosca em rotação espiral (BRANDAU, 2016). Durante este percurso, ocorre o aquecimento do plástico por meio da ação de resistências elétricas e do atrito com a rosca rotativa (BRANDAU, 2012). Completado o percurso da resina na máquina, o polímero deverá estar com a sua plastificação completa, sendo então comprimido contra um molde que contém a forma do perfil acabado da embalagem. Ao ser moldado, o produto é resfriado e armazenado (TOLEDO *et al.*, 2008).

2.5.3 Injeção e sopro

O processo de injeção é eventualmente acompanhado do processo de sopro, sendo complementado ou não pelo processo de estiramento. No processo de moldagem por injeção e sopro, o polímero fundido é injetado em uma matriz moldada com o formato da embalagem, ou no caso da produção de garrafas no modelo de pré-formas (modelagem da garrafa no processo anterior ao sopro) (WHELAN, 1989). A pré-forma é então transferida para a etapa de sopro onde o formato final da garrafa é obtido. Já no processo de moldagem por injeção e sopro com estiramento, conhecido também pela sigla ISBM (*Injection Stretch Blow Molding - Moldagem por Sopro Estiramento por Injeção*) a pré-forma é produzida, depois reaquescida, estirada e moldada na forma final da embalagem (TOLEDO *et al.*, 2008).

Na Figura 8 a seguir tem-se um modelo esquemático das principais peças e equipamentos que compõem uma máquina injetora.

Figura 8 - Modelo esquemático de uma máquina injetora.



Fonte: SILVA (2022).

2.6 PRINCIPAIS PROBLEMAS INERENTES AO PROCESSAMENTO

2.6.1 Níveis de acetaldeído

Como citado na subseção 2.4.2.1, a produção de acetaldeído é um processo inerente à degradação térmica do PET. Como o polímero é submetido à altas temperaturas no processo de secagem, fusão, cisalhamento devido ao contato da resina com os ferramentais no processo de injeção e sopro do material para a produção das garrafas, concentrações de acetaldeído podem ocasionar uma variação do sabor original do líquido envasado (TOLEDO *et al.*, 2008).

Mesmo estipulando-se limites de acetaldeído para as resinas, que podem variar a depender das aplicações das garrafas, fatores como: elevação da temperatura de plastificação, alto tempo de residência da resina fundida no canhão da injetora, ou desregulagem do maquinário (secador, injetora e sopradora) que pode causar o aumento excessivo da temperatura da resina devido ao alto atrito com as peças metálicas, podem ser as principais causas de migração deste aldeído para as bebidas (SILVA, 2022).

2.6.2 Formação de bolhas

Uma das principais causas de incidência de bolhas em pré-formas, como apresentada na Figura 9, é o grande teor de umidade, detalhada na subseção 2.4.2.2, onde ao submeter a resina fundida ao processo de injeção, a vaporização de gotículas de água pode gerar bolsões de vapor nas parede da pré-forma, impedindo a homogeneização do plástico. Por este motivo, deve-se acompanhar a eficiência de todos os processos térmicos do processo, bem como as condições de armazenamento da matéria-prima (resina) e sua interação com a umidade do ambiente (SILVA, 2022).

Figura 9 - Incidência de bolhas em pré-forma.

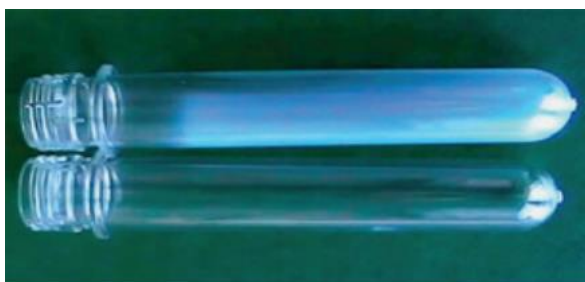


Fonte: TOLEDO (2008).

2.6.3 Incidência de opacidade

Outra consequência da umidade da resina pode ser observada nas Figuras 10 e 11, com a formação de regiões opacas ao longo das paredes da pré-forma. Desta maneira, falhas no processo de resfriamento nos secadores, oscilação da temperatura na região de entrada das pré-formas ou desalinhamento das agulhas do bico de injeção podem ser potenciais fatores que favoreçam a incidência de opacidade (SILVA, 2022).

Figura 10 - Regiões de opacidade superficial em pré-forma.



Fonte: SILVA (2022).

Figura 11 - Exemplo de opacidade em pré-forma na região do bico de injeção.



Fonte: SILVA (2022).

2.6.4 Contaminação externa

A contaminação externa é um fator que, na maioria das vezes, independe do processo produtivo da resina, cuja operação se dá em sistema fechado, desde a polimerização até a etapa de embalagem (SILVA, 2022).

Os principais locais onde pode haver contaminação externa é na etapa de abertura das embalagens do material polimérico para o seu armazenamento em silos de retenção ou sucção pelos tubos que levam até a máquina injetora. Pode-se avaliar o tipo de contaminante através

da remoção da região contaminada, dissolução da amostra (PET com contaminante incrustado) em Fenoltetracloreto. Realiza-se a filtragem e observa-se em lâminas no microscópio ou em estereoscópio o tipo do contaminante encontrado (TOLEDO *et al.*, 2008).

2.6.5 Infusibilidade

Muito semelhante ao problema de formação de bolhas nas paredes das pré-forma em termos visuais, podendo também ser ocasionada pela mesma causa-raiz (a umidade), pelo grau de cristalização, abordado na subseção 2.4.2.5, ou por um tratamento e pré-processamento errôneo ou ineficaz da resina, pode-se observar a ocorrência de regiões em que não houve a completa fusão da resina PET, gerando assim regiões rígidas e com marcas características semelhantes a bolhas (**Figura 12**) (TOLEDO *et al.*, 2008).

Figura 12 - Exemplo de difusibilidade superficial em pré-forma.



Fonte: SILVA (2022).

2.6.6 Deformações e assimetria

Um tipo característico de deformação em pré-formas é chamado de rechupe, onde há a formação de depressões na parede ou no ponto de injeção do material. Geralmente o rechupe ocorre devido à falta de revisão periódica dos maquinários. A obstrução por impurezas nas saídas de ar do molde, desregulagem das temperaturas, pressão de injeção, velocidade de injeção ou pressão de recalque, podem ocasionar tal deformação (TOLEDO *et al.*, 2008).

Já a assimetria das pré-formas, que pode ocasionar deformações no processo de sopro das garrafas, pode ser observada pela variação irregular na espessura da parede da pré-forma (SILVA, 2022).

Assim como no fenômeno de rechupe, o mau regulagem dos parâmetros físicos da máquina injetora, como: elevada pressão de injeção, fluxo desigual na distribuição da resina fundida ou pinos e cavidades desalinhados, podem ocasionar a assimetria nas paredes das pré-formas. Podendo, na maioria das vezes, interferir drasticamente no equilíbrio das garrafas ou estufamento nas bases ou nos pontos de estabilidade, tendenciando o tombo das garrafas, tanto cheias quanto vazias (TOLEDO *et al.*, 2008).

3 METODOLOGIA

As metodologias de análises descritas a seguir consistem nos procedimentos padrão realizados para a obtenção dos principais parâmetros técnicos da resina PET.

3.1 PRINCIPAIS ANÁLISES TÉCNICAS

3.1.1 Viscosidade Intrínseca

Como metodologia para a realização das análises de viscosidade intrínseca do polietileno tereftalato, utiliza-se o método **ASTM D4603** (*Standard Test Method for Determining Inherent Viscosity of Poly (Ethylene Terephthalate) (PET) by Glass Capillary Viscometer - Método de teste padrão para determinar a viscosidade inerente de poli (tereftalato de etileno) (PET) por viscosímetro capilar de vidro*) (STRONG, 2006). Para isso são usados os seguintes equipamentos:

- Moinho centrífugo;
- Balança analítica;
- *Vial* (tubo de amostragem para cromatografia);
- Chapa aquecedora com agitação;
- Viscosímetro digital Ubbelohde.

Inicialmente as amostras são trituradas com o auxílio de um moinho centrífugo submetido à rotação de 12000 rpm, separadas em recipientes distintos e devidamente identificadas. Pesa-se o *vial*, desconsidera-se seu peso e insere-se a amostra no recipiente até atingir o intervalo de massa de 0,125 g. Através do próprio *software* integrado ao viscosímetro, é calculada a quantidade de FTCE (Fenoltetracloroetano) suficiente para dissolver a amostra.

Em seguida, adiciona-se uma barra magnética no *vial*, em seguida este recipiente é vedado com um septo e o acomodado em uma chapa aquecedora a 100°C por 30 minutos e rotação de 150 rpm.

Após esse período de aquecimento e agitação, a amostra é removida e resfriada à temperatura ambiente. Passado 10 minutos, programa-se o viscosímetro para realizar a coleta e análise da amostra. Realizada a análise, o respectivo resultado é contabilizado.

Este método de teste para a determinação da viscosidade intrínseca do PET solúvel a 0,50% de concentração em uma solução de 60/40 fenol/1,1,2,2-tetracloroetano (MANCINI; MATOS; ALMEIDA, 2004) aferida em viscosímetro do tipo Ubbelohde, idêntico ao modelo descrito na Figura 13, produz uma série de dados, onde todos são descritos em termos de dl/g (ASTM).

