

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Engenharia de Materiais

**OS DESAFIOS DO USO DA RESINA DE PET RECICLADO NA
INDÚSTRIA DE ALIMENTOS E BEBIDAS**

CINTIA NARUMI UCHIDA

São Carlos - SP

2022

OS DESAFIOS DO USO DA RESINA DE PET RECICLADO NA INDÚSTRIA DE ALIMENTO E BEBIDAS

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos, como requisito para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

São Carlos - SP

2022



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
Telefones: 16 -3351-8244 e 3351-8246
Endereço eletrônico: demachef@ufscar.br
Rodovia Washington Luís, km 235 – Caixa Postal 676
CEP 13565-905 – São Carlos – SP - Brasil



ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO (TCC)

NOME: Cintia Narumi Uchida

RA: 744374

TÍTULO: Os desafios do uso da resina de PET reciclado na indústria de alimentos e bebidas

ORIENTADOR(A): Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

DATA/HORÁRIO: 16/09/2022, 14h

BANCA – NOTAS:

	Monografia	Defesa
Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio	9,5	9,5
Prof. Dr. Juliano Marini	9,5	9,5
Média	9,5	9,5

BANCA – ASSINATURAS:

Prof. Dr. Carlos Henrique Scuracchio

Prof. Dr. Juliano Marini

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha família, que permitiu que este sonho fosse possível e que esteve ao meu lado em todos os momentos durante estes cinco anos.

AGRADECIMENTO

Agradeço à minha família, Marlene, Sidnei e Lukas que estiveram comigo em todos os momentos mais importantes da minha vida, sendo este mais um capítulo dela. Todo apoio, suporte e toda educação só foi me permitido graças a vocês.

Aos meus amigos, com quem compartilhei diversos momentos durante esses anos, estando presentes não só durante a graduação, mas como também sendo minha família em São Carlos. Em especial gostaria de agradecer à Laís, Lívia, Gabriela, Marina, Mariana, Tiago, Murilo, Guilherme, Otávios, e Felipe.

Ao Gustavo por ter estado comigo nesses cinco anos de graduação, como colega de classe, amigo e parceiro. Por ter sido apoio em momentos difíceis e por estar presente em uma etapa tão importante da minha vida.

A todos os projetos de extensão que participei, Centro Acadêmico, Movimento Empresa Júnior e Semana da Engenharia. Com certeza grande parte da minha evolução como pessoa e aprendizado só me foram permitidos devido a estas vivências.

Ao Professor Doutor Carlos Scuracchio, que aceitou a proposta de ser meu orientador nesta etapa final da graduação. Por ter apoiado e me auxiliado em todo o processo e por ter sido responsável por grande parte do aprendizado que obtive na área de Polímeros.

Por fim, a todos aqueles que mesmo não citados aqui, impactaram de alguma maneira este período em São Carlos. À minha gestora Cláudia, por ter me apoiado na busca de aprimorar meu trabalho de conclusão de curso. Aos professores que passaram pela minha vida e que foram responsáveis por este momento. A todos os colegas e funcionários da Universidade.

A minha formação e aprendizado só foram possíveis graças a todas essas pessoas, que em suas maneiras são responsáveis pelo impacto gerado na vida de cada aluno!

RESUMO

O PET, assim como diversos plásticos da atualidade tem apresentado grande interesse de estudo principalmente no que tange à sua reciclagem. Os resíduos poliméricos descartados de maneira incorreta no meio ambiente têm gerado um impacto negativo, já que quando dispostos na natureza, podem se transformar em microplásticos poluentes e tóxicos para animais. Como uma das soluções a este problema, diversas empresas têm investido seus esforços na reciclagem desses materiais. O poli (tereftalato de etileno), apresenta dentre diversos aspectos a vantagem de ser um material leve, com boas propriedades mecânicas, ópticas e se destaca por possuir barreiras à gases como O₂ e CO₂. Dessa maneira, o material tem se tornado bastante atrativo para garrafas e embalagens de alimentos, sendo estas as maiores aplicações do PET. De forma a tornar o mercado de embalagens menos nocivo ao meio ambiente e gerar uma economia circular, pesquisas têm sido desenvolvidas para possibilitar o uso do PET pós consumo para fins alimentícios. No entanto, alguns desafios como a presença de contaminantes, diminuição de propriedades óticas, mecânicas e a alteração na viscosidade intrínseca do material podem ser barreiras que dificultam este uso. Assim, este estudo teve como principal objetivo, analisar pesquisas práticas de diferentes autores para a influência destes parâmetros no material final reciclado.

Palavras-chave: PET. Reciclagem. PET-PCR. Embalagens. Garrafas. Propriedades.

RESUMO EM INGLÊS

PET, as well as many other plastics nowadays, has presented great interest in study, especially regarding its recycling. The polymeric residues discarded incorrectly in the environment have generated a negative impact. When disposed of in nature, the plastic can be transformed into microplastics that pollutes the environment and can be toxic to animals. As a solution to this problem, several companies have invested their efforts in the reuse of these materials. Poly (ethylene terephthalate), presents among many aspects the advantage of being a light material, with good mechanical and optical properties, and stands out for having gas barriers such as CO₂ and O₂. Thus, the material has become very attractive for bottles and food packaging, which are the largest applications of PET. In order to make the packaging industry less damaging to the environment and to generate a circular economy, research has been developed to enable the use of rPET for food applications. However, some challenges such as the presence of contaminants, decreased optical and mechanical properties, and the change in the intrinsic viscosity of the material may be barriers that make this use difficult. Thus, this study had as its main objective, to analyze practical research from different authors for the influence of these parameters on the final recycled material.

Keywords: PET. Recycling. rPET. Packaging. Bottles. Properties. Food Contact

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação estrutural do PET	14
Figura 2 - Reações de Pré-Polimerização do PET	16
Figura 3 - Reação de Policondensação do PET	16
Figura 4 - Reação de Polimerização no estado sólido do PET	17
Figura 5 - Representação equipamento de injeção	19
Figura 6 - Representação das rotas de processamento da garrafa PET	20
Figura 7 - Processo de estiramento de sopro	21
Figura 8 - Orientação das moléculas do PET durante o sopro	22
Figura 9 - Processo de calandragem com sistema de rolos	23
Figura 10 - Representação esquemática do processo de Termoformagem	24
Figura 11 - Métodos de Reciclagem química e seus produtos	28
Figura 12 - Representação da reação de glicólise	29
Figura 13 - Reação de degradação termomecânica do PET	30
Figura 14 - Reação de degradação por hidrólise do PET	32
Figura 15 - Efeito de contaminantes na processabilidade do PET	53
Gráfico 1 - Volume de PET-PCR	25
Gráfico 2 - Efeito da umidade relativa e da temperatura do ambiente na umidade de equilíbrio do PET	31
Gráfico 3 - Efeito da umidade da resina na perda de VI durante o processamento	32
Gráfico 4 - Efeito da cristalinidade na umidade do PET	33
Gráfico 5 - Comparação cromatográfica entre PET virgem e PET de coleta seletiva	38
Gráfico 6 - Comparação cromatográfica entre PET coleta comum e PET coleta seletiva	38
Gráfico 7 - Correlação entre a migração e a massa molar após armazenamento	41
Gráfico 8 - Concentração e curva de tempo dos contaminantes no material de saída da extrusora	45
Gráfico 9 - Relação da mudança do parâmetro b^* em função dos ciclos de reciclagem	50
Gráfico 10 - Efeito do processamento e contaminantes na resistência ao impacto Izod	51
Gráfico 11 - Efeito do tipo de processamento e contaminantes na resistência à tração	51
Gráfico 12 - Resistência ao impacto de Izod do PET reciclado com combinações e contaminantes	52
Gráfico 13 - Resistência à tração do PET reciclado com combinações e contaminantes	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de polímeros	15
Tabela 2 - PET, processamento e aplicações na indústria de alimentos	18
Tabela 3 - Limite de migração específico de monômeros no PET-PCR	35
Tabela 4 - Substâncias encontradas em embalagens de anticongelantes	40
Tabela 5 - Resultados da análise química do material de entrada e após os ciclos 1 a 11	42
Tabela 6 - Medida das concentrações iniciais dos contaminantes no material PET.	44
Tabela 7 - Resultados do teste de migração de garrafas de refrigerantes (alto nível de contaminação) fabricadas a partir de material PET reciclado	44
Tabela 8 - Resultados para a caracterização física das amostras em relação à viscosidade intrínseca	46
Tabela 9 - Viscosidade intrínseca para as diferentes composições de material	47
Tabela 10 - Resultados da análise de regressão linear feita para algumas das propriedades estudadas X conteúdo PET reciclado	49

LISTA DE SIGLAS

PET - Poli (tereftalato de etileno)
ONU - Organização das Nações Unidas
EUA - Estados Unidos da América
PVC - Policloreto de vinila
SAN - Estireno acrilonitrila
TPA - Ácido tereftálico
DMT - Dimetil tereftalato
EG - Etileno glicol
BHET - Tereftalato de bis(2-hidroxietileno)
APET - PET amorfo
CPET - PET cristalino
ABIPET - Associação Brasileira da Indústria do PET
PET-PCR - PET pós-consumo reciclado
VI - Viscosidade Intrínseca
ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária
FDA - Food Drug Administration
EFSA - Autoridade Europeia de Segurança Alimentar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
2.1 Histórico.....	13
2.2 Poli(tereftalato de etileno).....	14
2.3 Síntese do PET.....	15
2.4 Processamento do PET.....	17
2.4.1 Processamento de garrafas PET.....	18
2.4.1.1 Injeção.....	18
2.4.1.2 Sopro.....	20
2.4.2 Processamento de outras embalagens alimentícias.....	22
2.4.2.1 Extrusão.....	22
2.4.2.2 Termoformagem.....	23
2.5 Reciclagem.....	24
2.5.1 Coleta de garrafas.....	25
2.5.2 Reciclagem Mecânica.....	26
2.5.3 Reciclagem Química.....	27
2.6 Degradação do PET.....	29
2.6.1 Degradação termomecânica.....	29
2.6.2 Degradação termo oxidativa.....	30
2.6.3 Degradação hidrolítica.....	31
2.6.4 Reações secundárias.....	33
2.7 Contaminação.....	33
2.8 Legislação.....	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Tipo de estudo.....	36
3.2 Metodologia.....	36
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
4.1 Separação e qualidade do material de entrada.....	37
4.2 Contaminação e eficiência de limpeza.....	39
4.3 Viscosidade intrínseca.....	45
4.4 Aspectos ópticos.....	48
4.5 Impacto nas propriedades mecânicas.....	50
4.6 Impacto no processamento.....	52
5. CONCLUSÕES	54
6. REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, os materiais plásticos têm sido amplamente utilizados em diversas áreas na vida do homem. No entanto, algumas finalidades para as quais o PET (poli tereftalato de etileno) é designado, como as embalagens por exemplo, têm se tornado um grande problema para a sustentabilidade e para a natureza ao redor do mundo. Pelo fato desse tipo de produto possuir um ciclo de vida curto e uma baixa degradabilidade [13], o interesse e a necessidade de recuperar plásticos utilizados e torná-los úteis novamente têm tido um aumento significativo.

O processo de reciclagem do PET é uma das maneiras de reduzir os resíduos e as consequências ambientais geradas pelo seu descarte incorreto. A maioria dos resíduos do polímero são encontrados na forma de garrafas e embalagens de alimentos dos quais grande parte do PET virgem é designado. [4]

Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU), a reciclagem é considerada uma das alternativas mais importantes dentro do conceito de desenvolvimento sustentável, atingindo o pilar social, econômico e ambiental. Sendo utilizados normalmente nos casos em que: a recuperação dos resíduos é técnica e economicamente viável, bem como higienicamente utilizável; e as características do material são respeitadas [12]

Neste quesito, o PET atende aos dois pontos abordados, e tem sido um dos polímeros mais reciclados no mundo, destacado pelo alto índice de reciclagem atingido em curto período de existência. Nos primórdios, países como os EUA e o Canadá utilizavam o PET reciclado para enchimentos de almofadas, tecidos e recipientes. Com o tempo e o avanço da tecnologia e do material reciclado, outras importantes aplicações foram adotadas. Na década de 90, o uso do material reciclado para embalagens de alimentos foi autorizado nos Estados Unidos.

Atualmente, a reciclagem de embalagens com finalidade alimentícia tem crescido bastante devido a fatores como melhor custo em relação à resina virgem e alto valor agregado do material reciclado. O nicho deste mercado é altamente especializado sendo grande parte deste material, destinado à bebidas carbonatadas. No entanto, a tendência é ampliar para outros tipos de embalagens alimentícias. [28]

Para dadas aplicações, e considerando o processo de reciclagem do PET, alguns fatores de mudança do material podem ser vistos como desafios para manter a qualidade do material. Portanto, o objetivo desta pesquisa foi analisar estes aspectos detalhadamente.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 HISTÓRICO

Os primeiros estudos de fibras sintéticas foram realizados pelo químico orgânico Wallace Carothers, que obteve sucesso na síntese do primeiro poliéster linear por volta do ano de 1930 a partir de monômeros a base de trimetileno glicol e do ácido dicarboxílico hexadecametileno. Essas fibras sintéticas, no entanto, possuíam como característica a baixa temperatura de fusão, o que as tornava menos interessantes de serem estudadas e aplicadas. Por este motivo, o cientista decidiu dedicar os seus esforços às pesquisas e à descoberta da poliamida. [1] [2]

A importância do trabalho realizado por Carothers sobre a síntese de poliésteres só foi explorada anos mais tarde, em 1941, ano em que Whinfield e Dickson descobriram a síntese do poli (tereftalato de etileno) ou PET como é popularmente conhecido [3].

Inicialmente, o PET era utilizado na produção de fibras com o foco na indústria têxtil já que durante a Segunda Guerra Mundial, período em que o polímero foi desenvolvido, os países sofriam com a escassez de matérias primas como algodão e lã. Nessa época, grandes marcas originadas das gigantes DuPont e ICI se destacaram. Com o tempo, após estes conflitos, o polímero começou a ser estudado como resina poliéster. Em poucos anos, obteve-se grandes avanços. Por volta dos anos 70, o mundo presenciou uma revolução no universo das embalagens. Com o avanço das técnicas, o polímero passou a ser desenvolvido em outros formatos como filmes e chapas. E em 1973, com o advento do processo de injeção e sopro com biorientação desenvolvido por Nathaniel Wyeth, obteve-se então a primeira garrafa PET. [4]

No Brasil, as embalagens de refrigerantes feitas com PET chegaram apenas por volta de 1988 e desde então, obtiveram um crescimento exponencial em sua produção. A expansão se tornou maior ainda em 2004, quando a produção nacional do PET grau garrafa foi de cerca de 360 mil toneladas colocando o Brasil como terceiro maior consumidor do material no mundo naquela época. Segundo a ABIPET (Associação Brasileira da Indústria de PET), em 2020 a produção de resina virgem do material chegou a 596 mil toneladas no ano.

