

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ANÁLISE DO PROCESSO DE PÓS CONDENSAÇÃO DA RESINA DE PET PÓS
CONSUMO RECICLADA**

Mariana Ferraro Previtale

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. Dr. André Bernardo

São Carlos - SP

2022

BANCA EXAMINADORA

Trabalho de Graduação apresentado no dia 13 de outubro de 2022 perante a seguinte banca examinadora:

Orientador: André Bernardo, DEQ/UFSCar

Convidado: João Paulo Silva Queiroz, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: Marcelo Perencin de Arruda Ribeiro, DEQ/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elenice e Romilson, que com amor e dedicação me proporcionaram a oportunidade de chegar até aqui. Ao meu irmão, Felipe, pelo incentivo em seguir esta carreira.

Aos meus amigos, da vida e da universidade, que me apoiaram durante todos esses anos, dividindo momentos e experiências comigo, em especial a Fernanda, Mariana, Lucas, Valentina, Letícia, Beatriz, Leonardo, Alexandre, Giovana, Rafael e Cintia.

Ao meu orientador, André Bernardo pela paciência e dedicação a este trabalho.

RESUMO

Assim como os demais plásticos, o PET, polietileno tereftalato, tem como matéria-prima principal o petróleo, recurso natural não-renovável. Por ser proveniente de uma fonte finita, a reciclagem do PET, material utilizado para as mais diversas aplicações, como em frascos de cosméticos, alimentos, produtos farmacêuticos e de limpeza, bem como para a produção de fibras de tecidos ou até mesmo de cerdas de vassouras, torna-se essencial. No Brasil, a importância da reciclagem do PET, sobretudo na forma de embalagens, vem sendo cada vez mais reconhecida pela população. Em 2019, estima-se que cerca de 55% das embalagens de PET descartadas pelos brasileiros foram recicladas, volume equivalente a 311 mil toneladas. Junto do fortalecimento da reciclagem das garrafas PET, há também o fortalecimento das 716 indústrias de reciclagem de PET no Brasil e de seus processos produtivos. O presente estudo apresenta a revisão bibliográfica do processo de recuperação do PET, conhecido como “*bottle-to-bottle*”, que conta com uma fase adicional em relação ao processo de reciclagem tradicional, incluindo além das etapas de separação, lavagem, moagem e extrusão, uma etapa de pós condensação que acontece em reatores batelada. O trabalho apresenta também um estudo de caso de uma dessas empresas, com foco na otimização do processo de pós condensação das resinas de PET PCR (PET Pós Consumo Reciclado), com objetivo de identificar possíveis gargalos, além de sugerir possíveis melhorias para esta etapa do processo produtivo. Através deste estudo de caso foram identificados problemas operacionais em um dos equipamentos envolvidos no processo de pós condensação, o trocador de calor. Com isso, são propostas algumas alterações cujo objetivo principal é melhorar a performance deste equipamento.

Palavras-chave: *PET, polietileno tereftalato, reciclagem de garrafas PET, bottle-to-bottle, pós condensação, PET PCR.*

ABSTRACT

As all other plastics, the PET, polyethylene terephthalate, has petroleum as raw material, a non-renewable natural resource. As it is produced from a finite source, the recycling of the PET, material used to many different applications, like to make bottles for cosmetics, food, pharmaceutical and cleaning products, as well as to produce textile fibers and broom bristles, becomes essential. In Brazil, the importance of PET recycling, especially as bottles, is increasing. In 2019, it was estimated that 55% of PET packages discarded by Brazilian people had been recycled, a volume that corresponds to 311 million tons. Together with the strengthening of PET recycling, it is happening the strengthening of 716 industries of PET recycling in Brazil and of their productive processes. The present study is a bibliographic review of the PET recuperation process, known as “bottle-to-bottle”, that has an additional phase when compared with the traditional recycling process. It includes, in addition to the steps of separation, washing, milling and extrusion, a step of post condensation that happens in a batch reactor. This work also has a study about a real case of a Brazilian industry, with an especial attention to the optimization of the process of post condensation of PET PCR resins (PET post-consumer recycled) that intends to identify bottlenecks, suggest possible changes and improvements to this phase of production process. The study identified some operational problems related with one equipment present in the post condensation process, the heat exchange. So, some alternatives to solve these issues and improve the equipment capacity are proposed to be done.