Figura 13 - Viscosímetro Ubbelohde.



Fonte: psl rheotek (2020).¹

3.1.2 Acetaldeído Residual

Para a obtenção da concentração de acetaldeído residual resultante da termodegradação do polietileno tereftalato presente em uma amostra de resina, utiliza-se a metodologia **ASTM F2013** - (*Standard Test Method for Determination of Residual Acetaldehyde in Polyethylene Terephthalate Bottle Polymer Using an Automated Static Head-Space Sampling Device and a Capillary GC with a Flame Ionization Detector* - Método de Teste Padrão para Determinação de Acetaldeído Residual em Polímero de Garrafa de Tereftalato de Polietileno Usando um

¹ Disponível em: <<https://www.psl-rheotek.com/astm-ubbelohde-capillary-viscometer-tube.html>>.

Dispositivo de Amostragem de Head-Space Estático Automatizado e um GC Capilar com um Detector de Ionização de Chama (STRONG, 2006).

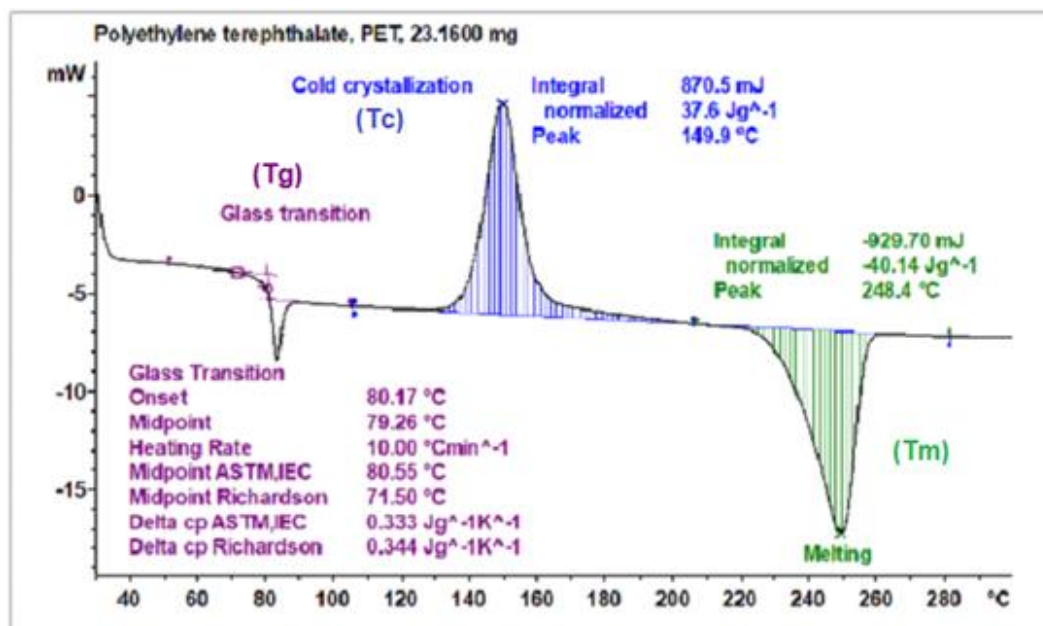
Para esta análise é utilizada cromatografia gasosa para a determinação de concentração (em ppm) de acetaldeído (AA) residual presente na amostra de resina. Inicialmente adiciona-se à amostra de resina uma quantidade de nitrogênio líquido (-196°C) para garantir que o acetaldeído produzido neste intervalo de preparação experimental não seja volatilizado, podendo ocasionar resultados imprecisos. Em seguida a amostra é moída gradativamente em um moinho centrífugo a 12000 rpm e levada para ser pesada em um *vial* com o auxílio de uma balança analítica. Pesa-se uma massa de 0,125g, onde a massa é adicionada no *vial* que é lacrado em seguida com um septo e levado ao cromatógrafo para a realização do procedimento de análise.

3.1.3 Temperaturas por calorimetria de varredura diferencial e grau de cristalinidade

Para a obtenção dos intervalos de temperatura da resina PET utiliza-se os procedimentos de Calorimetria por Varredura Diferencial, conforme a metodologia **ASTM D3418**, **ASTM E1356** e **ISO 11357** (*Heat of Fusion, Crystallization, Melting Point and Glass Transition by DSC - Calor de fusão, cristalização, ponto de fusão e transição vítrea por DSC*) (STRONG, 2006).

Como mencionado na subseção 2.4.2.3, os intervalos de temperatura mais importantes a serem utilizados são: a temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de fusão cristalina (T_m) e temperatura de cristalização (T_c), como podem ser observados na Figura 14 a seguir:

Figura 14 - Termograma obtido em DSC dos principais intervalos de temperatura do PET.



Fonte: Surface Science western (2023).²

Para a obtenção desses dados, utiliza-se um calorímetro que submete a amostra a aquecimentos e resfriamentos gradativos, tomando a quantidade de energia térmica necessária para que as temperaturas de interesse sejam alcançadas. Com isso, gera-se um termograma, onde os dados podem ser tratados e discutidos.

Para a realização deste experimento, utiliza-se:

- Calorímetro (DSC);
- Balança analítica;
- Moinho centrífugo;
- Panelinhas de alumínio para DSC.

O procedimento experimental consiste em moer a amostra de resina com o auxílio de um moinho centrífugo a 12000 rpm. Em seguida a amostra é levada para a balança analítica, onde se posiciona a panelinha de alumínio na balança desprezando a sua massa e adicionando aproximadamente 0,8 mg da resina moída. A panelinha de alumínio é fechada com o auxílio de

² Disponível em: < <https://www.surfacesciencewestern.com/analytical-services/differential-scanning-calorimetry-dsc/> >.

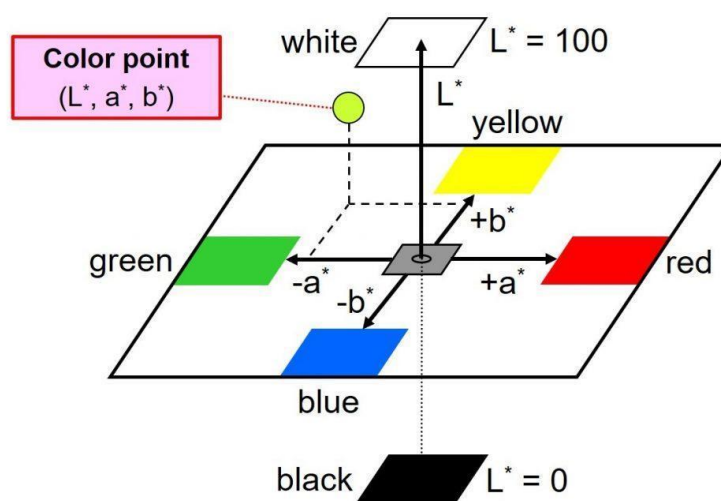
um torno e a amostra é levada ao calorímetro. O valor da massa da amostra é adicionado no *software* computacional responsável pela análise. Por fim, seleciona-se no computador o método responsável por caracterizar toda a história térmica da resina pelas alterações das propriedades físicas da fase amorfa e cristalina do polímero.

Após a análise, os dados são obtidos por meio de um termograma gerado com as principais temperaturas e energias, pela qual pode-se obter informações acerca da cristalinidade do material. Valor este de extrema importância para o processamento da resina PET.

3.1.4 Cor $L^*a^*b^*$

A análise de cor realizada nas amostras de resina segue a metodologia CIELab (**Figura 15**), descrita na subseção 2.4.2.2. Uma amostra de resina cristalina é colocada em um recipiente cilíndrico de quartzo e compactada com leves batidas na base, até atingir a metade do volume. O recipiente é, em seguida, preenchido totalmente, de modo a evitar um maior número de vazios obtendo-se dessa forma resultados mais precisos.

Figura 15 - Modelo de coordenadas colorimétricas CIELab.



Fonte: BEETSAMA (2020).³

³ Disponível em: <<https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/>>

A amostra é posicionada no equipamento e coberta com uma proteção metálica escura para que não haja interferência da luz externa nos sensores. Em seguida, seleciona-se a opção de aferição em resina cristalina no *software* e realiza-se a primeira medição. O procedimento é repetido mais quatro vezes, onde se deve girar o recipiente de quartzo em um ângulo de aproximadamente 90°. Desta maneira, com as quatro medições, os sensores poderão medir os valores das cores em regiões distintas da amostra. Por fim, as cores L* (intervalo de luminância – preto ao branco), a* (intervalo que varia do verde ao vermelho) e b* (intervalo que varia do azul ao amarelo), são descritas através da média aritmética das cinco aferições.

3.1.5 Umidade

Seguindo o procedimento descrito pela metodologia **ASTM D6980** (*Determination of moisture in plastics by loss in weight - Determinação de umidade em plásticos por perda de peso*) (STRONG, 2006), utiliza-se uma balança termoanalítica para medir o teor de umidade da amostra de resina testada.