O sucesso e a substituição às garrafas de vidro está relacionado às propriedades do PET e ao custo benefício apresentado pelo material. Antigamente, apenas o vidro tinha a capacidade de barrar gases e vapores e manter propriedades ópticas. Com o advento do PET e a descoberta de suas propriedades, uma grande revolução no mercado de embalagens surgiu.

2.2 POLI(TEREFTALATO DE ETILENO)

O poli (tereftalato de etileno) é classificado como um poliéster termoplástico com ampla gama de aplicações. Este pode ser encontrado na forma de filmes, embalagens, revestimentos, lâminas e garrafas, sendo a última, a finalidade de maior uso atualmente. [5]

Como embalagem para alimentos, o PET possui boas e importantes características como a elevada resistência/leveza e a baixa permeabilidade a gases como CO₂ e O₂. Devido às suas excelentes propriedades, como por exemplo a combinação tenacidade, alta resistência ao calor, boa estabilidade química e dimensional e por ser um bom isolante elétrico, o polímero se mostra bastante atrativo no mercado. [6]

Além disso, sua alta temperatura de fusão (275°C) e sua transição vítrea (70°C), fazem com que o material que possui a característica de alta rigidez e baixa mobilidade das cadeias consiga manter suas propriedades mecânicas mesmo em altas temperaturas sendo assim bastante interessantes para outras aplicações. [6]

O polímero possui em sua cadeia heterogênea e aromática, anéis benzênicos e grupos ésteres (R-CO-O-R'). Algumas das suas propriedades podem ser explicadas pela estrutura da sua cadeia. A curta sequência carbônica alifática e a presença de oxigênio na cadeia principal fornecem flexibilidade à temperatura ambiente. Já a presença de grupo benzênico (Figura 1) é responsável por tornar o polímero mais rígido, fazendo com que o PET tenha propriedades bem definidas. [6]

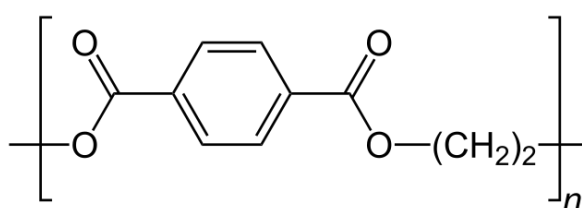


Figura 1: Representação estrutural do PET [6]

Dependendo das condições de processamento, o PET pode apresentar uma estrutura molecular amorfa ou semi-cristalina. A manipulação adequada entre as formas amorfas e semicristalina do PET permite que o mesmo seja utilizado em diferentes aplicações. [7]

Quando comparado a outros polímeros importantes no mercado, o PET possui excelentes propriedades. De acordo com a Tabela 1, é possível analisar algumas propriedades de polímeros bastante utilizados atualmente. Pode-se dizer que o PET se caracteriza por ser

uma resina com alto custo benefício, com boas propriedades e baixo preço, justificando assim sua vasta aplicação.

Tabela 1: Propriedades de polímeros [8]

Material	Densidade (kg/m ³)	Tensão (MN/m ²)	Módulo de flexão (GN/m ²)	Elongação na ruptura (%)	Preço*
PMMA	1180	70	2,9	2	2,5
Nylon 6,6	1140	70	2,8	60	3,9
Policarbonato	1150	65	2,8	100	4,2
Poliamida	1400	185	4,5	12	67
Polipropileno	905	33	1,5	150	1
Polietileno	920	10	0,2	400	0,83
PVC	1400	50	3	80	0,92
SAN	1080	72	3,6	2	1,8
PET	1360	75	3	70	3

* Preço relativo ao peso, em relação ao polipropileno. Dados de 1991

2.3 SÍNTESE DO PET

O PET é um polímero saturado sintetizado basicamente através da reação do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) junto ao etileno glicol (EG). [6] Dependendo da aplicação do PET, a produção industrial pode ser realizada em duas ou três etapas: (I) pré-polimerização, (II) policondensação e (III) polimerização no estado sólido. [9]

Durante a etapa da pré-polimerização, duas rotas distintas podem ser tomadas para a produção do oligômero tereftalato de bis(2-hidroxietileno) ou BHET:

a) esterificação direta: esta reação é obtida através do ácido tereftálico (TPA) com o etileno glicol (EG). A produção do TPA é dada a partir da oxidação do p-xileno junto ao ácido acético. Esta rota, é uma das mais atrativas no mercado, sendo atualmente utilizada pelas maiores empresas fabricantes de garrafas PET.

b) transesterificação: é um tipo de reação antiga e que por um tempo foi a técnica preferida pelas empresas pela possibilidade de obtenção do monômero DMT (com maior grau de pureza). Neste processo, o reator é carregado com DMT:EG e com catalisadores. Por meio

de um receptor, todo metanol liberado é coletado. A reação é considerada finalizada quando se acaba a destilação do metanol e o BHET é obtido.

Ambos os métodos químicos podem ser vistos através da representação do método de preparação do PET na Figura 2.

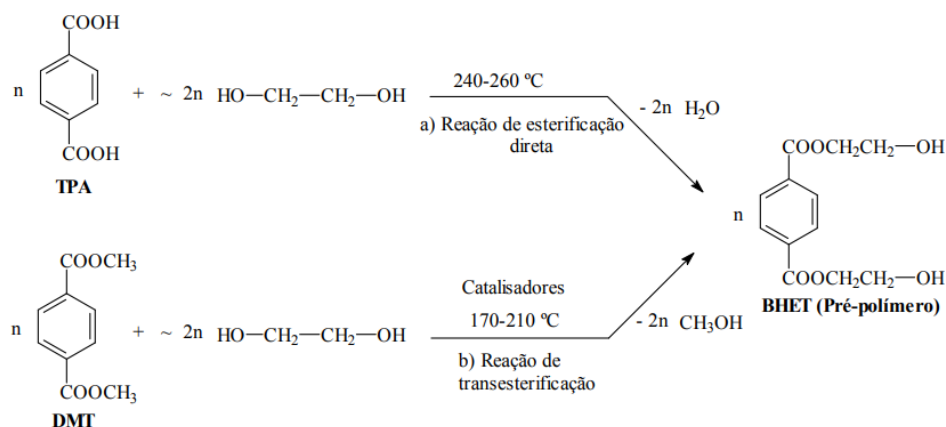


Figura 2: Reações de Pré-Polimerização do PET [9]

No processo de policondensação ou policondensação via fase líquida, conforme o BHET é aquecido de forma gradual a 280°C, a pressão interna do reator é reduzida. Isso resulta em um aumento do grau de polimerização do polímero e um aumento da massa molar do polímero, para cerca de 33.000 g.mol⁻¹, o que é um valor relativamente baixo para algumas aplicações. Sendo a viscosidade intrínseca (normalmente em dl/g) uma propriedade diretamente proporcional ao peso molecular, é importante a realização de mais de uma etapa. [10] A reação pode ser vista na Figura 3.

Em alguns casos, como o de fibras têxteis, no qual as propriedades reológicas podem ser intermediárias e em sua finalidade não há a ocorrência de esforços mecânicos, apenas a etapa de pré-polimerização e policondensação são suficientes. Assim, grades deste tipo costumam possuir um valor mais baixo do que o PET grau garrafa, por exemplo. [9]

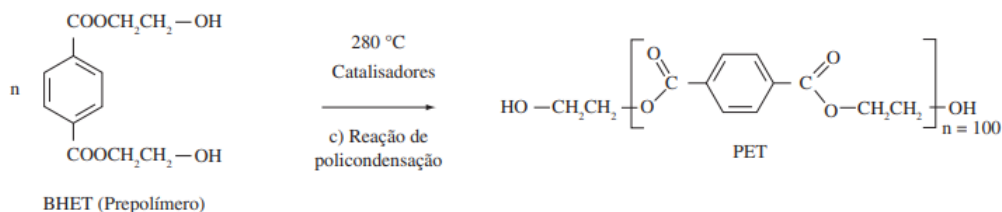


Figura 3: Reação de Policondensação do PET [9]

Para que a resina de PET sintetizada possa ser utilizada em envase de bebidas e refrigerantes, é necessária a realização da etapa de polimerização no estado sólido ou SSP. Esta é caracterizada por ocorrer em temperaturas médias, entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão e tem como objetivo aumentar o tamanho das cadeias poliméricas, ou seja aumentar a sua massa molar e conseqüentemente a sua viscosidade intrínseca. Nesta etapa, além do aumento da massa molar do PET (>30.000 g.mol⁻¹), o grau de cristalinidade do material é aumentado também, de acordo com o que é desejado para a finalidade do polímero. Este aumento é realizado de forma cuidadosa para evitar que as partículas comecem a se juntar e aderir umas às outras causando a sinterização. Quando este fenômeno acontece, os flakes do polímero grudam nas paredes do reator, podendo danificá-lo. A Figura 4 mostra a representação da reação de polimerização no estado sólido do PET.

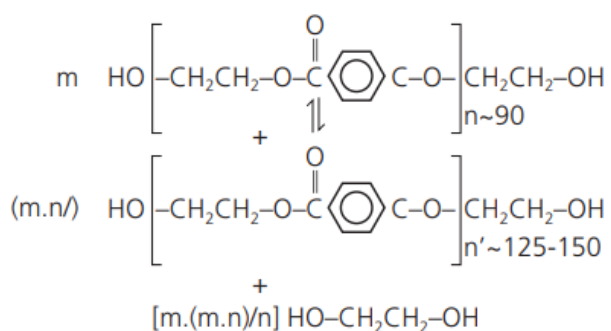


Figura 4: Reação de Polimerização no estado sólido do PET [10]

As propriedades e a finalidade do polímero dependem do controle adequado das variáveis do processo durante a sua polimerização e o cuidado durante o processamento do material. [11]

2.4 PROCESSAMENTO DO PET

As propriedades necessárias para aplicações em embalagens, são geralmente obtidas a partir das propriedades intrínsecas do polímero PET. No entanto, o tipo de processamento e as variáveis do processo irão influenciar bastante no resultado final do material. [14]

Na área de embalagens, as maiores aplicações do PET são: recipientes como garrafas, potes e frascos; bandejas e formas; e filmes finos para embalagens de *snacks*. A tabela 2, relaciona o tipo de processamento utilizado para as determinadas aplicações na área.

Tabela 2: PET, processamento e aplicações na indústria de alimentos [14]

Tecnologia	Produto	Aplicações
Moldagem por injeção e sopro	Garrafas Potes	Bebidas carbonatadas, sucos de frutas, águas engarrafadas, bebidas alcoólicas, óleo, molho, doces, frutas, alimentos secos, entre outros.
Termoformagem	Bandejas (CPET) Bandejas (APET)	Refeições pré-cozidas para reaquecer, massa, carnes, produtos lácteos embalados a vácuo (queijo), carnes processadas Bandejas com frios e alimentos que não precisem de alta temperatura
Extrusão	Filmes	Refeições pré-cozidas, lanches, nozes, doces, sorvetes, pastas de confeitaria, entre outros.

Em processamentos como injeção e extrusão, de materiais termoplásticos, o polímero se encontra em fluxo, ou seja, em estado fundido ou plastificado. O fluxo do polímero fundido está diretamente ligado com o estudo de reologia que prevê o seu comportamento reológico. Compreender os perfis de velocidade, perfis de taxa de deformação, perfis de pressão e temperatura no equipamento ajudam a prever as condições de resfriamento, orientação e deformação que o polímero sofrerá durante o processamento e que conseqüentemente afetará nas propriedades do produto final.

2.4.1 Processamento de garrafas PET

A embalagem de PET como as garrafas e potes pode ser desenvolvida por diferentes métodos, porém é comumente obtida por meio da injeção e sopro.

2.4.1.1 Injeção

O processo de injeção consiste basicamente no trabalho do pistão para empurrar o material polimérico aquecido e fundido para dentro de um molde. A massa fundida neste caso deve ser ideal para garantir a passagem e o preenchimento das cavidades do molde. [33] O ciclo de injeção é contínuo e ocorre em basicamente cinco etapas: [34]

1. Dosagem dos grãos e alimentação
2. Fusão ou plastificação
3. Injeção do material no molde
4. Resfriamento e solidificação
5. Extração do produto

Em condições ideais, o material deve ser secado para garantir que a umidade em excesso seja retirada, além de pré aquecer o polímero para garantir uma plastificação mais uniforme. [33]

Depois de alimentar o funil com os grãos de PET, o aquecimento do polímero é realizado. O aquecimento do PET é então realizado de forma controlada pelo equipamento e pelas tensões de cisalhamento, até a sua plastificação adequada. [33]

A taxa de cisalhamento do material é um parâmetro muito importante, e é controlada pela velocidade e a contrapressão exercidas pela rosca. Algumas boas práticas para evitar a degradação do PET contemplam a minimização da temperatura ou da velocidade de cisalhamento e a redução do tempo de residência do PET no canhão no estado fundido. [10]

A injeção ocorre quando a rosca se move para a frente e o fundido é injetado na cavidade do molde. No preenchimento, a velocidade e a vazão do material são variáveis importantes e devem ser controladas, para garantir um fluxo constante. O material é injetado novamente para preencher os espaços gerados pela redução volumétrica. [34]

O material em contato com as paredes frias do molde é resfriado. Ao ganhar rigidez e solidificar, o mesmo é extraído. [34] A Figura 5 ilustra o equipamento de injeção utilizado no processo.

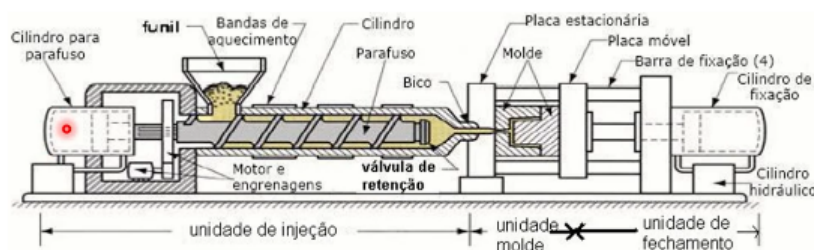


Figura 5: Representação equipamento de injeção [34]

2.4.1.2 Sopro

O processo de obtenção de garrafas PET normalmente ocorre de duas maneiras, como pode ser visto na Figura 6. Em uma delas, todas as etapas são realizadas em um único equipamento. A pré-forma obtida pelo processo de injeção segue diretamente para o condicionamento, onde o material é posicionado e estirado em um molde bi partido, no qual será soprado. Após a estabilização e manutenção da forma geométrica o molde é aberto. Esta rota apresenta menor eficiência, porém maior redução de energia. [10]

Já no segundo tipo, a pré-forma já obtida por meio de máquinas injetoras, são armazenadas e transformadas ou vendidas. Posteriormente, esta pré-forma pode ser reaquecida e sujeita ao processo de sopro. Esta rota apresenta maior velocidade de produção podendo ser utilizada em larga escala.