Keywords: PET, polyethylene terephthalate, PET recycling, bottle-to-bottle, post condensation, PET PCR.

SUMÁRIO

Banca Examinadora.....	i
Agradecimentos.....	ii
Resumo.....	iii
Abstract.....	iv
Lista de Figuras.....	v
Lista de Quadros.....	vii
Nomenclatura.....	viii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVO.....	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
3.1. Processo de produção das resinas de PET Virgem.....	4
3.2. Propriedades do PET.....	6
3.3. Processo de produção das resinas de PET Pós Consumo Recicladas (PET-PCR)...	9
3.4. Propriedades das resinas de PET Pós Consumo Recicladas (PET-PCR).....	14
3.5. Legislação.....	16
4. ESTUDO DE CASO.....	18
4.1. Foco do estudo.....	18
4.2. Processo produtivo.....	19
4.2.1. Pós Condensação.....	19
4.2.1.1. Condições de operação.....	19
4.2.1.2. O processo.....	28
4.3. Metodologia.....	32
4.4. Trocador de Calor.....	36
4.5. Análise qualitativa do trocador de calor.....	39
4.6. Visita técnica.....	43
4.7. Melhorias para o processo.....	44
4.7.1. Tubulação de resfriamento.....	44

4.7.2. Limpeza dos trocadores.....	45
4.7.3. Filtragem da água de torre.....	46
4.7.4. Bombas de maior vazão.....	46
4.7.5. Sistema de controle de vazão.....	47
4.7.6. Substituição dos trocadores de calor atuais.....	48
5. CONCLUSÃO.....	50
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Rotas para a produção de resina de PET Virgem.....	4
Figura 2.	Fluxograma do processo de produção do PET.....	6
Figura 3.	Estrutura molecular do PET.....	6
Figura 4.	Materiais feitos de PVC.....	10
Figura 5.	Presença do PVC no processo de injeção e sopro do PET.....	10
Figura 6.	Linha de lavagem de <i>flakes</i> de PET.....	11
Figura 7.	Representação de uma extrusora de PET.....	13
Figura 8.	Reação de pós condensação em estado sólido do PET.....	14
Figura 9.	Fluxograma das etapas de produção do PET PCR.....	14
Figura 10.	Representação esquemática dos reatores.....	19
Figura 11.	Representação de uma bomba de anel líquido.....	21
Figura 12.	Representação esquemática do sistema reator/ conjunto de vácuo.....	21
Figura 13.	Vacuômetro.....	22
Figura 14.	Exemplos de reatores batelada SSP.....	24
Figura 15.	Sensor termopar.....	24
Figura 16.	Viscosidade intrínseca em função do tempo e em várias temperaturas.....	26
Figura 17.	Viscosímetro para PET	26
Figura 18.	Evolução de IV inicial em função do tempo.....	27
Figura 19.	Volume de controle em estudo.....	29
Figura 20.	Aquecedor de fluido térmico.....	30
Figura 21.	Visualização esquemática do processo com o acionamento da caldeira.....	30
Figura 22.	Visualização esquemática do processo de resfriamento.....	31
Figura 23.	Representação de um trocador de calor casco e tubos.....	32
Figura 24.	ANOVA obtida pela análise DCCR realizada no software STATISTICA.....	34
Figura 25.	Gráfico de Superfície - Tempo de Processo vs Viscosidade Inicial vs Temperatura Inicial da Massa.....	35
Figura 26.	Gráfico do Tempo de Resfriamento do Reator 2.....	36

Figura 27.	Representação esquemática dos trocadores de calor utilizados no processo.....	37
Figura 28.	Representação esquemática das correntes dos trocadores de calor.....	38
Figura 29.	Trocador de calor casco e tubos.....	40
Figura 30.	Chicanas em um trocador de calor casco e tubos.....	42
Figura 31.	Alteração na tubulação de resfriamento do sistema.....	44
Figura 32.	Sistema de limpeza química.....	45
Figura 33.	Sistema de filtragem na torre de resfriamento.....	46
Figura 34.	Trocador de placas.....	48

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.	Propriedades do PET.....	8
Quadro 2.	Propriedades mínimas do PET reciclado.....	16
Quadro 3.	Concentração máxima de contaminantes permitidos para alguns polímeros.....	17
Quadro 4.	Relação entre pressão e zonas de pressão.....	20
Quadro 5.	Viscosidade intrínseca do PET dependendo de sua aplicação.....	25
Quadro 6.	Parâmetros críticos para a pós condensação.....	28
Quadro 7.	Níveis dos fatores de entrada.....	33
Quadro 8.	Planejamento de ensaios.....	34