Inicialmente a amostra é espalhada de forma homogênea em um prato metálico onde é aferida a massa inicial da amostra. Em seguida, através da elevação da temperatura a um valor superior ao ponto de ebulição da água, a amostra é aquecida.

Terminada a etapa de aquecimento pesa-se novamente a amostra e calcula-se a nova porcentagem de umidade. Com isso, é possível saber o grau de higroscopia da amostra de resina PET dada as condições de armazenamento do material.

3.1.6 Inspeção de contaminantes

No experimento de inspeção visual busca-se encontrar possíveis contaminantes externos presentes nas amostras de resina. Dentre elas, a contaminação por partículas de metais, onde se determina a contaminação de partículas metálicas na resina PET utilizando uma barra magnética (12.000 Gauss), que por sua vez irá atrair os metais para si. Com o auxílio de uma fita adesiva, realiza-se a retirada dos metais aderidos no ímã para a realização das medições. Em seguida a amostra é moída e despejada lentamente sobre a barra magnética, a fim de se encontrar contaminantes metálicos anteriormente envolvidos nos *pellets*.

Também pode ser realizada uma investigação visual à procura de *chips* amarelos, material degradado ou outros contaminantes indeterminados. Para este procedimento utiliza-se um equipamento chamado *OSC Pellet scanner*, que consiste em um funil que recebe a resina e que em seguida é transportada gradativamente por uma tubulação inclinada e espalhada em uma chapa metálica vibratória. A fina camada de *pellets* é monitorada por uma câmera que reconhece, por variação do gradiente de cores da resina, possíveis contaminantes.

Em caso de material com características diferentes, o *pellet* é automaticamente segregado pelo equipamento através de um jato de ar comprimido. No final do teste a amostra que entra no equipamento é dividida em duas bandejas, onde a primeira delas recebe a resina onde não foi encontrado nenhum contaminante e a segunda bandeja retém todos os *pellets* que apresentaram variações de cor intensas e/ou algum tipo de incrustação por contaminantes. Deste modo, esse material segregado pode ser levado para um microscópio óptico ou um estereoscópio para a realização de uma investigação mais apurada.

Para a realização destes experimentos, baseia-se na norma **ASTM D5814** (*Standard Practice for Determination of Contamination in Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) (PET)* - *Prática Padrão para Determinação de Contaminação em Poli(Tereftalato de Etileno) Reciclado (PET)*) (STRONG, 2006).

3.1.7 Determinação de material fluorescente

Neste experimento uma amostra de resina é espalhada em um recipiente opaco e colocada em uma câmara escura equipada com uma lâmpada ultravioleta. Ao submeter a resina PET a esta condição, conta-se quantos *pellets* da amostra apresentaram características fluorescentes. Caso haja na amostra a incidência de material fluorescente, há um forte indicativo de polímero super cristalizado e consequentemente degradado. Esta característica pode impactar negativamente no processo de injeção de pré-fomas, conforme detalhado na subseção 2.6.

3.2 PESQUISA DOS PRINCIPAIS PARÂMETROS TÉCNICOS DE RESINAS PET APLICADAS A BEBIDAS CARBONATADAS E ÁGUA MINERAL

Para a realização de um estudo dos principais parâmetros técnicos da resina PET, foi feita uma pesquisa com 117 resinas produzidas mundialmente. Em seguida, foram utilizados quatro critérios de seleção destes materiais:

- 1) A resina já possui aplicação específica para processamento de garrafas voltadas ao envase de bebidas carbonatadas.
- 2) A resina já possui aplicação específica para processamento de garrafas voltadas ao envase de água mineral.
- 3) A resina possui uma aplicação mais genérica e pode ser aplicada para processamento de garrafas voltadas ao envase de bebidas carbonatadas.
- 4) A resina possui uma aplicação mais genérica e pode ser aplicada para processamento de garrafas voltadas ao envase de água mineral.

A partir destes critérios de seleção, estudou-se as semelhanças e diferenças técnicas destes materiais.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos a partir das análises das propriedades físicas e químicas das resinas PET virgens, bem como o estudo de caso das principais resinas comercializadas mundialmente, que possuem aplicação voltada ao envase de água mineral e bebidas carbonatadas.

Em grande parte das figuras detalhadas a seguir foi utilizada, para efeito ilustrativo, a simbologia “--” com o objetivo de expressar a ausência de informação do parâmetro analisado quando foi realizado o estudo de caso com as fichas técnicas das resinas estudadas.

4.1 ESTUDO DOS LIMITES TÉCNICOS DA RESINA PET E SEUS EFEITOS

As análises dos parâmetros técnicos das resinas PET foram realizadas conforme detalhadas na seção 3. Entretanto, devido ao número elevado de resinas investigadas e a não disponibilidade de todas as amostras para teste, utilizou-se os parâmetros disponibilizados nas suas respectivas fichas técnicas, obtidas por meio de pesquisa.

Inicialmente foi feito um mapeamento das resinas, independente da aplicação industrial, em seguida, foram selecionadas apenas as resinas que já possuem aplicação direta para processamento voltado a água mineral e bebidas carbonatadas e as resinas de aplicação mais genéricas que, por apresentarem parâmetros técnicos semelhantes às específicas para tais segmentos, também foram consideradas neste estudo.

4.1.1 Parâmetros das principais resinas comercializadas

A pesquisa realizada resultou em um total de 117 resinas PET, dentre elas, 44 são voltadas à água mineral e 24 às bebidas carbonatadas. As 49 resinas restantes foram desconsideradas por terem aplicações distintas às do estudo, como aplicações em peças, bebidas de envase a quente (*hot fill*), material reciclado, dentre outras.

Nas próximas seções estão descritos os resultados dos principais parâmetros estudados, bem como a distribuição dos respectivos valores.

4.1.1.1 Viscosidade Intrínseca

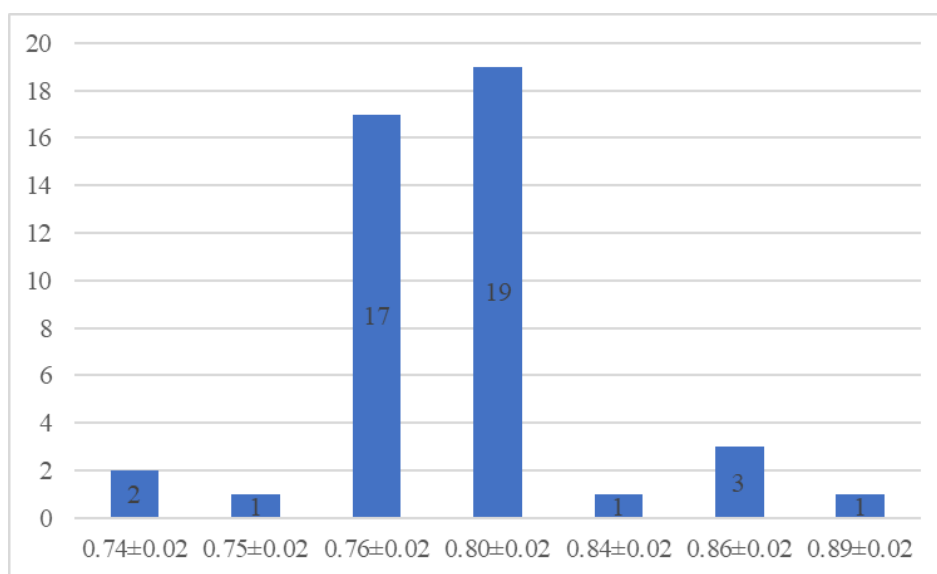
Analizando os resultados referentes à viscosidade intrínseca de resinas aplicadas à água mineral, percebeu-se que há um intervalo de aceitação relativamente alto para tal parâmetro, variando de 0,74 dl/g a 0,89 dl/g, conforme a Figura 16.

Entretanto, a maior incidência para esta especificação concentrou-se entre 0,76 dl/g e 0,80 dl/g. Isso se deve ao fato de que, como o PET é aplicado majoritariamente a garrafas de baixo volume, como 500mL ou 1L, a viscosidade do material não precisa ser tão alta.

Diferentemente das bebidas carbonatadas, a água mineral geralmente não passa pelo processo de gaseificação, como refrigerantes, por exemplo. Deste modo, como a rigidez das paredes da garrafa estão relacionadas de forma diretamente proporcional ao aumento da viscosidade, e a alta rigidez é necessária para suportar a pressão interna exercida pela mistura líquido-vapor das bebidas carbonatadas, como a água não apresenta tal característica, não se faz necessário intervalos de viscosidade intrínseca superiores à 0,80 dl/g.

Os valores de viscosidade encontrados, como 0,84, 0,86 e 0,89, consistem em aplicações específicas para galões reservados a suportar grandes volumes de água.