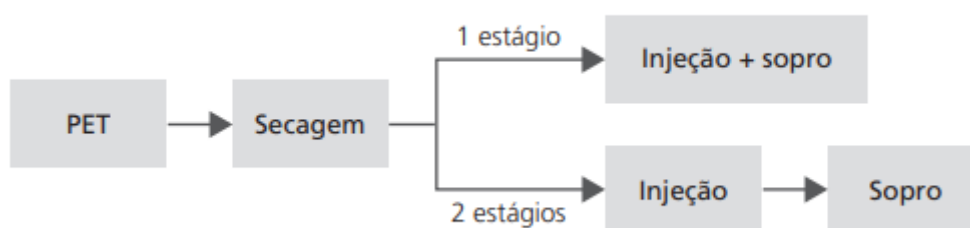


Figura 6: Representação das rotas de processamento da garrafa PET [10]

No geral, o processo de sopro pode ser visto na Figura 7. Este passa basicamente por cinco etapas:

1. Abastecimento da pré-forma fria
2. Aquecimento da pré-forma no forno
3. Transferência da pré forma para o equipamento
4. Estiramento, pré-sopro e sopro da pré-forma
5. Transferência da garrafa soprada para a saída da máquina

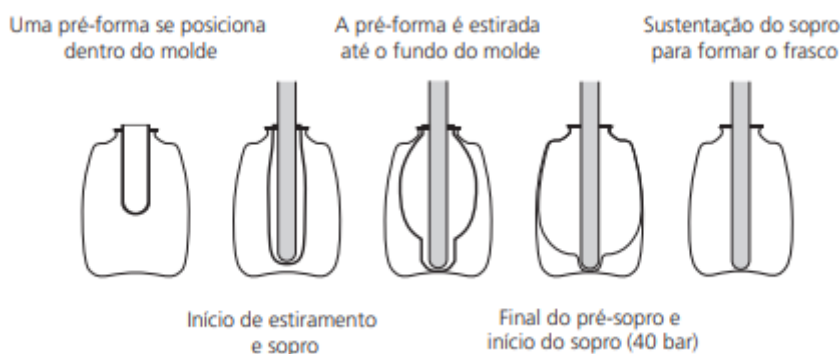


Figura 7: Processo de estiramento de sopro [10]

Controlar a temperatura do forno e sincronizar todos os movimentos que ocorrem no aquecimento da pré-forma ocasionam em maior precisão e melhor repetibilidade das condições de estiramento e sopro, que são essenciais para gerar um material padronizado. Normalmente a temperatura ideal das pré-formas ocorre entre 100-110°C à uma pressão de 40 bar. Quando a temperatura de aquecimento das pré-formas é realizada de maneira inadequada, as moléculas tendem a adquirir mobilidade para formar estruturas cristalinas, que tornam o material rígido e impedem a movimentação do material durante o sopro, fazendo com que a forma final desejada não seja alcançada e o material seja inutilizado, devido a cristalização a frio. [10]

Já no estiramento, pré-sopro e sopro da pré-forma, algumas variáveis devem ser observadas, como por exemplo: a pressão da haste de estiragem ou o tempo. Tempos longos demais geram um desequilíbrio da distribuição do material, que tende a se acumular na parte inferior. Assim como tempos curtos demais, tendem a movimentar o material para a parte superior do molde. [10]

Na garrafa PET, as partes que estiram com menos facilidade se encontram debaixo do pescoço e no fundo da embalagem, que contém muita matéria amorfa. É importante salientar que essa característica pode ser ruim já que o PET amorfo é mais permeável (cerca de 20-30%) e possui características mecânicas inferiores (de 25-50%) se comparados à parte biorientada. Portanto, as embalagens ideais possuem menor acúmulo de material não estirado possível. [10]

Para obter uma garrafa com uma ótima distribuição de material, a pré-forma deve ter um perfil de aquecimento ótimo também. Nesse caso, a orientação vai depender da taxa de estiramento, da temperatura do processo e da viscosidade intrínseca do PET. A Figura 8

representa a orientação das moléculas do PET durante o processo de sopro, e a melhoria no desempenho das propriedades conforme a biorientação das moléculas de PET é aumentada.

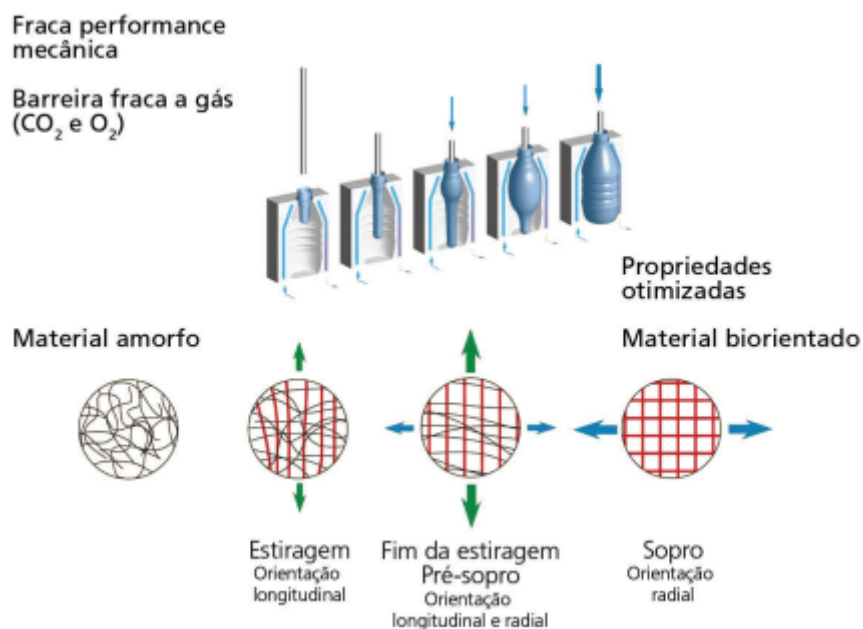


Figura 8: Orientação das moléculas do PET durante o sopro [10]

2.4.2 Processamento de outras embalagens alimentícias

2.4.2.1 Extrusão

Tem-se a seguinte sequência para a obtenção de embalagens por meio desta técnica: secagem, alimentação, plastificação e extrusão. Assim como no processo de injeção, o material é alimentado de forma sólida no funil do equipamento. O polímero então, é transportado para a matriz, e depois plastificado (fundido). Durante a etapa de plastificação, o material é aquecido em temperaturas de aproximadamente 270-290°C de forma a gerar uma mistura homogênea. [16]

O equipamento normalmente apresenta um filtro ou tela e uma placa de quebra fluxo na saída da extrusora que é responsável por deter impurezas e remover produtos indesejados. Além disso, tem como papel gerar um pequeno aumento da pressão de contra-fluxo ao polímero fundido, auxiliando na homogeneização da massa viscosa. [16]

Depois de aquecido, o material é transportado até o final da matriz para que o mesmo possa ser extrudado e as chapas sejam obtidas [16]

Obtida a chapa, para formar filmes ou folhas com diferentes espessuras, o material é submetido ao processo de calandragem, como pode ser visto no exemplo abaixo. Neste processo, as características de espessura podem ser influenciadas pela velocidade da rosca, pela abertura da matriz e pela velocidade dos cilindros de resfriamento.

1. O sistema de rolos consiste na passagem do material por cerca de três rolos dispostos verticalmente, horizontalmente ou obliquamente. A espessura obtida nesse caso é regulada por meio da distância entre os rolos. Após passar pelos cilindros de refrigeração, o material passa por pequenos cilindros até chegar aos de borracha que irão comprimir a chapa e transportá-la até a etapa de corte. A Figura 9 representa este processo.

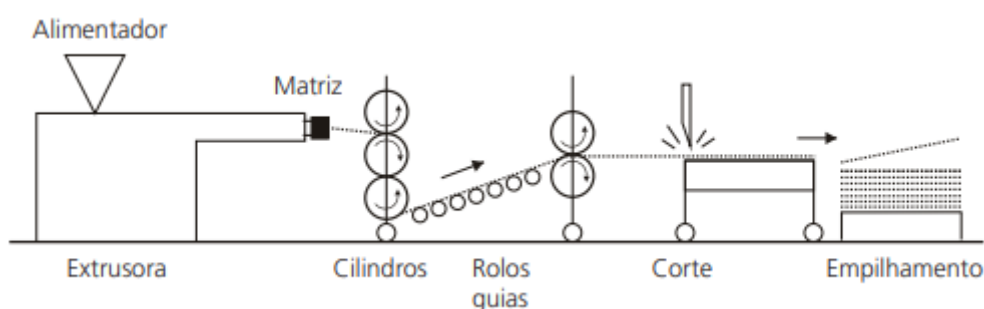


Figura 9: Processo de calandragem com sistema de rolos [10]

De maneira geral, os filmes obtidos neste processo podem ser utilizados para diversas finalidades em embalagens. No entanto, é comum que muitas destas, sejam moldadas pelo processo de termoformagem, adquirindo a forma desejada.

2.4.2.2 Termoformagem

O processo de termoformagem de materiais como PET é considerado bastante simples e consiste basicamente na utilização de um molde junto ao aquecimento do polímero e seu consequente estiramento no molde. Alguns tipos de embalagens como bandejas, podem ser obtidos através deste tipo de processo. [14]

De forma geral, a chapa formada pelo processo de extrusão é aquecida por condução, convecção ou radiação até uma certa temperatura abaixo do seu ponto de fusão, e superior ao

ponto de transição vítrea capaz de amolecer o material. Neste processo, o aquecimento da chapa é extremamente importante para a obtenção de um produto com boa qualidade. Uma chapa superaquecida pode dar origem à cristalização indesejada, resultando em embaçamento e aumentando a sua fragilidade. Por outro lado, o pouco aquecimento também é prejudicial ao material, pois leva a formação de falhas na conformação dos contornos do molde. [15]

Após aquecido o material é estirado sob o formato do molde desejado, por meio de pressão, vácuo, duas placas ou placas aquecidas. Em seguida, o polímero é resfriado, até que se possa desprender o polímero do molde. [15]

Depois de resfriada e dimensionalmente estável, a peça pode ser removida do molde e os ajustes necessários podem ser feitos, como por exemplo a remoção de possíveis rebarbas.

A Figura 10 demonstra um dos processos que podem ser utilizados para a termoformagem. No caso, tem-se uma chapa polimérica já aquecida e presa à aparelhagem. Por meio da aplicação de pressão a chapa é conformada no molde metálico, formando a peça desejada.

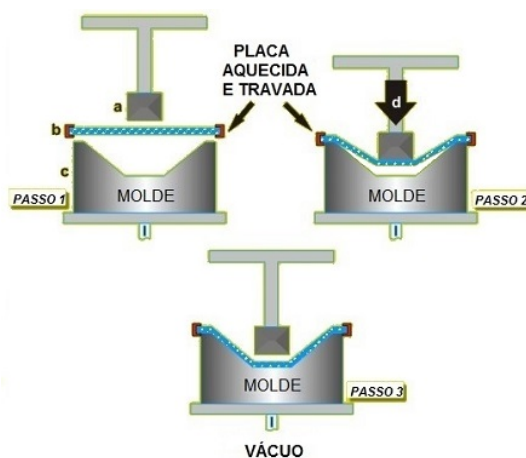


Figura 10: Representação esquemática do processo de Termoformagem [15]

2.5 RECICLAGEM DO PET

A reciclagem no Brasil tem crescido ano a ano. Através do Gráfico 1, por meio da última pesquisa realizada pela ABIPET, pode-se notar que em 2019, cerca de 311 mil toneladas de PET-PCR foram recicladas, representando 55% do volume de embalagens descartadas.

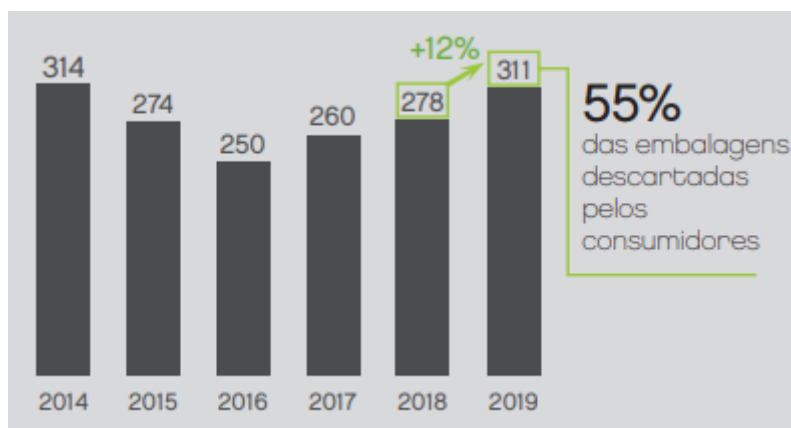


Gráfico 1: Volume de PET-PCR [ABIPET]

A obtenção de PET-PCR para embalagens pode ser realizada pela reciclagem: primária, secundária, ou terciária. Sendo as duas primeiras conhecidas como reciclagem mecânica e a terciária como reciclagem química [17]. Estes métodos se diferenciam em termos de tecnologia, custos, qualidade e impacto. [18]

Atualmente, a reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil. Já a reciclagem química tem sido bastante aplicada também para transformar garrafas em novas embalagens para contato com alimentos. Isto tem desencadeado o desenvolvimento de novas técnicas de reciclagem para garantir uma limpeza mais confiável do material. [19]

A reciclagem pode resultar no PET-PCR grau alimentício e no PET-PCR. A diferença se dá pelo processo validado de descontaminação durante a reciclagem, atendendo os requisitos necessários para o uso de PET-PCR em contato com alimentos. [23]

2.5.1 Coleta das garrafas PET

O descarte e a coleta realizados de maneira adequada são muito importantes para a reciclagem do PET. Neste caso, a separação do material feita antes do contato com o lixo ou o aterro sanitário é essencial pois ajuda a reduzir a contaminação do polímero e consequentemente influencia no aumento da qualidade do produto reutilizado. O material é separado por cor e enfardado para a indústria de reciclagem. [18]

No Brasil, a maioria das embalagens PET produzidas são efetivamente recicladas devido ao grande movimento de coleta realizado por pessoas e organizações. No entanto, ainda existe uma parte que acaba em aterros e lixões, que ocorrem devido a falta de coleta seletiva e hábitos de descarte incorreto da população. Em alguns países, a reciclagem e a

separação são incentivadas por meio de diferentes benefícios. Nestes países, a taxa de PET reutilizada costuma ser cerca de 2 vezes maior do que em outras regiões. [18]

2.5.2 Reciclagem mecânica

A reciclagem mecânica do PET pode ser realizada através de algumas etapas como a separação do resíduo polimérico, moagem, lavagem, secagem seguidas do reprocessamento por injeção, extrusão, ou termoformagem. [17]

A separação dos resíduos é uma etapa bastante importante, pois a presença de contaminantes como papel, vidro, metal entre outros pode alterar as propriedades do polímero. Portanto, esta etapa pode ser realizada de forma manual ou automática, de forma a limitar a presença de impurezas a níveis inferiores a 1% m/m. Como mencionado, o PET pode sofrer hidrólise devido a presença de impurezas como o PVC, NaOH, detergentes alcalinos entre outros. Assim, a separação se faz extremamente importante. Atualmente, algumas tecnologias estão sendo estudadas para identificar a presença do cloro do PVC por fluorescência de raios-X. [17]

Após a separação, o material polimérico resultante é moído em moinhos de facas rotativas e peneirado na forma de pellets antes do reprocessamento. Nesta etapa, é extremamente importante que os grãos tenham tamanhos e dimensões uniformes para que a plastificação ou fusão do material ocorra de maneira igual. [17]

Depois de moído, o material passa pela etapa de lavagem à base de água e adição de agentes, para remover a contaminação e sujeira presentes no PET. A presença de PVC por exemplo pode ser um fator problemático devido à formação de pontos pretos que podem prejudicar o processo de injeção e sopro das resinas. [4]

Em seguida, os pellets de PET passam pela etapa de secagem, processo que pode ser feito de maneira mecânica e/ou térmica. Convencionalmente, o processo de secagem utilizado é por centrifugação. No entanto, pode ser utilizada radiação infravermelha para otimizar o processo. Depois disso, é feita a formulação para garantir as propriedades desejadas do PET. Após esta etapa, o polímero pode ser reprocessado por extrusão e um novo material é obtido. [17]

Normalmente, os polímeros reciclados podem apresentar um aspecto heterogêneo devido às mudanças que o mesmo sofre durante as etapas do processo, que acarretam na degradação por hidrólise, termo-oxidativa ou por cisalhamento. No caso do PET, normalmente esse processo causa a diminuição da massa molar. Além disso, o politereftalato

de etileno, tem a tendência de após três ciclos de processamento ter as suas propriedades mecânicas alteradas drasticamente, tornando-os duros e quebradiços. [9]

Para minimizar estes efeitos, é importante eliminar o máximo de resíduos e umidade possível, além de executar a etapa de processamento com os cuidados necessários.