NOMENCLATURA

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
ASME	<i>“American Society of Mechanical Engineers”</i>
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
FDA	<i>“Food and Drugs Administration”</i>
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
IV	Viscosidade Intrínseca
MBR	<i>“Membrane Bio Reactor”</i>
NIR	<i>“Near Infrared Spectroscopy”</i>
PCR	Pós Consumo Reciclada
PE	Polietileno
PET	Polietileno tereftalato
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinila
SBR	<i>Sequencing Batch Reactor</i>
SSP	<i>Solid State Post Condensation</i>
TEMA	<i>Tubular Exchanger Manufacturers Association</i>

1. INTRODUÇÃO

Descoberto em 1941 pelos químicos ingleses John Rex Whinfield e James Tennant Dickson (BELLIS, 2005), o PET, polietileno tereftalato, é um material termoplástico que, devido a suas principais propriedades, como baixo peso molecular, alta rigidez e dureza, apresenta diversas aplicações.

Atualmente o PET é um dos materiais mais utilizados, ao redor de todo o globo, para a fabricação de embalagens, sobretudo, na forma de garrafas.

No entanto, o processo de injeção e sopro, que permite a utilização do PET para a fabricação de garrafas, é um processo relativamente novo, principalmente quando comparado a processos altamente conhecidos e estudados pelas engenharias, como, por exemplo, o processo de fabricação do açúcar realizado pelas usinas sucroalcooleiras.

O processo de injeção e sopro das resinas de PET para a fabricação de garrafas foi desenvolvido em 1973 pela empresa química norte-americana DuPont e chegou ao Brasil apenas em 1989 (GARCIA, E. E. C., 1997).

Junto da expansão do uso do PET para a fabricação de embalagens, além de seu uso para outros fins, existe também uma grande preocupação com a reciclagem deste produto oriundo do petróleo, fonte finita.

A reciclagem do PET vem sendo cada vez mais valorizada no mundo. No Brasil, a importância da reciclagem deste material também cresce ano após ano. Segundo o 11º Censo da Reciclagem do PET no Brasil, elaborado pela Associação Brasileira da Indústria do PET (Abipet) e realizado com 160 indústrias do ramo, “o índice de reciclagem brasileiro atingiu 55% das embalagens de PET descartadas pela população em 2019. O volume equivale a 311 mil toneladas do produto que geraram um faturamento de mais de R\$ 3,6 bilhões, o correspondente a 33% do faturamento total do setor do PET no Brasil” (ABIPET, 2019).

Entre os diversos fatores relacionados ao aumento do índice de reciclagem de PET no Brasil estão: a educação da população em relação à reciclagem; o desenvolvimento, ampliação e aprimoramento das indústrias de reciclagem mecânica do PET e também, a criação de recicladoras que utilizam o processo de fabricação de PET Pós Consumo Reciclado (PET PCR), processo que leva o nome “*bottle-to-bottle*”.

Criada em 1991, a tecnologia “*bottle-to-bottle*” apresenta uma etapa adicional ao processo tradicional de reciclagem do PET, permitindo que as resinas de PET Pós Consumo

Reciclado produzidas por este modelo possam ser utilizadas para a fabricação de novas embalagens, inclusive, embalagens de grau alimentício.

No processo “*bottle-to-bottle*”, o PET é separado dos demais materiais, lavado, cortado, moído e extrudado. Posteriormente, o material passa por uma etapa adicional, conhecida como pós condensação. Nesta etapa, as resinas de PET são encaminhadas a reatores do tipo batelada. Nestes reatores, segundo a literatura, a resina deve ser submetida a uma temperatura de até no máximo 240°C, valor entre a temperatura de transição vítrea e o ponto de fusão do PET, por um período de tempo superior a 15 horas em atmosfera inerte ou vácuo. O processo que acontece dentro dos reatores, além de garantir o ganho de massa molar da resina, através das reações de pós condensação, garante também, a eliminação de possíveis contaminantes.

Apesar de muito valioso, o processo “*bottle-to-bottle*” é novo e apresenta uma série de peculiaridades. Muitos detalhes envolvem, sobretudo, a pós condensação e por isso, esta etapa é conhecida, dentro das empresas de PET PCR, como o “coração do processo”.