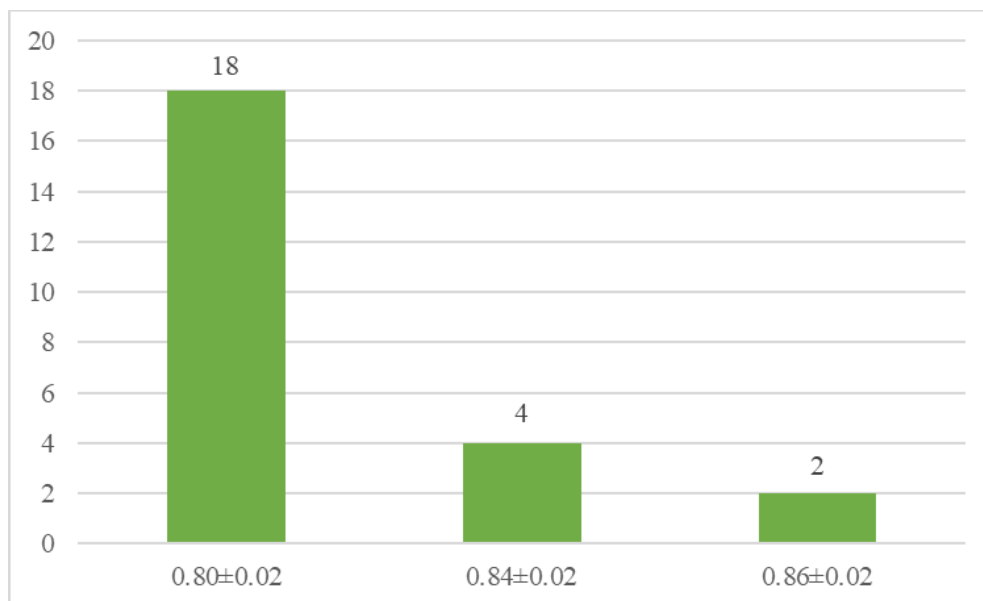
Figura 16 - Resultados de viscosidade intrínseca (em dl/g) de resinas voltadas à água mineral.



Fonte: De própria autoria.

Todavia, para as resinas voltadas às bebidas carbonatadas, a parcela mais relevante de aplicação é destinada à refrigerantes de 2 a 3 L. Para estes casos, não foram encontradas resinas com valores de viscosidade intrínseca inferiores a 0,80 dl/g, conforme a Figura 17.

Figura 17 - Resultados de viscosidade intrínseca (em dl/g) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.



Fonte: De própria autoria.

Como explicado anteriormente, faz-se necessária uma maior viscosidade da resina para que haja um aumento da rigidez das paredes da garrafa suficientes para suportar a diferença de pressão entre as regiões internas e externas, sem que haja a deformação do recipiente.

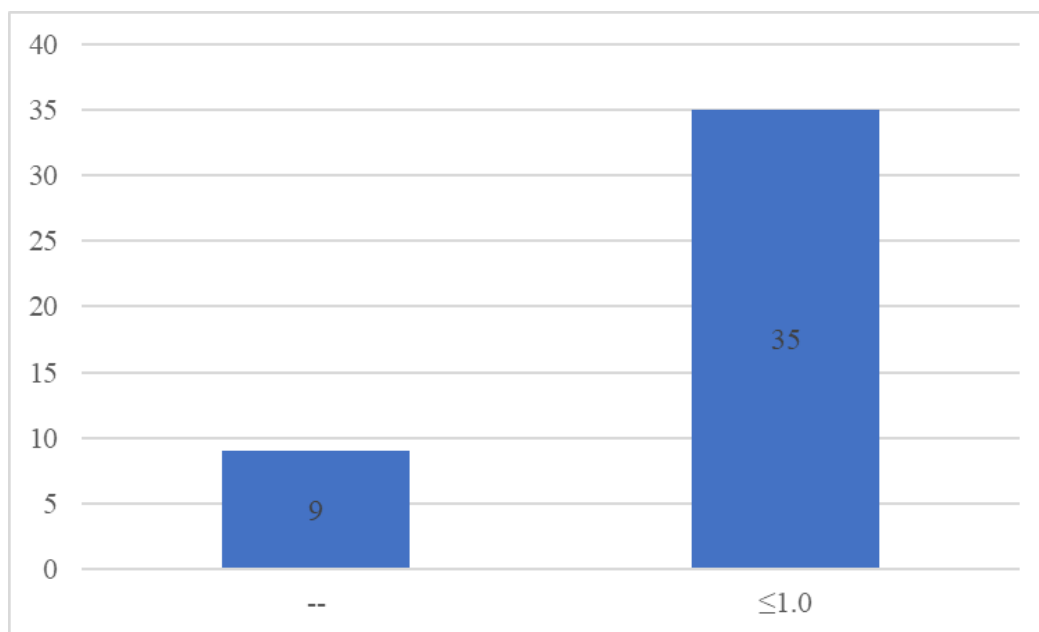
4.1.1.2 Acetaldeído Residual

Conforme mencionado anteriormente, a produção de acetaldeído é um processo inerente a degradação térmica do polietileno tereftalato. A fim de reduzir a termodegradação deste material, geralmente opta-se pela utilização de aditivos que agem como protetor térmico. Uma solução alternativa e econômica consiste em reformular as técnicas e os parâmetros de processamento da resina, como temperatura e pressão de injeção, visando o menor atrito da resina fundida com as ferramentas presentes na máquina injetora. Contudo, esta última alternativa não garante que a termodegradação seja mitigada de maneira efetiva.

Por este motivo, o limite máximo médio de acetaldeído encontrado nas resinas, tanto aplicadas à água mineral quanto para bebidas carbonatadas, concentra-se em torno de 1,0 ppm (**Figura 18**), havendo uma leve tolerância para 1,6 ppm no caso de bebidas carbonatadas (**Figura 19**). Pois, como este último é aplicado majoritariamente em refrigerantes, que possuem sabor próprio, a presença de acetaldeído nestes casos torna-se dificilmente perceptível, visto que o maior problema de sua elevada concentração consiste unicamente no sabor característico

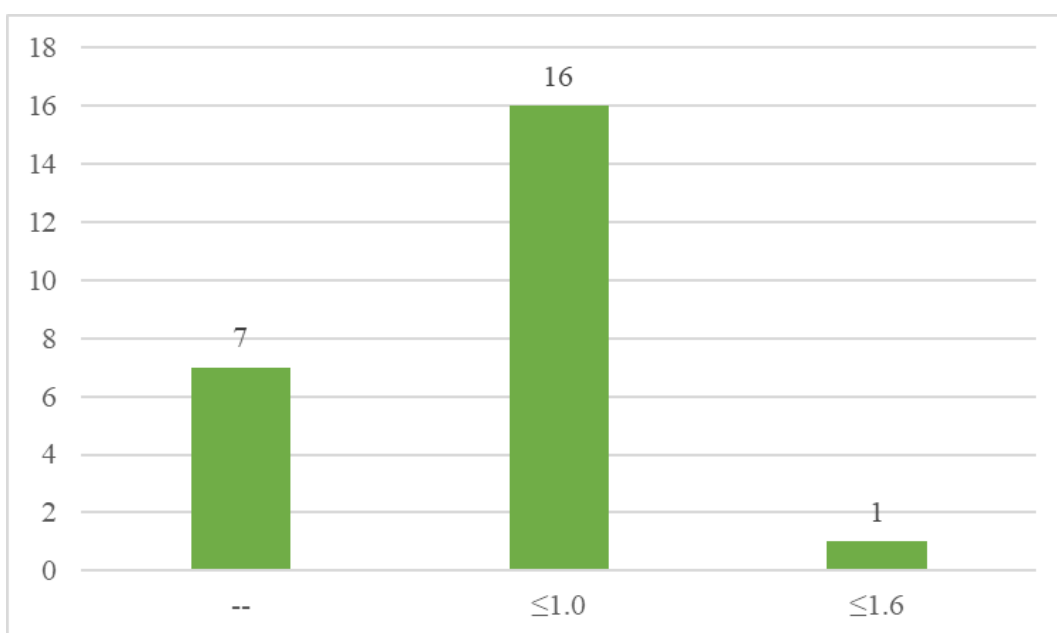
que tal substância proporciona para o líquido. Desta forma, como a água mineral é insípida, caso haja migração de acetaldeído das paredes da garrafa para a bebida, a mudança de sabor é facilmente detectada.

Figura 18 - Resultados de acetaldeído residual (em ppm) de resinas voltadas à água mineral.



Fonte: De própria autoria.

Figura 19 - Resultados de acetaldeído residual (em ppm) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.