A reciclagem mecânica é uma das mais praticadas atualmente. No entanto, este processo resulta na degradação do polímero, que tem suas propriedades finais prejudicadas. Com o objetivo de obter um melhor desempenho final, o método de reciclagem química pode ser mais interessante. [4]

Processo bottle-to-bottle

O processo *bottle-to-bottle* é caracterizado por transformar garrafas pós consumo em novas garrafas para bebidas carbonatadas, como o nome já diz. Este tipo de reciclagem nada mais é do que a reciclagem mecânica tradicional com a adição de uma etapa extra.

Depois de extrudado, o material pode ser aplicado para a produção de fibras têxteis. No entanto, para a produção de garrafas, é necessária a realização da etapa de pós condensação no estado sólido, para aumentar a sua viscosidade intrínseca e conseqüentemente sua massa molar. Neste quesito, alguns parâmetros do processo são extremamente importantes para o controle das propriedades, como a temperatura de aquecimento e tempo de residência da resina nos reatores. Isso ajuda a evitar processos de degradação termomecânica, por exemplo.

2.5.3 Reciclagem química

A reciclagem avançada ou reciclagem química, é um dos processos pelos quais o PET é despolimerizado por solvólise (hidrólise, alcoólise, amilose), por métodos térmicos (pirólise, gaseificação, hidrogenação) ou por métodos térmicos/catalíticos. A cadeia do polímero é quebrada parcialmente em oligômeros menores ou é totalmente quebrada em monômeros, líquidos e gases. [4]

Este tipo de reciclagem é indicado para materiais heterogêneos ou plásticos contaminados, desde que se tenha um pré-tratamento mínimo dos resíduos. Pelo fato do polímero ser decomposto em moléculas menores, a utilização de um método de filtração possibilita a obtenção de um material mais puro do que na reciclagem mecânica. De forma geral, como pode ser visto na figura, o PET pode ser reciclado quimicamente de cinco

maneiras diferentes: metanólise, glicólise, hidrólise, amonólise e aminólise. Em escala comercial, apenas a metanólise e a glicólise são aplicadas atualmente.

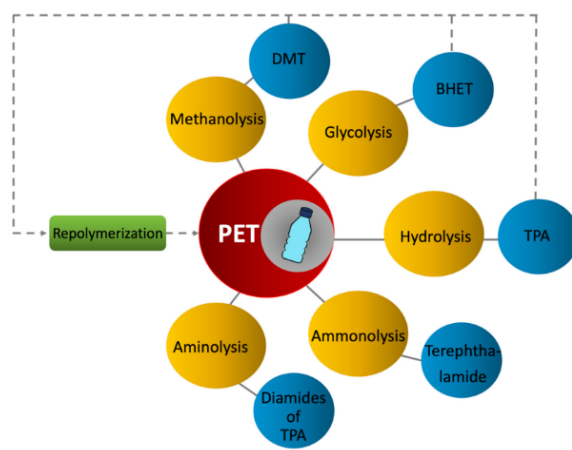


Figura 11: Métodos de Reciclagem química e seus produtos [18]

Metanólise:

Através da reação com metanol e catalisadores (como o acetato de zinco) sob altas pressões (2-4 MPa) e temperaturas (180-280°C), o PET pode ser despolimerizado e formar os compostos dimetil tereftalato (DMT) e etileno glicol (EG). Além destes compostos, outros subprodutos advindos da combinação de álcoois, glicóis e derivados de ftalato podem ser formados. No geral, cerca de 80-85% é o rendimento da formação de DMT pela metanólise. [17]. A despolimerização do PET pode ser realizada também em metanol supercrítico. Neste caso, a temperatura do processo se encontra na faixa de 280-310°C com tempo de reação de cerca de 1 hora. O rendimento final de DMT e EG é de aproximadamente 91,3% e 93,9% respectivamente. [4]

Glicólise

Este é um dos métodos de reciclagem química do PET mais econômico e viável. A reação ocorre sob pressão e sob temperaturas na faixa de 180-240°C. Neste caso, o etileno glicol é utilizado para decompor os elos que formam o éster para produzir o BHT, como demonstrado na Figura 12:

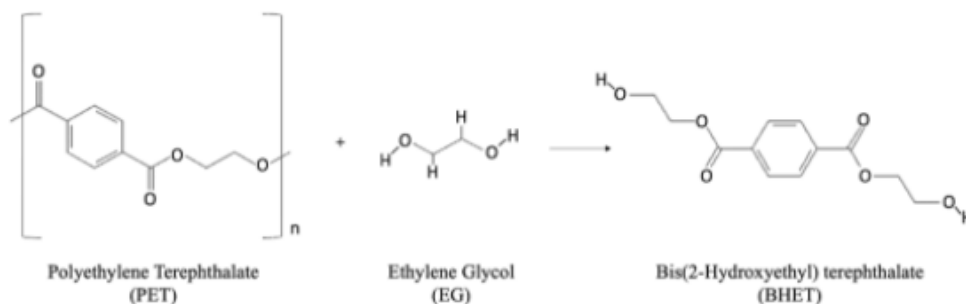


Figura 12: Representação da reação de glicólise [18]

Este processo, bastante utilizado em produções de larga escala, normalmente leva o uso também de catalisadores (como por exemplo o acetato de zinco) para que a taxa de reação da formação do BHET seja aumentada. Atualmente, as principais pesquisas envolvendo o método da glicólise tem se concentrado na otimização e no desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes. A despolimerização do PET via glicólise pode ser obtida por meio de quatro métodos: glicólise catalisada, glicólise assistida por solvente, glicólise supercrítica ou glicólise assistida por microondas.

2.6 DEGRADAÇÃO DO PET

A degradação do PET é influenciada pela presença e pelo tipo de co-monômero, além de variáveis de processamento e reciclagem. Este processo é importante pois pode afetar as propriedades do material final.

2.6.1 Degradação termomecânica

O PET, quando submetido ao aquecimento e sob tensões de cisalhamento durante o seu processamento, tende a sofrer a degradação termomecânica. De forma geral, ocorrem reações de cisão β que são responsáveis pela formação de grupos vinílicos e carboxílicos ao final da cadeia, como demonstrado na Figura 13.

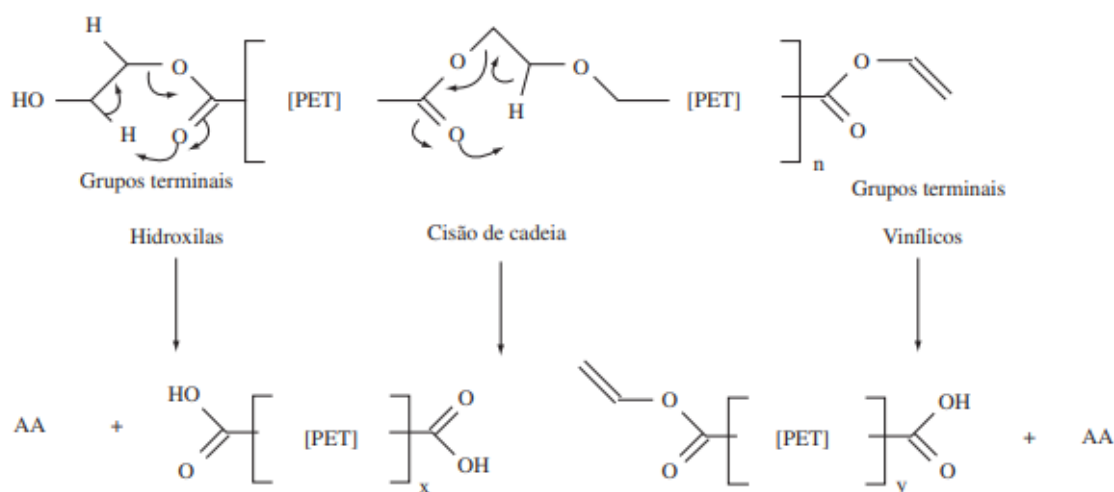


Figura 13: Reação de degradação termomecânica do PET [9]

Com temperaturas acima da temperatura de fusão do PET, degradações térmicas podem acontecer pela eliminação dos grupos hidroxílicos e vinílicos.

Segundo estudos sobre a degradação térmica do PET sob altas temperaturas (270-370°C) e atmosfera inerte, foi observado que a perda dos grupos hidroxílicos e vinílicos podem ser associados à formação de compostos de baixa massa molar como por exemplo o acetaldeído.

A quantidade de acetaldeído formado em temperaturas de 280°C tende a diminuir em função do tempo, devido às fontes geradoras da substância diminuírem também. Essa redução conduz à cisão da cadeia principal, e como resultado, tem-se a formação de oligômeros e monômeros. O aumento de grupos ácidos nas terminações das cadeiras influenciam na ocorrência de degradação química. [9]

Uma das maneiras de mensurar a variação da massa molar do PET no processo de degradação é através da viscosidade intrínseca. Essa medida pode sofrer variações principalmente quando o PET passa por ciclos de reprocessamento. Acima dos ciclos permitidos, o PET tem uma queda nas suas propriedades e sofre uma redução de cerca de 23% (0,78-0,6 dL.g-1) da sua VI, sendo impossibilitado de ser injetado ou soprado. [9]

2.6.2 Degradação termo oxidativa

O processo de degradação termo-oxidativa ocorre em condições de calor e na presença de oxigênio. Como consequência, tem-se a formação de grupos cromóforos que irão alterar aspectos ópticos como a cor do material.

O reprocessamento do PET e as condições do processo como temperatura e tempo de aquecimento podem variar a cor do material, tornando-o com aspecto amarelado ou amarronzado. Tal fator é indesejado para aplicações do PET que exigem um aspecto transparente como é o exemplo das embalagens de bebidas. [9]

2.6.3 Degradação hidrolítica

O PET é caracterizado por possuir um comportamento higroscópico, ou seja, em certas condições de armazenamento, o material tende a absorver água do ambiente até que o valor de equilíbrio seja alcançado. Dependendo do ambiente, o valor de equilíbrio pode variar de 0,1% a 0,6% do seu peso. [10]

Com altos níveis de umidade, a resina de PET está sujeita à degradação por hidrólise durante o processo de fusão, que além de reduzir a massa molar do material, reflete na perda de viscosidade intrínseca (VI). Para evitar a perda das propriedades físicas e manter o desempenho máximo do PET, é recomendado que o teor de umidade seja reduzido para níveis inferiores a 0,003% de peso. [10]

A influência da umidade relativa e da temperatura do meio pode ser analisada no Gráfico 2. De acordo com o gráfico pode-se observar que a umidade da resina tende a crescer com o aumento da umidade relativa do ambiente, demonstrando a importância da armazenagem em ambientes com temperaturas e condições adequadas.

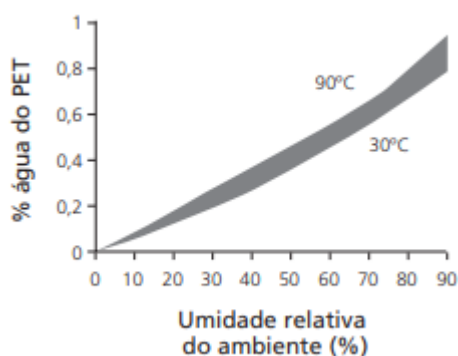


Gráfico 2: Efeito da umidade relativa e da temperatura do ambiente na umidade de equilíbrio do PET [10]

Tal comportamento do PET é um dos fatores que influenciam na degradação hidrolítica do material. Até 180°C, a velocidade de hidrólise do PET é bastante baixa. No

entanto, essa velocidade tende a aumentar rapidamente acima desta temperatura. Devido a este fato, durante o processamento, o polímero tende a sofrer uma quebra de cadeias moleculares intensas, quando apresentado no estado fundido (260°C - 290°C).

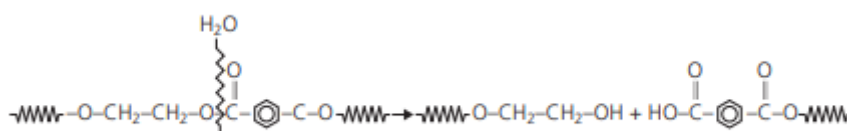


Figura 1. Reação de degradação hidrolítica (hidrólise) das resinas PET.

Figura 14: Reação de degradação por hidrólise do PET [10]

A hidrólise é um processo autocatalítico no qual, os grupos hidroxílicos (com moléculas de água) terminais, reagem com as ligações éster, formando grupos carboxílicos que tendem a acelerar a hidrólise devido ao aumento de acidez. [17] Como efeitos, além de aspectos ópticos, tem-se a redução da viscosidade intrínseca, como pode ser observado no Gráfico 3. [10]

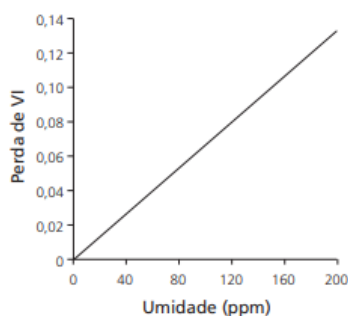


Gráfico 3: Efeito da umidade da resina na perda de VI durante o processamento [10]

Existem outros fatores que podem influenciar na absorção de água pela resina de PET, como por exemplo o grau de cristalização da resina. Em condições iguais de temperatura, umidade relativa, forma e tamanho de grãos, a absorção de água tende a ser maior para materiais menos cristalinos, como pode ser visto no Gráfico 4.