Como será apresentado adiante, o estudo dos equipamentos, além dos balanços de massa e energia envolvidos nesta etapa, são fundamentais para o entendimento do funcionamento do processo de pós condensação das resinas. A análise contínua dos mesmos é fundamental, por sua vez, para a garantia de um processo otimizado e eficiente. A figura do engenheiro químico neste processo é, portanto, crucial.

2. OBJETIVO

Diante da importância da reciclagem do PET e da ampliação do uso do processo “*bottle-to-bottle*”, o presente estudo apresenta uma revisão bibliográfica sobre o processo de produção da resina de PET Virgem e de suas propriedades, a fim de compará-los com o processo de produção da resina de PET PCR (Pós Consumo Reciclada) e suas principais características, aspectos também estudados neste trabalho.

Após a realização da revisão bibliográfica é apresentado um estudo de caso, sobre uma empresa de reciclagem, produtora de resinas de PET PCR, localizada na cidade de São Carlos.

Análises sobre o processo de pós condensação da produção do PET PCR na empresa foram realizadas, com ênfase em uma operação unitária amplamente estudada na engenharia química, o trocador de calor.

As análises permitiram encontrar possíveis otimizações e melhorias que são apresentadas no final deste trabalho e que podem trazer grandes impactos para a empresa em questão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão estudados os processos de produção das resinas de PET Virgem, bem como, o processo de reciclagem deste material para a produção de novas resinas Pós Consumo Recicladas. Serão também estudadas as propriedades de ambos os tipos de resinas e suas influências sobre os processos produtivos e seus parâmetros. A legislação que regulamenta a qualidade do PET será apresentada.

3.1. Processo de produção das resinas de PET Virgem

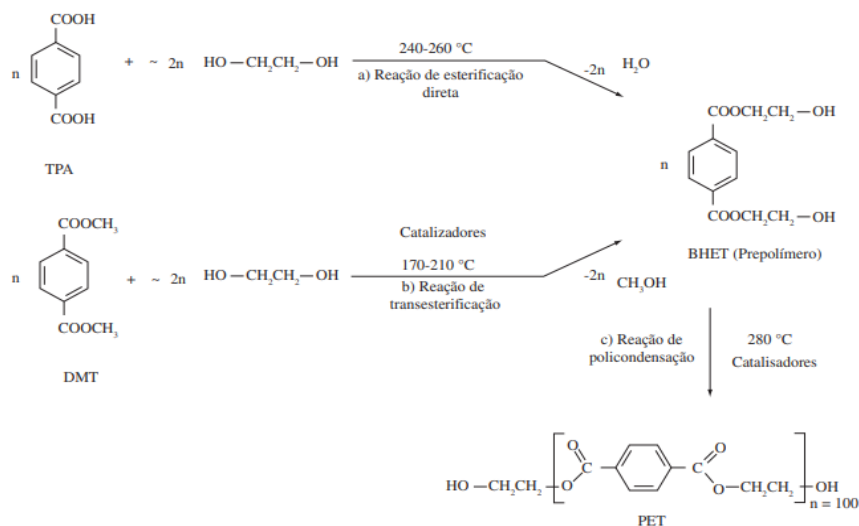
O PET, ou polietileno tereftalato, é um material que se origina da reação entre um ácido dicarboxílico, o ácido tereftálico ($C_8H_6O_4$), e um glicol, o etilenoglicol ($C_2H_6O_2$) (WHINFIELD, R.; DICKSON, J., 1941).

No entanto, até chegar à forma de *pellets*, como é conhecido, a produção do PET passa por uma série de etapas, não devendo ser reduzida a uma “simples” reação de policondensação entre os monômeros que o originam.

Para a formação do PET, em um primeiro momento, os monômeros reagem entre si, em uma reação de pré-polimerização, formando um pré polímero.

Esta etapa pode acontecer através de duas rotas distintas, apresentadas na Figura 1, a seguir, sendo elas a esterificação direta e a transesterificação (MANO, 1999). O processo de esterificação direta é o preferido para a produção industrial do PET (ROMÃO, W., 2009).

Figura 1. Rotas para a produção de resina de PET Virgem



Fonte: Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 19, nº 2, p. 121-132, 2009.