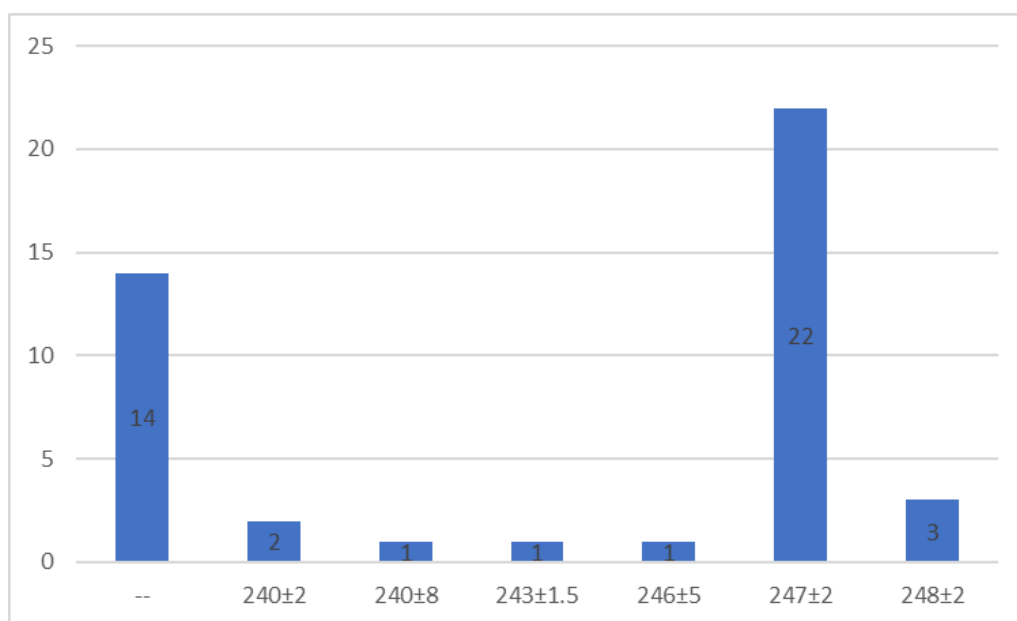
Fonte: De própria autoria.

4.1.1.3 Ponto de Fusão

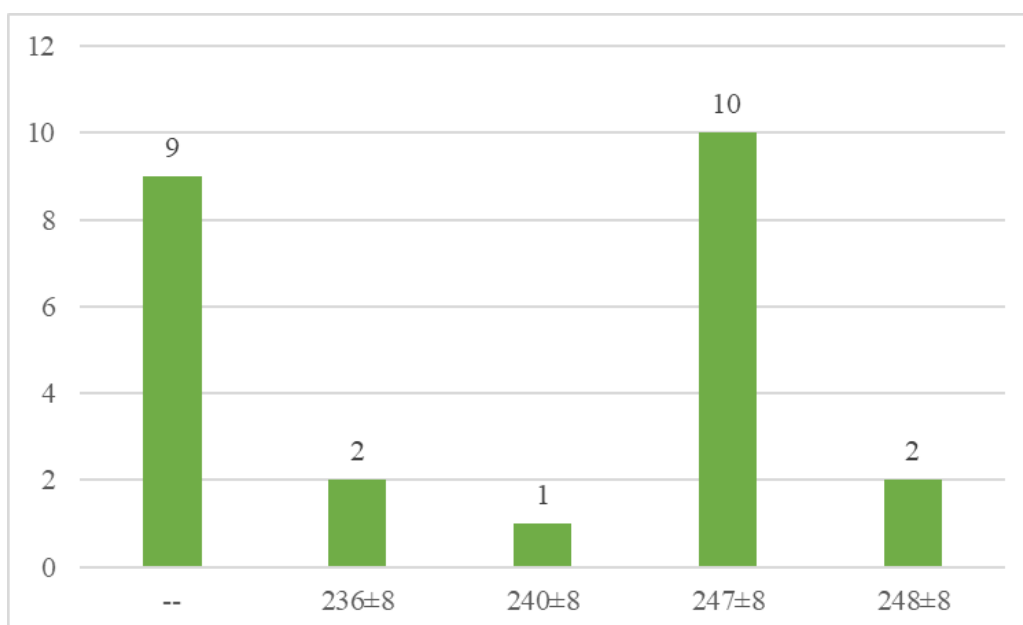
Percebe-se ao analisar os resultados da pesquisa realizada sobre as resinas (**Figuras 20 e 21**) que, em ambos os casos, o ponto de fusão médio foi de 247 °C. Tal fenômeno ocorre, pois a metrificação do ponto de fusão da resina é uma característica mais importante para o processo de injeção e sopro das garrafas que são idênticos, do que como segurança para possíveis migrações para as bebidas que serão envasadas nestas embalagens.

Entretanto, nota-se que o intervalo de aceitação para a variação de temperatura aceitável das garrafas de bebidas carbonatadas ($\pm 8,0$ °C) é superior ao das garrafas de água mineral ($\pm 2,0$ °C). Esse fenômeno pode ser explicado facilmente compreendendo-se o processamento de ambas as embalagens. Pois, por mais que o processo de injeção e sopro seja idêntico, como as garrafas de carbonatados são produzidas para o envase de volumes de bebida em torno de 2 ou 3L, tais garrafas possuem uma gramatura maior que as garrafas de água mineral, cujo volume de líquido envasado oscila em torno de 500mL a 1L. Deste modo, como a quantidade de resina processada a cada ciclo da máquina injetora é maior para as garrafas de carbonatados, uma maior quantidade deste material precisa ser fundida, necessitando um aumento proporcional da temperatura do equipamento para a execução deste processo.

O aumento da temperatura é de extrema importância para que se evitem problemas de processamento como os de *pellets* não fundidos ocasionando não especificações do produto conforme citados na subseção 2.6. Deste modo, a resina voltada a bebidas carbonatadas deve possuir uma maior capacidade de suportar altas temperaturas sem sofrer processos de degradação elevados recebendo protetores térmicos específicos, para que desta maneira seja garantida a qualidade do material.

Figura 20 - Resultados de ponto de fusão (em °C) de resinas voltadas à água mineral.

Fonte: De própria autoria.

Figura 21 - Resultados de ponto de fusão (em °C) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.

Fonte: De própria autoria.

4.1.1.4 Cor L* e b*

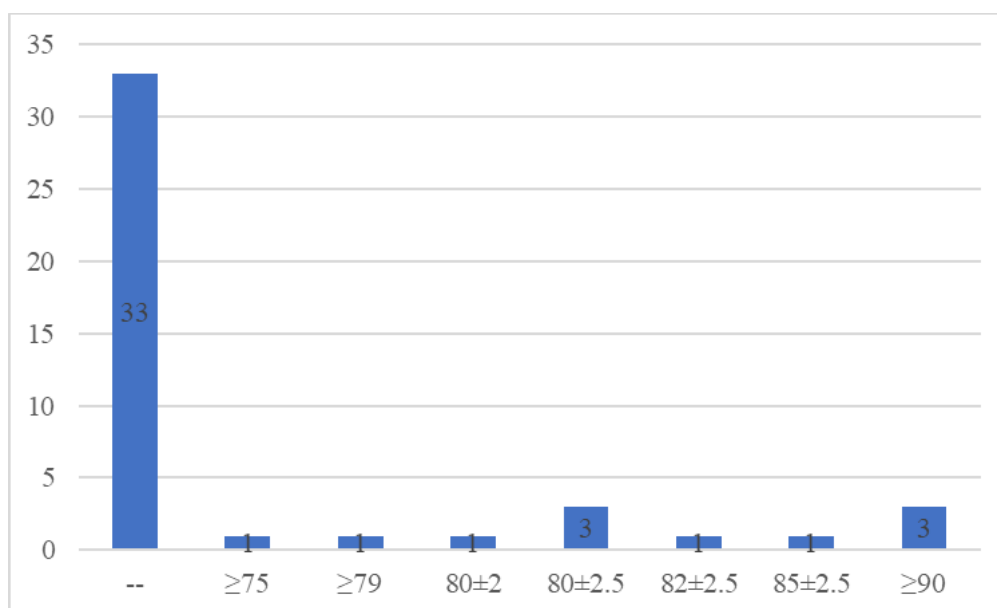
Sabe-se que a metodologia para medição de cores baseia-se na escala CIELab, onde são gerados dados referentes às cores L*, a* e b* da amostra analisada. Entretanto, a cor a* acaba não sendo de grande relevância, pois o eixo das cores verde a vermelho na resina, não possui grande impacto ao produto final processado (pré-formas e garrafas).

As cores L^* e b^* , no entanto, possuem um caráter crítico mais elevado, pois são esses intervalos de cores responsáveis pelo brilho (luminosidade responsável pela cor L^*) e o nível de amarelamento do produto (responsável pela cor b^*). Explicado isso, compreende-se o fato da cor a^* não ser descrita nas fichas técnicas das resinas assim como as cores L^* e b^* são.

Analizando as Figuras 22 e 23, referentes à cor L^* , percebe-se que, das resinas avaliadas que disponibilizaram tais informações, o valor ideal para o nível de brilho das garrafas é de $(80 \pm 2,0)$ ou ≥ 90 indicando a necessidade de alto grau de luminosidade e transparência.