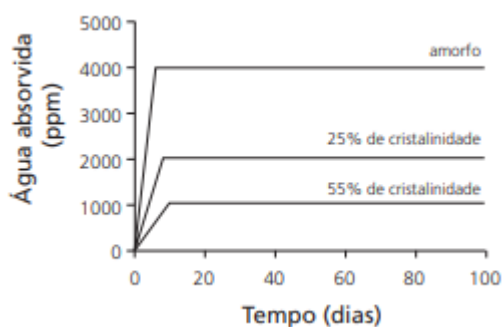


Gráfico 4: Efeito da cristalinidade na umidade do PET [10]

O comportamento higroscópico do PET e a degradação hidrolítica demonstram a importância da secagem adequada dos grãos anteriormente ao seu processamento, para evitar qualquer tipo de degradação.

2.6.4 Reações secundárias

Algumas reações secundárias ainda podem acontecer no processo de polimerização por condensação ou durante o reprocessamento do PET. Tais reações podem levar à formação de oligômeros, acetaldeído e dietileno glicol que dependendo da aplicação final do material podem ser prejudiciais.

Como visto anteriormente a presença de acetaldeído se dá pela combinação de grupos carboxílicos e vinílicos. Tal substância pode ser prejudicial à saúde quando encontrada em embalagens de alimentos. Já os oligômeros, formados a partir da reação dos grupos hidroxila com grupo éster, podem causar a degradação do polímero, além de poderem migrar para os alimentos. Outra substância que também pode ser encontrada no PET é o dietileno glicol, formado pela desidratação das cadeias com grupos terminais éster 2-hidroxietila, formando novas ligações éter. Este pode causar a degradação do PET além de reduzir algumas propriedades do polímero.

2.7 CONTAMINAÇÃO

A contaminação de polímeros reciclados pode ser dada por duas formas:

1. Contaminação por materiais devido à decomposição e tempo de uso: como por exemplo com a presença de oligômeros, plastificantes, aditivos ou monômeros.

2. Contaminação por migração: como por exemplo a presença de substâncias provenientes do conteúdo obtido dentro da embalagem.

É importante frisar o conceito de migração, no qual o material polimérico absorve substâncias de uma mistura e as retém em sua estrutura. Se a concentração de um dos componentes for alta no conteúdo da embalagem, essa substância pode migrar para o polímero.

Além disso, substâncias presentes no polímero também podem migrar para o conteúdo da embalagem. Por exemplo, contaminantes gerados pela degradação ou substâncias como aditivos presentes na embalagem, que dependendo da sua concentração pode ser transferido para um alimento. [29]

Independentemente de qual forma é dada a contaminação, é extremamente importante o uso de tecnologias para minimizar estes efeitos. A eficiência de remoção de contaminantes orgânicos químicos irá depender da massa molar deste contaminante. [25]

Solventes por exemplo apresentam maior difusão do que aditivos poliméricos. Por outro lado, as maiores taxas de difusão exibidas por contaminantes de baixa massa molar levam a sua maior sorção para o material PET. Normalmente, as concentrações de solventes são maiores do que compostos de maior massa molar em PET-PCR. Isto quer dizer que, as propriedades intrínsecas do contaminante influenciam na absorção ao mesmo passo que influencia na sua remoção. [25]

2.8 LEGISLAÇÃO

O PET representa cerca de 80% das embalagens utilizadas no Brasil, no qual grande parte destas é destinada ao uso na indústria de bebidas e alimentos. [21] Dessa maneira, como uma das formas de diminuir os problemas ambientais gerados pelo PET, muitas indústrias têm concentrado esforços para reciclar os resíduos provenientes do material e transformá-los em novos produtos, como fibras, têxteis, chapas, embalagens alimentícias entre outros. [23]

No entanto, a utilização de PET-PCR grau alimentício para embalagens depende de legislações e normas de segurança capazes de assegurar o uso do PET em contato com alimentos. No Brasil, o órgão responsável pela fiscalização e desenvolvimento de normas que permitam esse uso é realizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

No geral, apesar de muitas semelhanças em marcos regulatórios, cada país possui a sua própria estrutura regulamentar para que os alimentos possam entrar em contato direto com a embalagem reciclada. [21]

No Brasil, apenas em 1998, pela publicação da portaria nº987 realizada pela Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde, que foi possível utilizar o PET pós consumo para a produção de embalagens multicamadas (camada de PET virgem como barreira para contato direto da camada de PET reciclado com o alimento) para garrafas de bebidas carbonatadas. Este cenário mudou apenas em 2008 devido à pressão externa de multinacionais com interesse no mercado brasileiro, e a necessidade de aumentar o índice de reciclagem no país. Neste ano, a ANVISA, permitiu por meio da resolução RDC nº20 o uso do PET reciclado para contato direto em embalagens de alimentos, sem quaisquer barreiras internas. As principais exigências neste caso é que o produto esteja registrado na ANVISA e possua o rótulo com informações como nome do produtor, número de lote e “PET-PCR” impresso na embalagem. Além disso, exige-se que sejam utilizadas tecnologias de descontaminação, comprovadas por agências reconhecidas. [23]

Algumas exigências de registro da resina são necessárias para a aprovação de uso no Brasil. Além disso, existe um limite de migração específica de alguns monômeros, como pode ser visto na Tabela 3:

Tabela 3: Limite de migração específico de monômeros no PET-PCR [23]

	Ácido Tereftalático	Ácido Isoftálico	Mono e Dietileno glicol	Acetaldeído
Limite de Migração Específico	7,5 mg/kg	5 mg/kg	30 mg/kg	6 mg/kg

Apesar de mais recente no Brasil, nos Estados Unidos, a agência americana conhecida como *Food and Drug Administration* (FDA), já discute o uso de plásticos pós-consumo em contato com alimentos desde o final dos anos 80. Em 1992, as diretrizes para tal uso foram publicadas e desde então o uso da resina de PET para dada finalidade. Segundo a FDA, a reciclagem química só é permitida se forem comprovados cientificamente a produção do material com os níveis de limpeza necessários, simulando níveis de contaminação no pior cenário possível. Se após o processo de reciclagem, a concentração de contaminante no material não exceder a concentração estabelecida (0,5 mg.kg⁻¹ ou 1,5 mg de alimento/pessoa/dia), o processo é considerado eficiente. [22]

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Tipo de estudo

O presente estudo desenvolvido se trata da revisão bibliográfica e análise crítica de diferentes publicações, artigos e livros com domínio de conhecimento na área de Engenharia de Materiais.

A pesquisa bibliográfica visa discutir temas baseados em referenciais teóricos, além de analisar diferentes pesquisas práticas realizadas por outros autores. Dessa forma a releitura e análise de diferentes perspectivas e materiais são essenciais para a construção de um estudo sólido e enriquecedor. Além da expressão de opinião e interpretação própria com a proposição de conclusões e possíveis novos estudos.

3.2 Metodologia

Neste estudo, teve-se como objetivo principal o aprofundamento na análise de desafios encontrados na utilização do PET reciclado em contato direto com alimentos. Dessa maneira, foram adotadas algumas etapas de estudo para a melhor seleção de informações e pesquisas:

1º Levantamento de dados:

a) Artigos científicos, publicações e pesquisas: a base de dados “Web of Science” presente no Portal Periódicos CAPES foi a principal fonte utilizada. Para encontrar os materiais de forma assertiva, foram utilizadas palavras chaves como “PET Recycling”, “PET-PCR”, “PET in Food Contact”, “Polymers Recycling”.

b) Livros: foram utilizados livros, principalmente para a consulta e revisão bibliográfica de conteúdos.

2º Refinamento: os artigos e materiais selecionados foram brevemente analisados, com foco principal em partes necessárias para o estudo. Foram selecionados conteúdos em inglês e português que pudessem agregar à pesquisa em questão.

3º Análise e Interpretação de resultados: os materiais selecionados foram lidos com maior profundidade e os principais resultados foram analisados e interpretados para uso no trabalho desenvolvido.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na prática, a reciclagem de PET e a obtenção de uma resina com um alto padrão de qualidade sendo feita de material 100% reciclado pode ser um desafio. Apesar do grande avanço na tecnologia e nos estudos realizados na área, a reciclagem do PET e a reutilização do plástico podem trazer adversidades que devem ser superadas.

Dessa maneira, serão discutidos resultados de pesquisas realizadas por diferentes autores para analisar os principais desafios encontrados na utilização de resina proveniente da reciclagem do PET, como aplicação para embalagens alimentícias.

4.1 Separação e qualidade do material de entrada

Um dos grandes desafios para se obter resinas de PET reciclado com alta qualidade e com o menor risco possível para os consumidores é a separação de resíduos.

Segunda a autoridade europeia de segurança alimentar, o máximo de matéria prima derivada de fonte não alimentar contida no PET deve ser de 5%. Esta medida, no entanto, não pode ser 100% comprovada, já que, o uso indevido por parte do consumidor não é controlado e portanto, o material pode ficar suscetível a contaminações mais sérias. No entanto, provar esta porcentagem é um desafio para muitas empresas de reciclagem, já que parte destas utilizam flocos de PET lavados adquiridos no mercado como materiais iniciais. Além disso, grande parte destes resíduos podem ser apresentados sem seus rótulos comerciais. [25]

A qualidade do material de entrada é um aspecto de grande importância. Dependendo da sua origem, o material pode contar com a presença de materiais contaminantes ou flocos, especialmente por diferentes oligômeros originários de outros tipos de polímeros. Uma das maneiras de garantir a qualidade deste material é através da realização do sistema de triagem e coleta. [24]

Segundo estudo realizado por Pierce, King e Sadler (1995), é possível observar a diferença dada por diferentes tipos de coleta do material. Pode-se destacar os três tipos de coleta: coleta comum, coleta específica com bônus para o consumidor e extra-seletiva. Como resultados, observou-se que o PET reciclado obtido a partir de coleta extra-seletiva apresentou um valor de impureza semelhante ao de PET virgem, como pode ser observado no Gráfico 5.

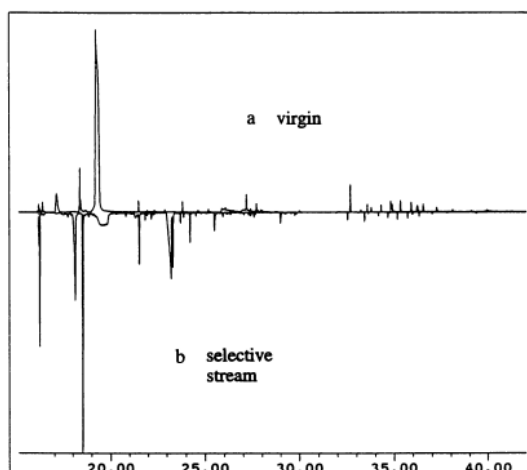


Gráfico 5: Comparação cromatográfica entre PET virgem e PET de coleta seletiva

Já o PET de coleta comum e o PET de coleta seletiva, apresentam grandes diferenças no nível de impureza, como pode ser visto no Gráfico 6 abaixo.

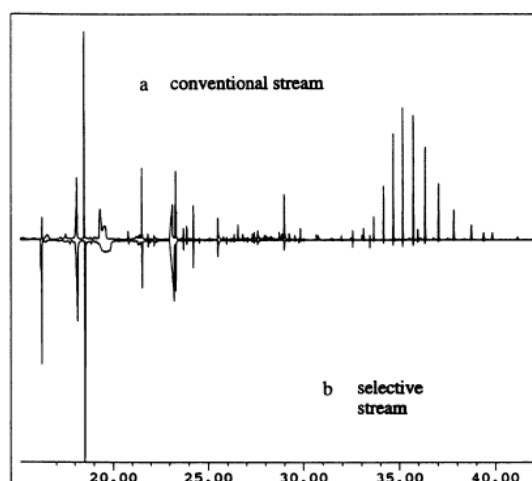


Gráfico 6: Comparação cromatográfica entre PET de coleta comum e PET de coleta seletiva

O sistema de coleta seletiva, permite que apenas garrafas PET de grau alimentício sejam coletadas, pois outros tipos de materiais não são misturados. Segundo um estudo realizado por Alaerts (2018) sobre o impacto da presença de outros materiais plásticos na reciclagem de PET, a qualidade do material reciclado é maior naqueles bottle-to-bottle. [27] No entanto, tal cultura depende de país para país.

No Brasil, a coleta seletiva está bem institucionalizada em diversas regiões do país. Entretanto, grande parte dos resíduos ainda tem contato com aterros e lixões, podendo ser contaminados. Países que incentivam a separação e coleta, tendem a beneficiar pessoas que

realizam esses processos de forma adequada. Consequentemente, os níveis de reciclagem nesses lugares é maior. [27]

4.2 Contaminação e eficiência de limpeza

Apesar de existirem técnicas de limpeza do PET pós consumo, a capacidade de absorção de contaminantes do material é uma preocupação. Isso se deve principalmente ao fato do novo produto se tornar uma embalagem com contato direto com alimentos, podendo colocar em risco a saúde dos consumidores. [24]

A eficiência da limpeza é um dos principais critérios de uso do PET reciclado determinado pelas agências de segurança alimentar de cada país. Principalmente a capacidade técnica de remover os contaminantes potenciais em PET recolhido, decorrente do uso indevido do consumidor. Em casos em que a substância não é conhecida, este cenário pode se tornar pior, pois as consequências para a saúde humana podem ser altas. [25]

Como consequência do desafio abordado acima, tem-se riscos quanto à contaminação do material pelo contato com substâncias químicas. Um estudo realizado por Frank Welle e Franz, buscou analisar exatamente este tipo de situação. Os pesquisadores utilizaram flocos de PET pós consumo de usos não alimentícios para determinar a concentração de substâncias encontradas em embalagens de PET comuns, e avaliar a segurança deste uso para novas garrafas de bebidas. [25]

As substâncias encontradas nas embalagens de PET eram de natureza não alimentícia e de baixa massa molar (até 200 g/mol), não representando grandes migrações. Isso acontece devido à difusividade baixa das moléculas maiores devido a suas energias relativamente altas de ativação para difusão. Os 36 recipientes de PET investigados foram separados de acordo com o conteúdo interno em 6 grupos: detergentes para lavar louças, anticongelantes, produtos de limpeza bucal, produtos de limpeza sanitária, xampus e sabonetes líquidos. Como exemplo, pode-se analisar um dos resultados obtidos para o grupo 2 de anticongelantes:

Tabela 4: Substâncias encontradas em embalagens de anticongelantes [25]

Substância (peso molar [g/mol])	Concentração em PET [mg/kg-1]				
	Amostra número				
	7	8	9	10	Média 7-10
Desconhecido 3			23		5,75
Desconhecido 4			16		4
Etanol (78,4)-64-17-5	710	940	180	90	480
Desconhecido 5			7,3		1,83
Ácido Acético (60,1)-64-19-7				3,2	0,8
2-Butanona (79,6)-78-93-3	21	45	5,2		17,8
Desconhecido 6			2,2		0,55
2-Metil-1,3-dioxolano (88,1)-497-26-7	1	1,3		0,4	0,68
Etileno glicol (62,1)-107-21-1	5,9	12		1,4	4,83
Limoneno (136,2)-7705-14-8	3,2	3,7			1,73