A esterificação direta ocorre quando há a reação do ácido tereftálico com o etileno glicol. Esta reação acontece entre 240 e 260 °C. Por ser uma reação heterogênea e autocatalítica, para que ela aconteça, não é necessária a adição de catalisadores (PARTENHEIMER, W.; GRAZIANO, D. J., 1992).

Já na transesterificação, o ácido tereftálico é substituído pelo éster tereftalato de dimetileno. A reação entre este éster e o etilenoglicol acontece entre 170 e 210 °C (MACDONALD, W. A., 2002).

Como produto da reação de pré-polimerização, tem-se além do pré polímero de PET, a água ou o metanol, dependendo da rota escolhida, e os monômeros excessivos. Todas essas substâncias são removidas da atmosfera reacional através do vácuo, que deve ser aplicado ao processo.

A massa molecular do pré polímero de PET, obtido nesta etapa é, no entanto, bastante baixa e deve ser aumentada através de uma reação de policondensação, conhecida como “*melt phase condensation*”, que acontece em temperaturas acima de 280 °C (KEMKES, J. F., 1970).

Durante o aquecimento que acontece nesse processo, a pressão interna do reator é reduzida para valores abaixo de 130 Pa e, com isso, o grau de polimerização é elevado para 100 (KEMKES, J. F., 1970). O grau de polimerização representa a quantidade média de monômeros existentes em uma molécula, e portanto, o tamanho médio da cadeia polimérica (BECERRA, A. F. C., 2015).

Após esta etapa, são obtidos polímeros com massa molar em torno de 33000 g/mol (KEMKES, J. F., 1970).

O tempo total das etapas de pré polimerização e policondensação varia entre 5 a 10 horas (KEMKES, J. F., 1970).

Depois desta reação, a massa resultante é fundida e extrudada na forma de *pellets* de PET amorfo.

A massa molecular do material amorfo é ainda considerada bastante baixa para a aplicação do PET na forma de embalagens, por exemplo. Por isso, para materiais que necessitam de maiores massas molares (>30000 g/mol), outra reação de condensação adicional pode ser realizada, desta vez em estado sólido.

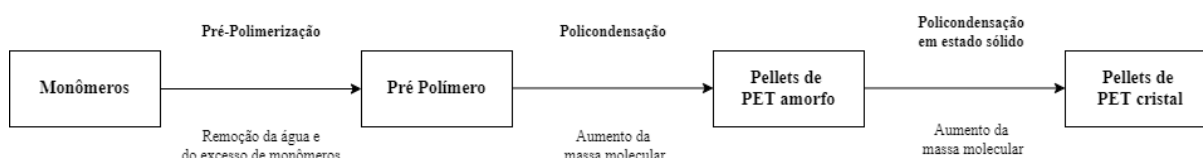
Conhecida como “*solid-state poly-condensation*”, essa reação de policondensação em estado sólido, acontece em temperaturas entre 180 e 230 °C, em atmosfera inerte ou vácuo, sob agitação e dura de 10 a 30 horas. Durante essa reação, que acontece em estado sólido, sem que

haja fusão do PET, há eliminação de produtos voláteis e o aumento da massa molar da resina. Como resultado desta etapa obtêm-se as resinas cristalinas de PET (ROMÃO, W., 2009).

Como catalisadores da transesterificação e da policondensação, normalmente aplicam-se o trióxido de antimônio (Sb_2O_3) ou os produtos da reação do trióxido de antimônio com etilenoglicol (DUH ET AL, 2002).

Na Figura 2, é possível observar uma representação simplificada, através de um diagrama de blocos, do processo de produção do PET Virgem.

Figura 2. Fluxograma do processo de produção do PET Virgem



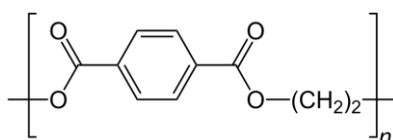
Fonte: Autoria própria, 2022.

3.2. Propriedades do PET

Conhecer as propriedades do PET é fundamental para entender, com mais consistência e fundamentos, os parâmetros de processo que regem a produção tanto das resinas virgens, quanto das resinas PCR - Pós Consumo Recicladas.

O PET é um poliéster saturado, obtido pela reação entre um biálcool e um biácido, que possui apenas ligações simples ao longo de sua cadeia principal (MANO, 1991). Apresenta em sua estrutura anéis benzênicos e grupos ésteres. A estrutura molecular desta substância pode ser visualizada através da Figura 3, a seguir.