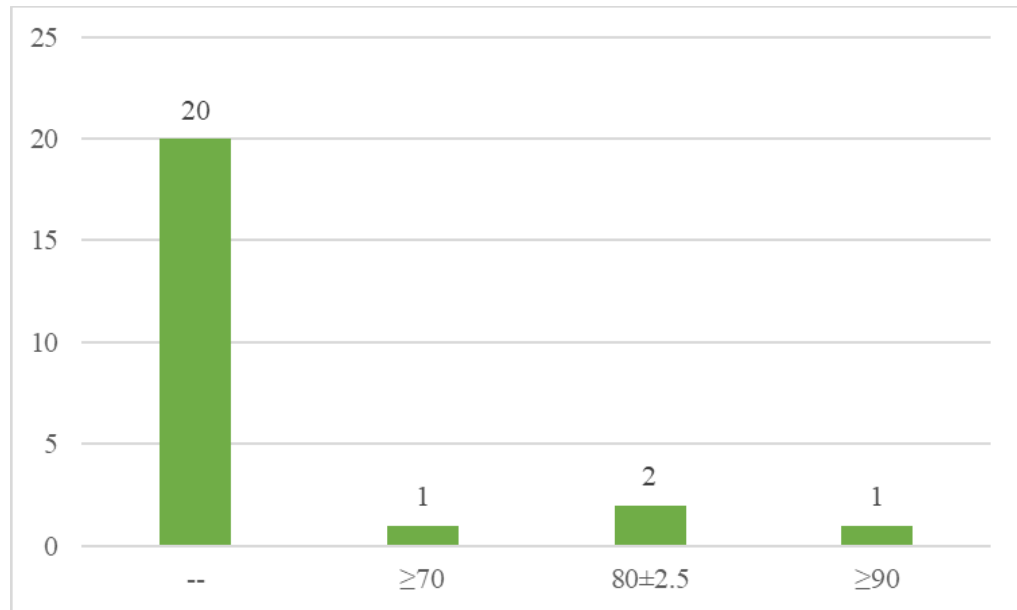
De maneira análoga, analisando as Figuras 24 e 25, percebe-se que, em ambos os casos, o nível de cor b^* médio é de $(-1,5 \pm 1,5)$, indicando maior desvio para o azul e menor desvio para o amarelo.

Figura 22 - Resultados de Cor L^* (na escala CIELab) de resinas voltadas à água mineral.



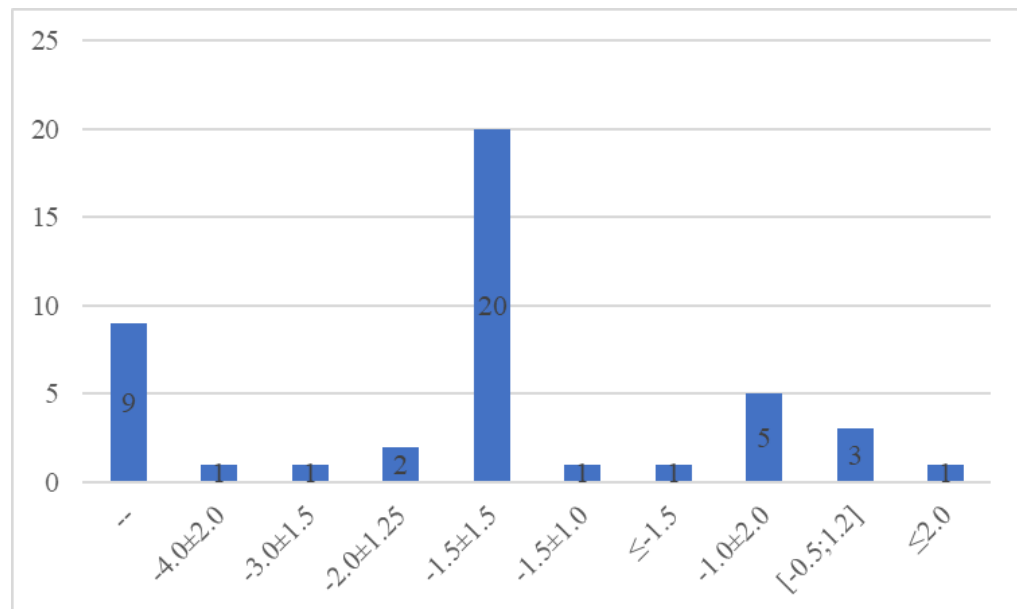
Fonte: De própria autoria.

Figura 23 - Resultados de Cor L* (em escala CIELab) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.



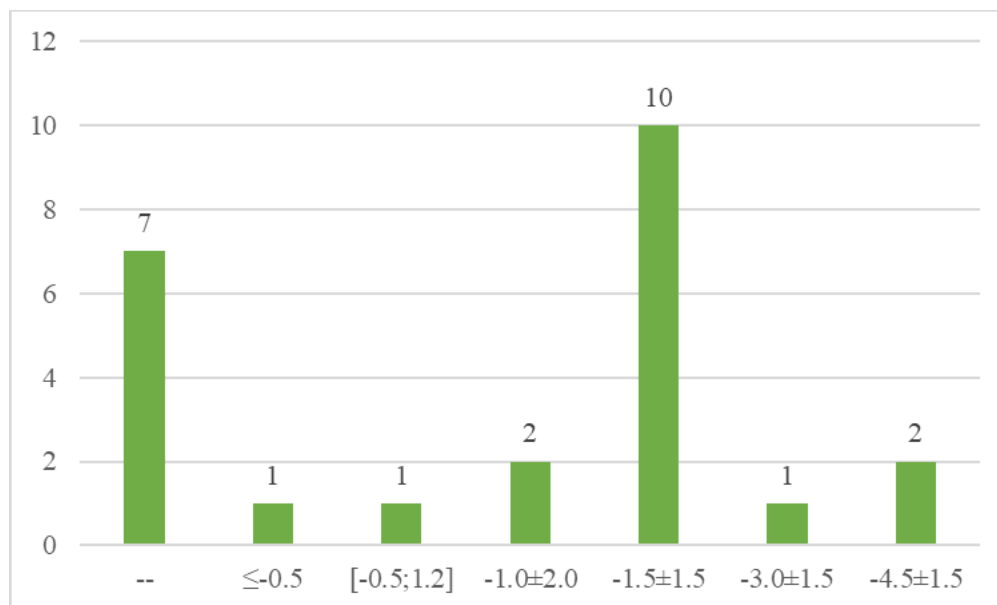
Fonte: De própria autoria.

Figura 24 - Resultados de Cor b* (em escala CIELab) de resinas voltadas à água mineral.



Fonte: De própria autoria.

Figura 25 - Resultados de Cor b* (em escala CIELab) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.



Fonte: De própria autoria.

4.1.1.5 Cristalinidade

A resina PET produzida na fase de policondensação em seu estado fundido possui características amorfas em função do rápido resfriamento sofrido pelo material extrudado do reator. Já a mesma resina na etapa de pós-condensação em estado sólido adquire um alto teor de cristalinidade, devido ao longo período de exposição a altas temperaturas.

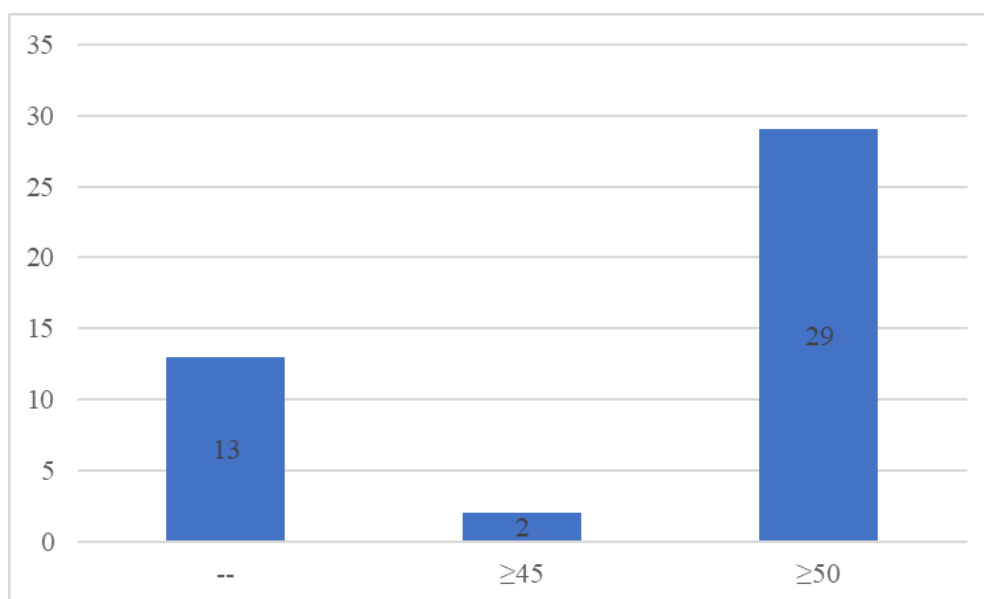
A cristalinidade da resina PET refere-se ao grau de ordenação estrutural deste polímero. Em um material semicristalino, o arranjo atômico ou molecular possui alta consistência, padronização e repetitividade das estruturas.

Quando a resina fundida é solidificada, há um alinhamento parcial das cadeias moleculares do polímero. As propriedades mecânicas do plástico são significativamente influenciadas devido ao aumento do grau de cristalização. Portanto, quanto maior o grau de cristalização do material, mais forte e rígida, entretanto também quebradiço, será a peça moldada.