Como é possível observar na Tabela 4, algumas das substâncias encontradas são desconhecidas e tiveram 23 e 16 mg/kg de concentração. Porém como esperado, o composto mais abundante e presente em todas as garrafas em níveis elevados foi o etanol, com concentração máxima de 940 mg/kg. Além disso, encontrou-se também concentrações para compostos como 2-butanona (até 45 mg/kg). Outros tipos de componentes encontrados nas outras amostras envolvem isômeros de anetol (substância encontrada em níveis mais elevados na categoria de produtos de limpeza sanitária), por exemplo. [25]

Com relação ao impacto dos níveis de contaminação de embalagens não alimentícias para contato direto com alimentos, a principal pergunta que os autores fizeram foi: Quais quantidades dessas substâncias permaneceriam nas paredes de garrafas PET-PCR após as condições de reprocessamento e migrariam para as bebidas? Além disso, foi importante entender também a relevância toxicológica da exposição do consumidor a estas concentrações em bebidas. Assumindo o cenário de que: a composição total é dada por 5% de PET de embalagens não alimentares (tais como as amostras analisadas) com 95% de PET de embalagens pós consumo. E que, a eficiência do processo de limpeza é de no mínimo 90%. Curvas de migração genéricas derivadas dessas principais suposições e condições de temperatura e ambiente são mostradas no Gráfico 7. [25]

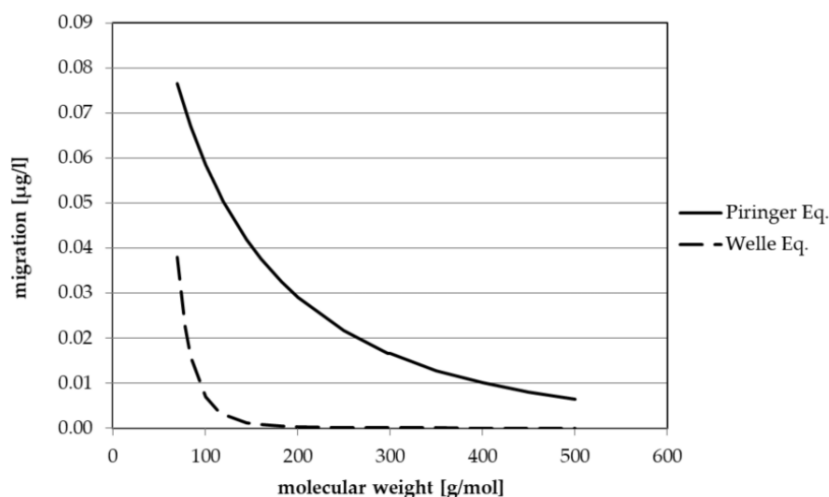


Gráfico 7: Correlação entre a migração e a massa molar após armazenamento. [25]

Segundo resultado, a migração para a bebida em função da massa molar dos contaminantes usando modelos diferentes de previsão para os coeficientes de potenciais migrantes. Considerando os níveis de eficiência de limpeza, o nível de contaminação seria de 0,05 mg/kg na garrafa final de PET reciclado.

De maneira geral, os autores encontraram duas substâncias que poderiam apresentar um risco à saúde do consumidor: o benzeno e a 2-etilacroleína. Ambas as substâncias foram encontradas em níveis de grupo de 0,15 mg/kg e 0,14 mg/kg, respectivamente. Considerando os seus pesos moleculares, a migração em bebidas corresponderia a 0,00107 µg/kg (benzeno) e 0,00101 µg/kg (2-etilacroleína) para o modelo de previsão Piringer e 0,000338 µg/kg (benzeno) e 0,000240 µg/kg (2-etilacroleína) para o modelo de previsão Welle. Sendo níveis extremamente baixos, não causam preocupação. [25]

Já as substâncias não conhecidas podem representar riscos também já que, a quantidade destas encontradas foi grande. Realizando uma média dos pesos moleculares e somando as concentrações, os autores observaram que a exposição desses contaminantes é baixa, mostrando que mesmo que genotóxicas, o risco de danos à saúde é extremamente baixo.

No geral, dados quantitativos sobre contaminantes em materiais reciclados de PET pós consumo mostram resultados satisfatórios, representando um bom nível de segurança para os consumidores.

Um outro exemplo de estudo, realizado por Pinter et al. (2021), foi sobre o processo “bottle-to-bottle” de garrafas PET. Os autores realizaram uma simulação de um sistema de

ciclo fechado repetitivo utilizando processos industriais atuais para representar a reciclagem. Foram consideradas possíveis contaminações através de etapas do processo e foram feitas avaliações sobre a qualidade do material reciclado. [24]

As amostras foram obtidas a partir de uma empresa que realiza a mono coleta e portanto foram utilizadas somente para bebidas carbonatadas. As mesmas foram submetidas a diferentes ciclos foram analisadas quimicamente para a determinação de presença de substâncias indesejáveis, podendo ter origem em reações laterais ou durante etapas do processo como a lavagem. As substâncias encontradas neste caso englobam benzeno, AA, limoneno, etilenoglicol e 2-metil-1,3-dioxolano. [24]

Tabela 5: Resultados da análise química do material de entrada e após os ciclos 1 a 11. [24]

Amostra	Acetaldeído [mg/kg]	2-Metil-1,3-dioxolano [mg/kg]	Benzeno [mg/kg]	Etileno Glicol [mg/kg]	Limoneno [mg/kg]
Flake PET reciclado	8,2 +/- 4,71	2,8 +/- 1	0,25 +/- 0,25	6,7 +/- 1,5	3,2 +/- 1
Ciclo 1	1,0 +/- 0,1	0,12 +/- 0,1	<0,03	0,77 +/- 0,02	<0,03
Ciclo 2	1,2 +/- 0,1	0,12 +/- 0,1	<0,03	0,66 +/- 0,03	<0,03
Ciclo 3	1,5 +/- 0,1	0,14 +/- 0,1	<0,03	0,70 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 4	1,3 +/- 0,1	0,13 +/- 0,1	<0,03	0,61 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 5	1,7 +/- 0,1	0,14 +/- 0,1	<0,03	0,88 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 6	1,7 +/- 0,1	0,16 +/- 0,1	<0,03	0,59 +/- 0,04	<0,03
Ciclo 7	1,4 +/- 0,1	0,14 +/- 0,1	<0,03	0,54 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 8	2,1 +/- 0,1	0,14 +/- 0,1	<0,03	1,12 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 9	1,6 +/- 0,1	0,13 +/- 0,1	<0,03	0,02 +/- 0,04	<0,03
Ciclo 10	1,4 +/- 0,1	0,12 +/- 0,1	<0,03	0,75 +/- 0,01	<0,03
Ciclo 11	1,4 +/- 0,1	0,12 +/- 0,1	<0,03	0,73 +/- 0,03	<0,03

De acordo com a Tabela 5, e levando em consideração os limites exigidos pela EFSA, a concentração dos contaminantes encontrados estão abaixo dos valores estipulados. Para o PET-PCR destinado a contato com alimentos, a agência europeia recomenda um nível de contaminação máxima de 3 mg/kg em flocos lavados antes da reciclagem para substâncias pós consumo, assim como para substâncias com uso indevido.

Os autores relatam que as concentrações das substâncias acetaldeído, benzeno, 2-metil-1,3-dioxolano, etilenoglicol e limoneno, se encontram dentro da média se comparado a outros estudos. [24]

Outro ponto interessante observado pelos autores foi a eficiência do processo de descontaminação obtido no material de PET reciclado. Algumas das substâncias encontradas diminuíram significativamente em concentração durante os onze ciclos de reciclagem. Além disso, os resultados mostraram que não houve formação ou acúmulo de substâncias durante o

processo. Pelo contrário, com a realização de processamento à temperaturas adequadas, parte das substâncias voláteis evaporaram. [24]

Ademais, segundo o autor ainda, apesar de não resultarem em números preocupantes a presença de contaminantes é um fator que deve ser considerado. A presença de PVC ou poliamida por exemplo podem levar à degradação, amarelamento e formação de benzeno. Afetando propriedades mecânicas e físicas do material. [24]

Por fim, R. Franz a & F. Welle, realizaram um estudo com o intuito de testar condições extremas de contaminação e os processos de limpeza para observar se os mesmos eram capazes de eliminar as substâncias nocivas contidas no material. No estudo, foram coletadas embalagens de PET pós consumo que foram posteriormente levadas a duas etapas: descontaminação inicial e extrusão. Ambas as etapas objetivam eliminar parte dos contaminantes. [26]

Com o material reciclado, e com a pré contaminação realizada, foi possível iniciar o “Challenge Test”. Os substitutos foram escolhidos de acordo com critérios da FDA, possuíam uma ampla gama de pesos moleculares com uma variedade de grupos funcionais como hidrocarbonetos, hidrocarbonetos clorados, cetona, grupo funcional éster, 1,1,1-Tricloroetano e clorobenzeno. [26]

Para cada substituto, foram realizados três níveis de contaminação: baixo (10 g por 55 kg de PET), médio (50 g por 55 kg de PET) e alto (200 g por 55 kg de PET). 5 kg de PET foram misturados com as substâncias contaminantes e depois misturadas com os outros 50 kg do material. Estes foram mantidos fechados e com agitações periódicas para alcançar a contaminação desejada. Posteriormente foram levados para o processo de reciclagem. [26]

Os autores utilizaram alguns simuladores (etanol e ácido acético) oficiais para medir a migração dos contaminantes em diferentes composições e todas com garrafas fechadas e armazenadas. [26]

Como resultados, pode-se observar pela Tabela 6 as concentrações iniciais dos contaminantes nos flakes de PET. Essas concentrações servem de base para a estimativa de eficiência de limpeza. [26]

Tabela 6: Medida das concentrações iniciais dos contaminantes no material PET. [26]

Challenge test	Concentração do contaminante (mg.kg-1)*					
	Tolueno	Clorobenzeno	Tricloroetano	enil Ciclohexano	Benzofenona	Estearato de metila
Nível baixo	11,6 +/- 0,8	19,7 +/- 1,2	8,6 +/- 0,2	9,4 +/- 0,8	15,1 +/- 12,1	15,0 +/- 14,6
Nível médio	75,0 +/- 5,6	108 +/- 8	34,6 +/- 3,0	73,0 +/- 17,9	127 +/- 37	143 +/- 46
Nível alto	351 +/- 94	458 +/- 32	362 +/- 32	237 +/- 60	294 +/- 94	323 +/- 116

* Média retirada de cinco amostras do topo, meio e base do material contaminado

Além disso, como resultados os autores puderam observar que algumas substâncias voláteis e/ou com menor massa molar como o tolueno podem ser removidas de forma eficiente. Outro ponto importante é a eficiência de limpeza. Foi concluído pelos autores que a limpeza durante a etapa de pré-descontaminação foi maior do que na etapa de extrusão, devido ao tempo do processo. [26]

Quanto maior a concentração de contaminantes no material, menor é a eficiência de limpeza durante a reciclagem. Com os resultados obtidos, e considerando que os níveis de concentração máxima de contaminantes neste caso são muito elevados e que uma das etapas iniciais de lavagem de flocos não foi realizada, em cenários reais, pode-se dizer que a limpeza é eficiente. [26]

Abaixo, tem-se na Tabela 7, o exemplo dos resultados do teste de migração de contaminantes (alto nível) para as garrafas de refrigerante. Segundo os autores, a benzofenona obteve os resultados mais baixos de eficiência de limpeza, sendo reduzidos em 77%. Enquanto as outras substâncias apresentaram redução a partir de 90%. [26]

Tabela 7: Resultados do teste de migração de garrafas de refrigerantes (alto nível de contaminação) fabricadas a partir de material PET reciclado [26]

Amostra ou simulante de alimento	Migração (concentração no simulante de alimento)		
	Fenilciclohexano	Benzofenona	Estereato de metila
Concentração inicial nos flakes de PET (mg.kg-1)	237 +/- 60	297 +/- 94	323 +/- 116
Concentração na parede da garrafa PET (mg.kg-1)	2,8	5,7	2
3% Ácido acético (ng.g-1)	<2	<2	<2
3% Ácido acético (ng.g-1)	0,16	0,92	0,18
10% Etanol (ng. g-1)	<2	<2	<2
10% Etanol b (ng.g-1)	0,15	0,07	0,03
95% Etanol (ng.g-1)	<2	<2	<2
95% Etanol c (ng.g-1)	0,5	2,5	0,2

Ademais, além da eficiência de limpeza, a concentração máxima de contaminantes presentes na parede da garrafa deve ser levado em consideração. Este fator pode ser analisado

através do Gráfico 8 que representa a relação de concentração por tempo dos contaminantes após o início da contaminação. [26]

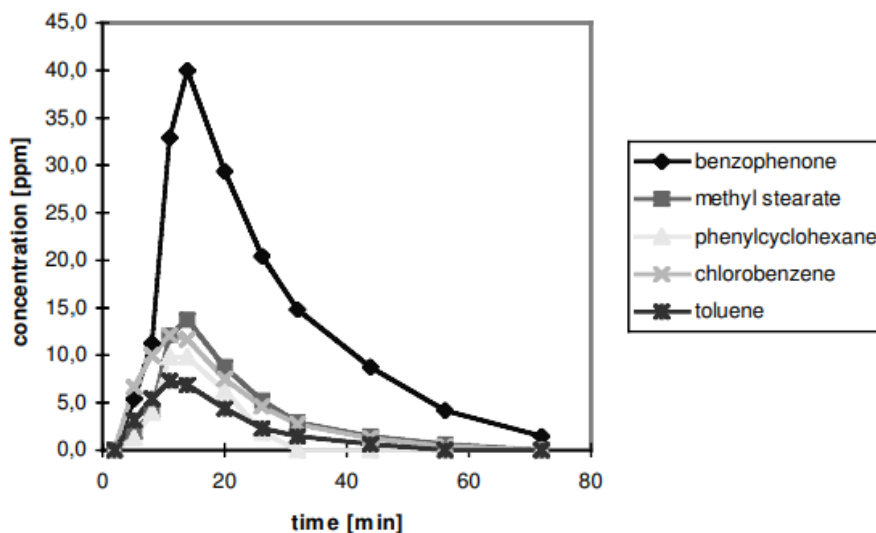


Gráfico 8: Concentração e curva de tempo dos contaminantes no material de saída da extrusora [26]

No geral, as garrafas PET recicladas demonstraram poder ser utilizadas para contato com alimentos, contanto que não se tenha uma concentração de contaminantes de entrada maior que 500 mg/kg-1, que é considerado um nível extremamente elevado.