Através de estudos comparativos entre o grau de rigidez do material e sua resistência mecânica com o grau de cristalização concluiu-se que valores superiores a 50% de cristalização acarretam uma maior resistência à formação de opacidade ou má-plastificação no processamento de resinas. Por este motivo, percebe-se que, das resinas que disponibilizaram os

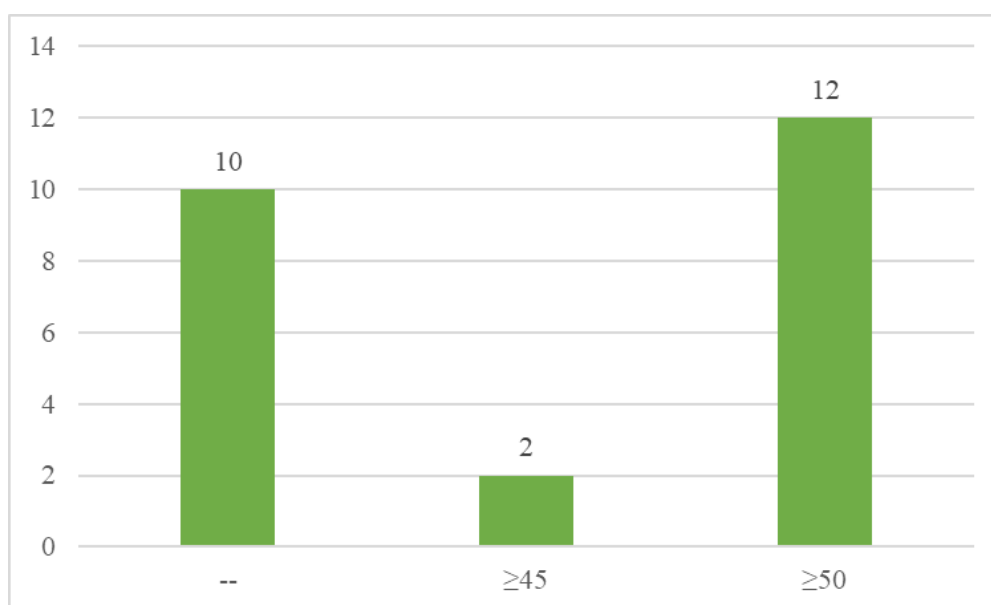
resultados referentes à cristalização, tanto para garrafas para carbonatados, quanto para água mineral, convergem para valores acima de 50%, como observado nas Figuras 26 e 27 a seguir:

Figura 26 - Resultados de Cristalinidade (em %) de resinas voltadas à água mineral.



Fonte: De própria autoria.

Figura 27 - Resultados de Cristalinidade (em %) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.

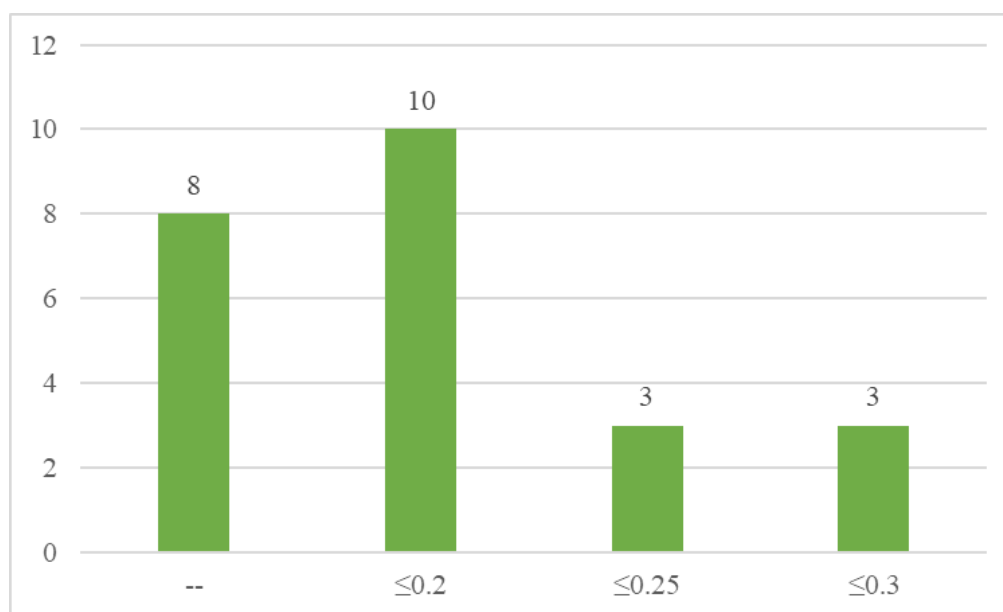


Fonte: De própria autoria.

4.1.1.6 Umidade

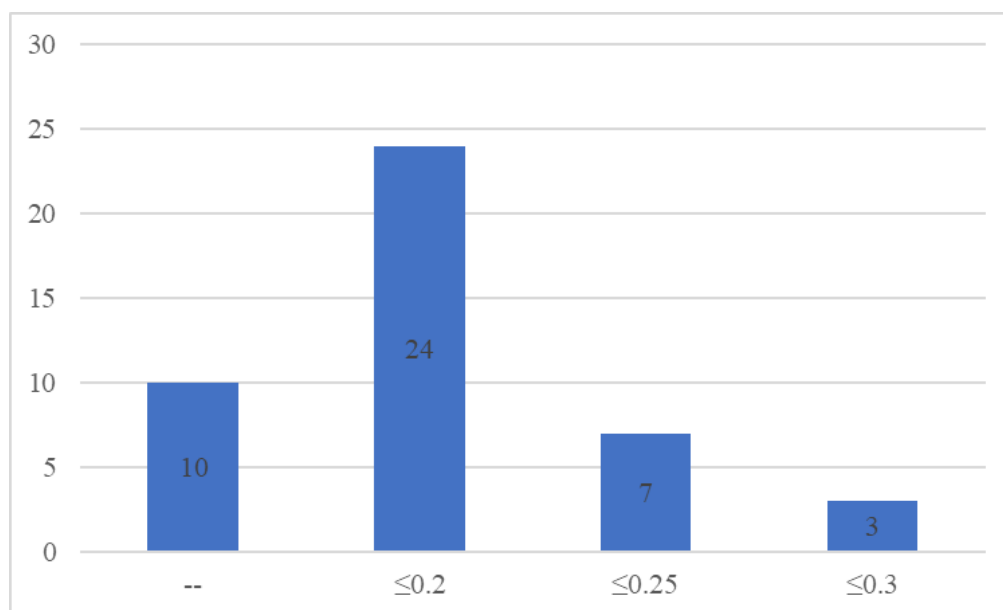
Conforme descrito na subseção 2.6, diversos problemas de processamento da resina podem ocorrer devido ao alto teor de umidade absorvida. A fim de mitigar esta problemática, é comum encontrar máquinas secadoras instaladas com o objetivo de receber a resina PET para remover o excesso de umidade antes de enviá-la para a injetora. Percebe-se, portanto, que as condições de armazenamento e transporte devem garantir que o grau de umidade da resina seja, como observado nas Figuras 28 e 29, em sua maioria inferior a 0,2%. Porém, como pode haver mudanças climáticas capazes de impactar no aumento do nível de umidade do material, raramente o processo de pré-secagem é descartado.

Figura 28 - Resultados de Umidade (em %) de resinas voltadas à água mineral.



Fonte: De própria autoria.

Figura 29 - Resultados de Umidade (em %) de resinas voltadas a bebidas carbonatadas.



Fonte: De própria autoria.

4.2 PROPOSTA DE OTIMIZAÇÃO PARA OS PARÂMETROS TÉCNICOS DA RESINA PET VIRGEM

Por meio do estudo de caso realizado com as principais resinas produzidas para os segmentos avaliados, percebe-se que a necessidade de materiais poliméricos dedicados aos respectivos segmentos é imprescindível, uma vez que dificilmente uma resina de aplicação geral atenderá com eficácia as necessidades mecânicas, físicas, químicas e biológicas exigidas em ambos os processos.

Por este motivo, deve haver a produção distinta de resinas poliméricas virgens do polietileno tereftalato a fim de se alcançar as especificações técnicas dos segmentos estudados (água mineral e bebidas carbonatadas).

Confere-se também, a partir do levantamento realizado alinhado ao estudo de caso, que são necessárias que as seguintes propriedades técnicas sejam consideradas para que haja uma otimização da resina PET (**Tabelas 1 e 2**):

Tabela 1 - Valores propostos para os parâmetros técnicos da resina aplicada a garrafas de água mineral.

Parâmetro	Valor	Unidade
Viscosidade Intrínseca (VI)	$0,76 \pm 0,02$ ou $0,80 \pm 0,02$ (A depender da capacidade volumétrica da garrafa)	dl/g
Acetaldeído Residual (AA)	$\leq 1,0$	ppm
Ponto de Fusão	$247,0 \pm 2,0$	°C
Cor L*	≥ 80	CIELab
Cor b*	$-1,5 \pm 1,5$	CIELab
Cristalinidade	≥ 50	%
Umidade	$\leq 0,2$	%

Fonte: De própria autoria.

Tabela 2 - Valores propostos para os parâmetros técnicos da resina aplicada a garrafas de bebidas carbonatadas.

Parâmetro	Valor	Unidade
Viscosidade Intrínseca (VI)	$0,80 \pm 0,02$, $0,84 \pm 0,02$ ou $0,86 \pm 0,02$ (A depender da capacidade volumétrica da garrafa)	dl/g
Acetaldeído Residual (AA)	$\leq 1,6$	ppm
Ponto de Fusão	$247,0 \pm 8,0$	°C
Cor L*	$80,0 \pm 2,5$	CIELab
Cor b*	$-1,5 \pm 1,5$	CIELab
Cristalinidade	≥ 50	%
Umidade	$\leq 0,2$	%

Fonte: De própria autoria.