4.3 Viscosidade Intrínseca

Outro aspecto bastante importante para se obter embalagens feitas de PET são as suas propriedades intrínsecas, como a viscosidade. Especificamente para a produção de cadeias poliméricas, o valor de viscosidade intrínseca (VI) deve ser ligeiramente alto ($>0,8$ dL/g) para que o comprimento da cadeia seja suficiente para permitir o processo de formação da garrafa. Este valor pode ser mais alto para aplicações de garrafas para bebidas carbonatadas, chegando até 0,84 dL/g. [25]

A realização da etapa de policondensação SSP pode influenciar no ganho de viscosidade intrínseca do polímero e portanto, a sua processabilidade pode ser melhorada, tanto pela remoção de produtos voláteis e indesejáveis quanto pelo aumento da sua massa molar. [25]

Ainda no estudo realizado por Frank e Welle [24] citado anteriormente, os autores monitoraram os valores de viscosidade intrínseca em uma pesquisa simulando os ciclos dentro do processo de reciclagem. Todos os testes foram realizados após o processo de SSP. Por meio da Tabela 8, pode-se observar os diferentes valores de VI após cada ciclo. [24]

Tabela 8: Resultados para a caracterização física das amostras em relação à viscosidade intrínseca [24]

Código da amostra	VI [dL/g]
PET virgem	0,82
Flakes PET reciclado	0,778
Ciclo 1	0,87
Ciclo 2	0,854
Ciclo 3	0,83
Ciclo 4	0,845
Ciclo 5	0,835
Ciclo 6	0,804
Ciclo 7	0,859
Ciclo 8	0,801
Ciclo 9	0,781
Ciclo 10	0,797
Ciclo 11	0,809

O material de entrada apresenta uma viscosidade de entrada de cerca de 0,778 dL/g, estando abaixo dos 0,8 dL/g necessários para a formação das cadeias poliméricas. Após os ciclos seguintes, os valores de VI se mostraram bastante altos, mostrando que o mesmo atende aos critérios desejados. No entanto, a partir do nono ciclo, tem-se uma ligeira diminuição da VI, estando abaixo dos valores desejados. Considerando um cenário real, este fator pode ser compensado através de alterações dos parâmetros do processo de SSP. Durante este estudo, o tempo de processamento para a etapa de reciclagem foi inferior a 1 hora e portanto os ajustes foram limitados. [24]

Em um outro estudo, realizado por Chacon et al. (2020) sobre o efeito do material reciclado em propriedades da garrafa PET, puderam ser analisados outros resultados de viscosidade intrínseca. [30]

A pesquisa foi baseada no estudo de uma matriz de garrafa PET com diferentes níveis de material reciclado e com diferentes qualidades de PET pós consumo. A principal diferença entre os materiais de PET-PCR estão relacionados ao tipo de coleta obtido e aos tipos de substâncias presentes. As misturas de PET foram realizadas em proporções, de parte reciclada e parte virgem. [30]

A viscosidade intrínseca neste caso, foi determinada de acordo com a norma ASTM D4603. Para a medição, foram feitas soluções de material de PET dissolvidas em fenol/tetracloroeto à determinada temperatura e tempo. Após este processo, a viscosidade foi determinada a partir do viscosímetro Cannon-Fenske. Os resultados do IV para garrafas feitas de 100% de PET-PCR e garrafas de PET virgem com 25% de PET reciclado são mostrados na Tabela 9. [30]

Tabela 9: Viscosidade intrínseca para as diferentes composições de material [30]

Material	Pellets	Bottles Containing 100% Pellets	Bottles Containing 25% rPET
Virgin PET	0.78 ± 0.01	0.71 ± 0.06	NA
rPET A	0.81 ± 0.02	0.73 ± 0.01	0.72 ± 0.01
rPET B	0.73 ± 0.01	0.63 ± 0.01	0.66 ± 0.04
rPET C	0.77 ± 0.02	0.66 ± 0.02	0.76 ± 0.01

Abbreviations: NA, not applicable; rPET, recycled poly (ethylene terephthalate).

Todos os valores resultantes mostram uma viscosidade intrínseca dos pellets próximos às especificações da literatura. Neste caso, o autor usa como referência uma VI entre 0,73 dL/g e 0,7 dL/g. [30]

Os maiores valores de viscosidade intrínseca foram encontrados para o PET-PCR A (material obtido de coleta seletiva e com concentração de benzeno abaixo do limite de detecção). Os valores mais baixos foram encontrados para o PET-PCR tipo B (material coletado de forma não seletiva e com concentração de acetaldeído de 1,08 mg/kg e benzeno de 0,05 mg/g). [30]

A queda da viscosidade está relacionada ao processamento do mesmo. Estes materiais foram expostos a 290°C durante a moldagem por injeção, e depois as pré-formas foram

reaquecidas entre 100°C e 115°C para sopro na garrafa. Essa exposição gera a degradação termomecânica que resulta na queda da VI e consequentemente sua massa molecular.

As garrafas contendo 100% do material do pellet possuíram uma redução na viscosidade intrínseca de cerca de 9% a 14%. Esta queda é extremamente alta quando comparada às condições comerciais, onde os parâmetros do processo são melhor controlados.

Além disso, os autores analisaram também as garrafas contendo 25% de PET-PCR. O material tipo C (material coletado de forma não seletiva e com concentração de acetaldeído de 3,68 mg/kg e benzeno de 0,44 mg/g) foi aquecido a diferentes temperaturas. Como resultados, os autores notaram que as condições de processamento também são responsáveis por alterar o valor de VI do polímero.

4.4 Aspectos ópticos

Além dos desafios citados, um outro desafio de grande importância é o aspecto óptico. Com o processo de reciclagem do PET pós consumo, a degradação e a presença de contaminantes podem afetar a aparência do material final. Principalmente para garrafas, no qual a transparência é um fator determinante, esta mudança pode causar desinteresse.

No estudo realizado por Chacon et al. (2020) ao analisar as mudanças nas propriedades obtidas pela utilização de material reciclado, pode-se verificar o impacto nas propriedades ópticas.

No experimento, a cor de cinco garrafas foram medidas comparando as com uma telha branca. Foram utilizados três parâmetros de cor: L^* (100 = branco; 0 = preto), a^* (positivo = vermelho; negativo = verde; 0 = cinza), e b^* (positivo = amarelo; negativo = azul; 0 = cinza), que possibilita entender a diferença de cor total entre as garrafas de resina reciclada e resina virgem.

Como resultados, os autores puderam perceber que o embaçamento nas garrafas aumenta linearmente com o aumento de material reciclado no PET. Além disso, o tipo de PET-PCR utilizado também tem bastante influência. Na Tabela 10, pode-se notar que para os tipos B e C (provenientes de coletas não seletivas) obtiveram um maior embaçamento do que o material do tipo A (coleta seletiva).

Tabela 10: Resultados da análise de regressão linear feita para algumas das propriedades estudadas X conteúdo PET reciclado

Studied Property		rPET Type A	rPET Type B	rPET Type C	Multiple R ²
All particles	Slope	23 000 ± 3100	61 000 ± 3100	50 000 ± 3100	.99
	Intercept	0	0	0	
Haze	Slope	3.5 ± 0.2	6.0 ± 0.2	5.7 ± 0.2	.99
	Intercept	0.2 ± 0.1	0.6 ± 0.1	0.4 ± 0.1	
UV A350	One slope	0.92 ± 0.06			.99
	One intercept	0.77 ± 0.04			
Colour L*	One slope	-4.3 ± 0.2			1.00
	Intercept	95.3 ± 0.2	95.9 ± 0.2	95.3 ± 0.2	
Colour b*	Slope	0	3.4 ± 0.2	1.7 ± 0.2	.99
	Intercept	2.6 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.9 ± 0.2	
ΔE	One slope		4.9 ± 0.2		.98
	One intercept		0		

Os valores para o aspecto embaçado nas garrafas variam entre 0,7% para a garrafas PET virgem e 6,6% para garrafas feitas com 100% de PET reciclado do tipo B. A cor das garrafas também apresenta variação de acordo com a quantidade de conteúdo reciclado e dependendo do tipo de material coletado utilizado. O fator L da cor da garrafa diminui com o aumento de PET reciclado, porém não são afetadas pelo tipo de material coletado. Neste caso, o valor mínimo obtido foi de 91 para garrafas com pellets 100% reciclados.

Em garrafas com conteúdo reciclado, os valores de b foram mais altos, ou seja, estas implicaram em maior amarelamento. Quanto ao tipo de conteúdo, para o tipo A o valor de b positivo não muda. Já para B e C, estes mostram valores mais altos. Nesse caso, foi utilizado um corante azul no material tipo A, que inibe o amarelamento.

Os fatores de “embaçamento” e amarelamento estão relacionados às partículas de contaminantes encontrados no material. O parâmetro L diminui com o aumento de partículas contaminantes. As diferenças entre os materiais B e C estão relacionados aos diferentes contaminantes presentes no material.

À título de comparação, em um outro estudo realizado pela PTI, organização global especializada em embalagens plásticas, utilizou-se 8 resinas que foram extrudadas várias vezes a fim de ver as mudanças nas cores do produto reciclado. Os resultados podem ser vistos no Gráfico 9. Levando em consideração o parâmetro b positivo, pode-se notar que conforme o processamento do material é realizado, o valor de b aumenta. Isso ocorre devido às condições de moldagem e a quantidade de processos que o material foi sujeito. [31]

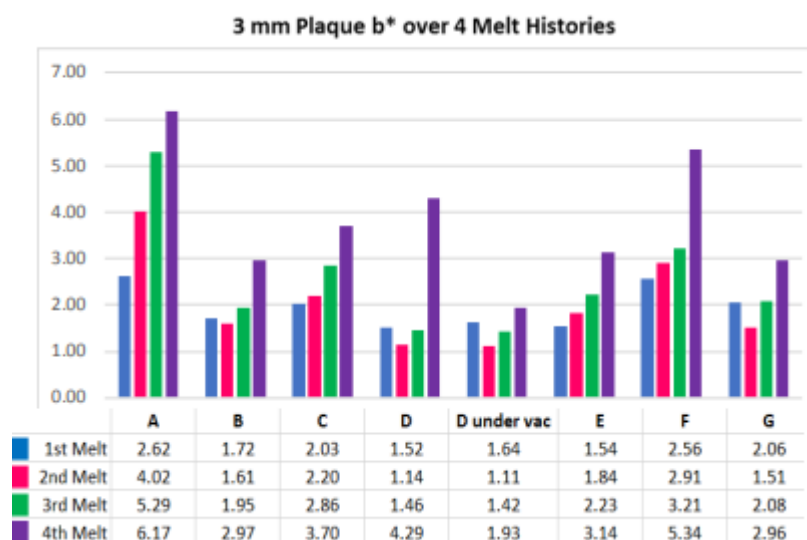


Gráfico 9: Relação da mudança do parâmetro b* em função dos ciclos de reciclagem [31]

4.5 Impacto nas propriedades mecânicas

Os ciclos de reciclagem do PET, podem, entre outros aspectos, influenciar nas propriedades mecânicas do material final. O impacto nas propriedades do PET-PCR pode ser dado pelo reprocessamento que ocasiona na degradação do polímero, pois os ciclos podem levar à diminuição da sua massa molar. Além deste fator, a presença de alguns contaminantes, pode impactar nas propriedades dos plásticos reciclados, especialmente nas suas propriedades mecânicas. [20]

Em um estudo realizado por Fares D Alsewailem , Jamal K. Alrefaie sobre o impacto dos contaminantes nas propriedades mecânicas e processabilidade do PET pós consumo. Foram utilizados resíduos provenientes de garrafas de água e refrigerante para comparação com PET virgem. As garrafas PET transparentes (água) foram separadas das garrafas coloridas (bebidas carbonatadas). Estas foram trituradas com resquícios de materiais como o anel plástico que liga a tampa à garrafa e os rótulos. O processo de limpeza foi realizado para retirar substâncias indesejadas e o material foi reprocessado por injeção. [32]

Foram realizados testes de resistência ao impacto de Izod e resistência à tração das amostras. Como resultado, pode-se notar as diferenças obtidas nos Gráficos 10 e 11, por diferentes métodos de processamento e com a presença de contaminantes. Em comparação ao PET virgem (BC111), o PET reciclado apresenta valores de resistência muito menores. Isso se dá devido ao processamento do plástico que, a temperaturas mais altas, pode sofrer

degradação termomecânica. Além disso, as propriedades mecânicas podem ainda ser diminuídas devido à presença dos contaminantes e da umidade. [20]

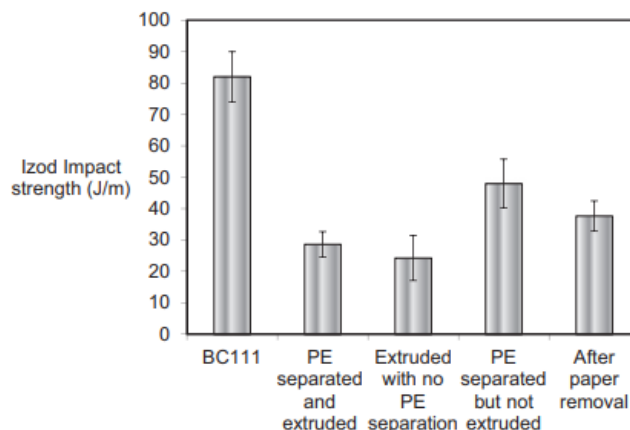


Gráfico 10: Efeito do tipo de processamento e contaminantes na resistência ao impacto Izod [20]

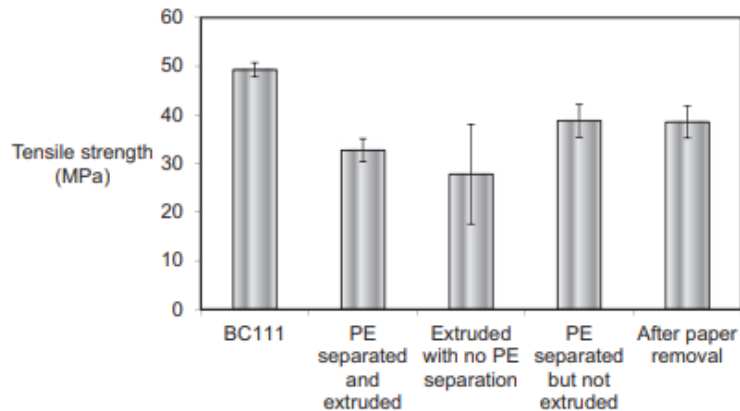


Gráfico 11: Efeito do tipo de processamento e contaminantes na resistência à tração [20]

Pode-se notar uma diferença nos tipos de processamentos adotados, no qual o PET reciclado sem a passagem pela extrusão apresentou melhores resultados de resistência em comparação com aqueles que foram extrudados. Assim como os resultados no qual o PET foi separado do PE. [20]

A influência da presença de papel nas propriedades mecânicas do PET reciclado e suas derivações também foi estudado. É possível analisar os resultados através dos Gráficos 12 e 13.

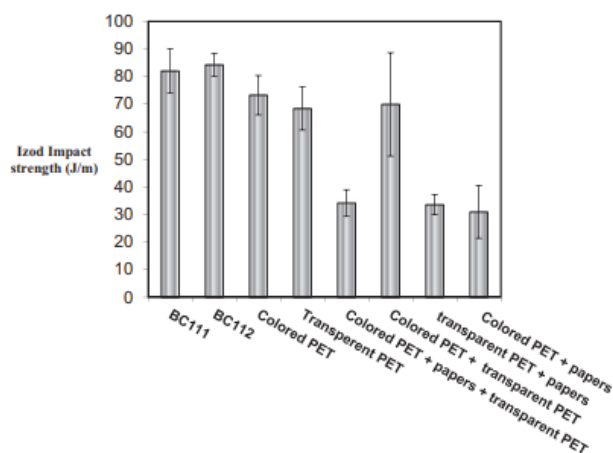


Gráfico 12: Resistência ao impacto de Izod do PET reciclado com várias combinações e contaminantes. [20]

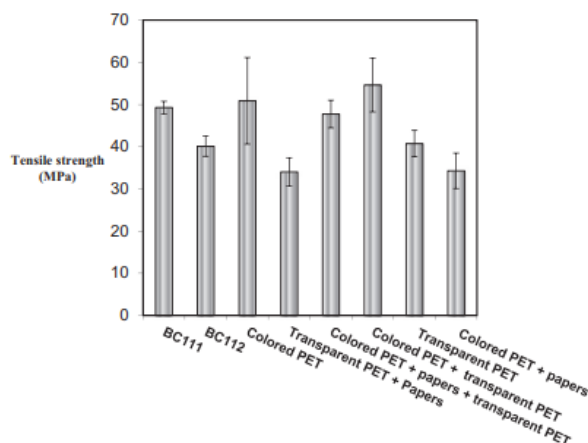


Gráfico 13: Resistência à tração do PET reciclado com várias combinações e contaminantes. [20]

A presença de papel no PET reciclado, tende a reduzir a sua resistência ao impacto Izod, além da sua rigidez, representada pela resistência à tração. Como o teste de impacto de Izod é realizado em maiores velocidades, as cadeias do polímero não tem tempo suficiente para absorver a energia de impacto e com a presença de contaminantes as manchas de concentração de tensão são mais propensas a aumentarem. Tais fatores podem ser relevantes na produção de garrafas PET-PCR. [20]

4.6 Impacto no processamento

Outro desafio que se mostra bastante importante é a processabilidade. A presença de contaminantes pode, ainda, tornar o processamento do PET mais difícil ou impactar negativamente no resultado.

Ainda segundo estudo realizado por Fares D Alsewailem , Jamal K. Alrefaie, substâncias presentes na resina de PET reciclado podem influenciar na processabilidade. Para investigar essa influência, os autores coletaram amostras e as prepararam por moldagem por compressão.

Como resultados, pode-se observar na Figura 15 as diferentes influências de substâncias presentes nas amostras. Amostras com papel apresentaram o pior resultado dentre todas as combinações. No entanto, a presença de plásticos, aparentou não modificar a processabilidade do polímero. Portanto, é de suma importância que seja feita a adequada retirada de substâncias extras do material, para evitar que a sua processabilidade seja impossibilitada e afete as propriedades de novas embalagens alimentícias.

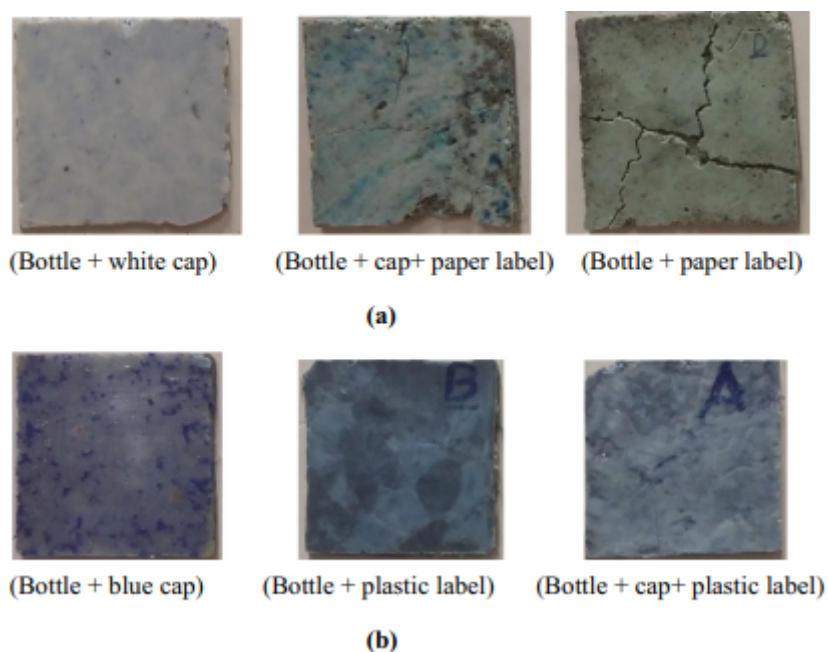


Figura 15: Efeito de contaminantes na processabilidade do PET

5. CONCLUSÕES

A presente revisão bibliográfica buscou estudar os diferentes tipos de desafios que podem ser encontrados no uso de PET-PCR reciclado para grau alimentício. Além disso, este estudo visou também analisar resultados práticos encontrados em pesquisas de diversos autores para comparar a teoria com a realidade.

Com base nas pesquisas foram elencados seis principais desafios: separação e qualidade do material de entrada, contaminação e não conhecimento e eficiência de limpeza, viscosidade intrínseca, aspectos ópticos, impacto nas propriedades mecânicas e impacto no processamento.

De acordo com os estudos práticos analisados, pode-se observar que a presença de contaminantes em sua maioria se apresenta abaixo dos limites estipulados pelos órgãos de saúde dos países como Anvisa, FDA e EFSA. Mesmo nos piores cenários, que foi o caso do estudo de R. Franz a & F. Welle, sobre o processo de descontaminação do polímero, os resultados não foram alarmantes. Dessa forma, diante dos três estudos realizados, os contaminantes não aparentam ser grandes riscos para a saúde dos consumidores quando em contato com alimentos, graças às tecnologias de descontaminação desenvolvidas e as coletas seletivas.

No entanto, a presença de contaminantes se mostraram bastante prejudiciais em outros aspectos como por exemplo na diminuição das propriedades mecânicas e na processabilidade do polímero. Além disso, algumas dessas substâncias podem, ainda, influenciar nos aspectos ópticos tornando o material reciclado com aspecto amarelado e embaçado. Tais características diminuem a empregabilidade do material principalmente no setor alimentício, já que a transparência e a cor são extremamente importantes para esta finalidade.

A viscosidade intrínseca do material também pode ser prejudicada pelos diferentes ciclos de processamento que o PET pós consumo é sujeito. Um dos aspectos mais interessantes neste ponto, é a influência da qualidade do resíduo coletado. Tanto na propriedade de viscosidade intrínseca, quanto em outros desafios discutidos, quanto menor a presença de substâncias contaminantes melhores são os resultados obtidos. Mostrando a importância de se incentivar uma coleta mais seletiva.

Apesar dos desafios apresentados, o avanço da tecnologia e dos estudos têm permitido cada vez mais a reciclagem de um material tão atrativo como o PET para embalagens alimentícias. Se comparados aos primeiros anos em que a embalagem foi permitida para contato com alimentos porém apenas em condições multicamadas, o PET-PCR grau

alimentício obteve grande avanço. Consequentemente, com a ampliação do uso para diferentes setores alimentícios e a criação de uma economia circular, os impactos gerados pelo plástico no meio ambiente tendem a diminuir.

Vale ressaltar que, atualmente, as empresas têm se preocupado cada vez mais com questões ambientais, buscando adaptar suas embalagens e torná-las mais sustentáveis. Um exemplo de caso de sucesso, é o do Guaraná Antártica. Hoje, as garrafas da marca, são feitas 100% de material 100% reciclado, graças a tecnologia e os estudos realizados. Evidenciando que apesar de todos os desafios, é possível utilizar a resina reciclada para fins alimentícios.

6. REFERÊNCIAS

- [1] FANTONI, Roberto Filippini. **Como a poliamida substituiu a seda: uma história da descoberta da poliamida** 66. *Polímeros*, [S.L.], v. 22, n. 1, p. 1-6, 2012. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282012000100003>.
- [2] ANDRÉ, José Reinas S.. Poli (tereftalato de etileno). **Educação e Tecnologia**, Instituto Politécnico da Guarda, v. 3, n. 2, p. 131-133, jul. 1988.
- [3] HAGE JUNIOR, Elias. **Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros**. *Polímeros*, [S.L.], v. 8, n. 2, p. 6-9, jun. 1998. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281998000200003>.
- [4] DAMAYANTI; WU, Ho-Shing. **Strategic Possibility Routes of Recycled PET. Polymers**, [S.L.], v. 13, n. 9, p. 1475, 2 maio 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym13091475>.
- [5] MENDES, Luís Cláudio; MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a Polímeros**. 2. ed. [S.I]: Blucher, 1999. 208 p.
- [6] HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio. **Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005. 350 p.
- [7] BILLMEYER, Fred W. **Textbook of Polymer Science**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 1984. 608 p.
- [8] MANO, Eloisa Biasotto. **Introdução a Polímeros**. 1. ed. [S.I]: Blucher, 1991. 218 p.
- [9] ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia A. S.; PAOLI, Marco-A. de. **Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem**. *Polímeros*, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 121-132, jun. 2009. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282009000200009>.

- [10] **MANUAL TÉCNICO PET. RHODIA PET. Resina PET.** 2009. M&G Polímero Brasil S.A.
- [11] ODIAN, George. **Principles of Polymerization.** 4. ed. [S.I]: Wiley-Interscience, 2004. 832 p.
- [12] PACHECO, Elen B.; HEMAIS, Carlos A.. **Mercado para produtos reciclados à base de PET/HDPE/Ionômero.** Polímeros, [S.L.], v. 9, n. 4, p. 59-64, dez. 1999. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14281999000400010>.
- [13] UEHARA, Gabriel Abreu. **ESTUDO DE BLENDAS POLIMÉRICAS PET/PE APLICADO NA RECICLAGEM DE APARAS DE FILMES MULTICAMADAS.** 2013. 179 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013
- [14] **POLYETHYLENE TEREPHTHALATE (PET) FOR FOOD PACKAGING APPLICATIONS.** [S.I]: Ilsi Europe Report Series, v. 1, 2017. Disponível em: https://mpma.org.my/v4/wp-content/uploads/2020/12/PET-ILSI-Europe-Report-Update-2017_interactif_FIN.pdf. Acesso em: 01 set. 2022.
- [15] **MANUAL DE TERMOFORMAGEM.** Innova. Disponível em: <https://innova.com.br/wp-content/uploads/2019/06/manual-de-termoformagem.pdf>
- [16] Notas de Aula, **Processamento de Termoplásticos** - Prof. Dr. Lidiane Cristina Costa.
- [17] SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurelio de. **A tecnologia da reciclagem de polímeros.** Química Nova, [S.L.], v. 28, n. 1, p. 65-72, fev. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000100014>.
- [18] BENYATHIAR, Patnarin; KUMAR, Pankaj; CARPENTER, Gregory; BRACE, John; MISHRA, Dharmendra K.. **Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: a review.** Polymers, [S.L.], v. 14, n. 12, p. 2366, 11 jun. 2022. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/polym14122366>.

[19] PUDACK, Claudia; STEPANSKI, Manfred; FÄSSLER, Peter. **PET Recycling – Contributions of Crystallization to Sustainability**. *Chemie Ingenieur Technik*, [S.L.], v. 92, n. 4, p. 452-458, 16 jan. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/cite.201900085>.

[20] – ALSEWAILEM, Fares D; ALREFAIE, Jamal K.. **Effect of contaminants and processing regime on the mechanical properties and moldability of postconsumer polyethylene terephthalate bottles**. *Waste Management*, [S.L.], v. 81, p. 88-93, nov. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2018.09.052>.

[21] **ANVISA aprova PET reciclado para fabricar embalagens**. 2008. Disponível em: <https://www.asbran.org.br/noticias/anvisa-aprova-pet-reciclado-para-fabricar-embalagens#:~:text=A%20Ag%C3%A2ncia%20Nacional%20de%20Vigil%C3%A2ncia,material%20reciclado%20em%2017%20pa%C3%ADses..> Acesso em: 03 abr. 2008.

[22] CRUZ, Sandra A.; OLIVEIRA, Éder C.; OLIVEIRA, Fernando C. S. de; GARCIA, Pâmela S.; KANEKO, Manuela L. Q. A.. **Polímeros reciclados para contato com alimentos**. *Polímeros*, [S.L.], v. 21, n. 4, p. 340-345, 14 out. 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282011005000052>.

[23] ANVISA (org.). **Uso de PET reciclado em embalagens e outros materiais destinados ao contato com alimentos**. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/informes-anexos/71de2016/arquivos/397j-son-file-1>. Acesso em: 20 ago. 2022.

[24] PINTER, Elisabeth; WELLE, Frank; MAYRHOFER, Elisa; PECHHACKER, Andreas; MOTLOCH, Lukas; LAHME, Vera; GRANT, Andy; TACKER, Manfred. **Circularity Study on PET Bottle-To-Bottle Recycling**. *Sustainability*, [S.L.], v. 13, n. 13, p. 7370, 1 jul. 2021. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su13137370>.

[25] FRANZ, Roland; WELLE, Frank. **Contamination Levels in Recollected PET Bottles from Non-Food Applications and their Impact on the Safety of Recycled PET for Food Contact**. *Molecules*, [S.L.], v. 25, n. 21, p. 4998, 28 out. 2020. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/molecules25214998>.

[26] - R. Franz & F. Welle (2002) **Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications: challenge test of an inline recycling process**, Food Additives & Contaminants, 19:5, 502-511, DOI: 10.1080/02652030110102845

[27] ALAERTS, Luc; AUGUSTINUS, Michael; VAN ACKER, Karel. **Impact of Bio-Based Plastics on Current Recycling of Plastics**. Sustainability, [S.L.], v. 10, n. 5, p. 1487, 9 maio 2018. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su10051487>

[28] SANTOS, Amélia S. F.; AGNELLI, José Augusto M.; MANRICH, Sati. **Tendências e desafios da reciclagem de embalagens plásticas**. Polímeros, [S.L.], v. 14, n. 5, p. 307-312, dez. 2004. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282004000500006>.

[29] FORMIGONI, Alexandre; CAMPOS, Ivan Pérsio de Arruda. **Reciclagem de PET no Brasil**. 2004. 14 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Materiais, Unesp, [S.I.], 2004.

[30] CHACON, Fresia Alvarado; BROUWER, Marieke T.; VAN VELZEN, Eggo Ulphard Thoden. **Effect of recycled content and rPET quality on the properties of PET bottles, part I: optical and mechanical properties**. Packaging Technology And Science, [S.L.], v. 33, n. 9, p. 347-357, 12 jan. 2020. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.2490>.

[31] VOYLES, Julie. **The Impact of Repeated PET Melt Cycles on Color**. Disponível em: <https://www.plastictechnologies.com/wp-content/uploads/2020/04/Impact-of-Repeat-PET-Melt-Cycles-on-Color-4.pdf>. Acesso em: 01 set. 2022.

[32] PIERCE, D. E; KING, D. B. & SADLER, G. D. “Analysis of Contaminants in recycled Poly(ethylene terephthalate) by thermal Extraction Gas Chromatography - Mass Spectroscopy”, in: Plastics, rubber, and paper recycling, cap. 37, American chemical Society, New York (1995)

[33] HARARA, Júlio. Moldes para Injeção de Termoplásticos: Projetos e Princípios Básicos. São Paulo. Editora Artliber, 2004

[34] Notas de Aula, **Processamento de Termoplásticos** - Prof. Dr. Alessandra de Almeida Lucas