Desta maneira, deverão ser mitigadas ou até erradicadas as principais problemáticas inerentes ao processamento destes produtos.

4.3 SUGESTÕES CORRETIVAS PARA OS PRINCIPAIS PROBLEMAS DE INJEÇÃO E SOPRO

Em complemento à seção anterior, as novas especificações técnicas da resina otimizada implicam em uma reformulação das práticas de processamento habituais das resinas convencionais nos maquinários. Com isso, deve-se analisar o desempenho da resina na produção das primeiras pré-formas, para que, de modo crítico, observe-se a possível ocorrência de problemas de processamento (descritos a seguir), e que, em caso positivo, as metodologias corretivas sejam aplicadas.

As sugestões apresentadas a seguir seguem as ações descritas no Manual de *Troubleshooting* (solução de problemas) proposta por Toledo *et al.* (2008).

4.3.1 Elevado teor de acetaldeído

Em caso de ocorrências de altos níveis de acetaldeído nas pré-formas, sugere-se analisar a temperatura do canhão de injeção e a possibilidade de redução gradativa da temperatura. Uma possibilidade análoga que também pode ser empregada é a diminuição do tempo de residência do material no canhão de injeção ou a regulação da velocidade de rotação da rosca.

4.3.2 Formação de bolhas superficiais

Como mencionado na subseção 2.6.2, um dos principais causadores da formação de bolhas superficiais em pré-formas é o elevado teor de umidade.

Para a solução desta problemática deve-se checar o funcionamento do secador dosando gradativamente a temperatura deste equipamento e reduzir a vazão de saída da resina, aumentando assim o seu tempo de residência para garantir uma maior eficiência do processo de secagem.

4.3.3 Incidência de opacidade

A ocorrência de névoas ou opacidades nas paredes das pré-formas pode ter causa no teor de umidade da resina, onde se deve observar os padrões de temperatura tanto do secador quanto da máquina injetora; ou desajuste no comando das agulhas de injeção. Neste caso, é necessário parar o processo e avaliar o funcionamento destas agulhas. Em caso de algum desalinhamento, o regulamento dos períodos de comando das agulhas poderá sanar este problema.

4.3.4 Infusibilidade

A difusibilidade pode ocorrer através de duas causas principais: o elevado teor de umidade ou a má execução da plastificação. Para o primeiro caso, é sugerida a redução da velocidade de rotação da rosca, o aumento da temperatura e do tempo de residência da resina no canhão da injetora. Já para o segundo caso, pode-se repetir as práticas de checagem de temperatura do secador e do processo de injeção.

4.3.5 Deformação ou assimetria das pré-formas

Como a deformação ou assimetria das pré-formas culmina na produção de garrafas com grandes defeitos aparentes é necessária uma avaliação criteriosa das possíveis causas deste problema.

Em caso de problemas na máquina injetora, como obstrução na saída de ar do molde, faz-se necessária a limpeza e alinhamento das peças para o seu correto funcionamento. Se o problema do maquinário for voltado a desregulagens da pressão, temperatura de injeção ou alta velocidade no processamento, deve-se reavaliar tais parâmetros separadamente, realizando correções conforme a resposta no desempenho estético das pré-formas a cada ciclo de produção.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi realizado um levantamento de 117 resinas PET produzidas mundialmente, onde foi investigado quais destes materiais possuíam aplicação específica para o processamento de garrafas de água mineral e bebidas carbonatadas, selecionando-se assim 68 delas para um estudo mais detalhado.

A partir da análise dos parâmetros técnicos da resina, por meio de uma metodologia padrão (ASTM), em que foi possível garantir a concordância e confiabilidade dos resultados obtidos, foi possível avaliar quais características e propriedades são cruciais para a garantia da qualidade e do bom processamento do produto na produção de pré-formas e garrafas para os segmentos abordados.

Após análise dos principais impactos das propriedades da resina no processamento, concluiu-se que, por se tratar de segmentos distintos, as exigências mecânicas, físicas e químicas deste material são diferentes, de modo que uma única resina não é capaz de oferecer o cumprimento de todos os requisitos com eficiência para ambas as aplicações. Portanto, deve-se optar pelo uso de resinas PET específicas, a depender da aplicação comercial de cada processo.

Além disso, também foi possível concluir que os parâmetros técnicos de processamento destas resinas poliméricas podem ser otimizados ao se obter valores específicos de viscosidade intrínseca, acetaldeído residual, ponto de fusão, cores L^* e b^* , cristalinidade e umidade. Valores estes estudados e propostos no presente trabalho visando a otimização do material.

Como a alteração das características técnicas da resina otimizada pode apresentar discrepância com os parâmetros da resina não otimizada, a ocorrência de problemas de processamento também pode ocorrer. Visando evitar esta problemática, também foi realizado um levantamento dos eventos mais recorrentes que podem afetar negativamente o produto final. Desta forma, foram propostos adequações e reajustes nos maquinários voltados ao processo de secagem, injeção e sopro da resina virgem, garantindo assim a qualidade das garrafas produzidas.

REFERÊNCIAS

ASTM UBBELOHDE VISCOMETER. **psl rheotek**, 2020. Disponível em: <<https://www.psl-rheotek.com/astm-ubbelohde-capillary-viscometer-tube.html>>. Acesso em: 16 de março de 2023.

ANDREW, W. **Applied Plastics Engineering Handbook**. 2 ed. New York: Elsevier Inc., 2017.

BAUR, E. RUHRBERG, K. WOISHNIS, W. **Chemical Resistance of Engineering Thermoplastics**. 1 ed. New York: Elsevier Inc., 2016.

BEETSAMA, J. The CIELAB L*a*b* System – the Method to Quantify Colors of Coatings. **Prospector Knowledge Center**, 2020. Disponível em: <<https://knowledge.ulprospector.com/10780/pc-the-cielab-lab-system-the-method-to-quantify-colors-of-coatings/>>. Acesso em: 16 de março de 2023.

BRANDAU, O. **Bottles, Preforms and Closures**. 2 ed. New York: Elsevier Inc., 2012.

BRANDAU, O. **Stretch Blow Molding**. 3 ed. New York: Elsevier Inc., 2016.

BUENO, E. P. **Avaliação do uso de aditivos no PET reciclado grau alimentício**. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CHEREMISINOFF, N. P. **Handbook of Engineering Polymeric Materials**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, Inc. 1997.

DENARI, G. B; CAVALHEIRO, E.T.G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. Apostila. USP – Instituto de Química de São Carlos, 2012.

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC). **Surface Science western**, 2023. Disponível em: <<https://www.surfacesciencwestern.com/analytical-services/differential-scanning-calorimetry-dsc/>>. Acesso em: 16 de março de 2023.

DOTSON, N.; A.; GALVÁN, R.; LAURANCE, R. L.; TIRRELL, M. **Polymerization Process Modeling**. 1. ed. New York: VCH Publishers, Inc., 1996.

MANRICH, S. **Processamento de Termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 2. ed. São Paulo. Artliber Editora, 2013.

MANCINI, S. D.; MATOS, I.G.; ALMEIDA, R.F. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 14, nº 2, p. 69-73, 2004.

MC KEEN, W. **Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers**. 2 ed. New York: Elsevier Inc. 2010.

MC KEEN, W. **The Effect of Temperature and other Factors on Plastics and Elastomers**. 3 ed. New York: Elsevier Inc. 2014.

PIMPAN, V.; SIRISOOK, R.; CHUAYJULJIT, S. Synthesis of Unsaturated Polyester Resin from Postconsumer PET Bottles: Effect of Type of Glycol on Characteristics of Unsaturated Polyester Resin. **Journal of Applied Polymer Science**, 88, 788-792. 2003.

RABELLO, M.; DE PAOLI, M. A. **Aditivação de Termoplásticos**. 1. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2013.

SCOTT, D.V. **Advanced Materials for Water Handling**. 1 ed. New York: Elsevier Ltd., 2000.

SEPE, M. **Dynamic Mechanical Analysis for Plastics Engineering**. 1 ed. New York: William Andrew Publishing, 1998.

SILVA, L. **Estudo das variáveis envolvidas no controle de qualidade da resina PET, seu impacto, problemas e soluções para o processamento de injeção e sopro de garrafas**. Relatório de Estágio. Recife, PE: UFPE, 2022.

STRONG, A. Brent. **Plastics: materials and processing**. 3. ed. New Jersey: Pearson Prentice Hall, 2006.

TOLEDO, E.; OLIVEIRA, E.; FORTES, C.; MORAES, T; ARENA, M. **Manual Técnico PET**. 1. ed. São Paulo: M&G Polímeros S.A., 2008.

TROUGHTON, M. J. **Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide**. 2 ed. New York: William Andrew Publishing, 2008.

WHELAN, T. **The Bekum Blow Moulding Handbook**. 1. ed. London: Bekum Maschinenfabriken GmbH, 1989.

WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 1 ed. Toronto. ChemTec Publishing, 2012.