Figura 3. Estrutura molecular do PET



Fonte: Wikipedia, 2015.

Os anéis benzênicos presentes em sua estrutura lhe conferem rigidez, resistência a ataques ácidos e básicos, além de estabilidade hidrolítica (PAUL ET AL, 1985; ISOLDI, 2003; ROMÃO, 2009).

O PET também é considerado um material higroscópico, já que, naturalmente, absorve água do seu entorno. Apesar de apresentar-se estável quando em contato com a água - estabilidade hidrolítica - conforme será explicado adiante, sob aquecimento, a presença de água leva o PET à hidrólise. Este fato explica a necessidade da resina precisar passar por secagem sempre antes de ser alimentada em equipamentos de processamento.

A presença de água é tolerada em temperaturas inferiores a 180 °C, temperatura em que a estabilidade hidrolítica ainda é garantida. Em temperaturas acima desta, a reação de hidrólise do PET passa a ser acentuada e, portanto, sua estabilidade hidrolítica é afetada. Em temperaturas superiores a 180 °C as moléculas de água promovem intensos ataques nas ligações éster e formam moléculas de baixa massa molar, como o ácido carboxílico. Esses ácidos posteriormente catalisam novas reações de hidrólise, tornando o processo de degradação circular (WIEBECK; PIVA, 2004).

A umidade presente no PET não deve ser superior a 0,005%. Nas condições em que a hidrólise acontece, a presença de ácidos e bases pode catalisar este processo (SANTOS, A. C., 2008).

A higroscopia e a hidrólise são propriedades que explicam a importância da atmosfera inerte, ou da presença de vácuo, nos reatores onde são produzidas as resinas.

Na ausência de umidade, e se exposto durante muito tempo a altas temperaturas, superiores a 190 °C, o PET, apesar de não sofrer degradação hidrolítica, pode passar por um processo de degradação termomecânica, que provoca o amarelamento da massa. Nesse processo de degradação, o polietileno tereftalato se transforma em um ácido carboxílico e um aldeído (SANTOS, A. C., 2008).

O processo de degradação termomecânica acontece já que as ligações simples C-C presente nas moléculas podem ser desestabilizadas termicamente e atacadas por moléculas de baixa massa molar, como oxigênio e água. Este ataque provoca a cisão da cadeia polimérica (CANEVAROLO JR., 2002).

Estudos afirmam que sob atmosfera inerte, o processo de degradação termomecânica é retardado. Acontece quando o material é exposto a temperaturas ainda mais altas, entre 270 e 370 °C (SAMPERI ET AL., 2004).

O PET é também um material semicristalino. Suas cadeias podem organizar-se como cristais ou se manterem amorfas. As regiões cristalinas formam barreiras que reduzem a permeabilidade de umidade e a difusão de gases.

Essa propriedade explica o porquê do PET ser uma excelente alternativa para o armazenamento de bebidas. A baixa permeabilidade permite que os gases fiquem presos nas garrafas e que as bebidas não percam o efeito desejado.

O PET também apresenta a vantagem de ser um polímero que pode receber pigmentos de diferentes cores e tons. É por isso que, no mercado, são encontradas embalagens PET transparentes, azuladas e verdes.

Outra característica importante do material é sua baixa densidade. Quando comparado com o vidro, o PET é bastante vantajoso para o uso em embalagens por conta desta característica, também. Uma carreta comum pode transportar 60% mais produto se sua carga for feita com garrafas PET no lugar do vidro. A densidade do PET está entre 1,37 g/mL e 1,45 g/mL enquanto a do vidro para embalagem é de 2,5 g/mL.

No Quadro 1, a seguir, é possível identificar algumas outras importantes propriedades do PET.

Quadro 1. Propriedades do PET

Fórmula molecular	$(C_{10}H_8O_4)_n$
Densidade (Amorfo)	1.370 g/L
Densidade (Cristalino)	1.455 g/L
Módulo de Young (E)	2800 - 3100 MPa
Resistência à tração (σ_1)	55 - 75 MPa
Limite elástico	50 - 150%
Temperatura de transição vítrea	75 °C
Temperatura de fusão	260 °C
Condutividade térmica	0.24 W/(m.K)
Coeficiente de dilatação térmica linear (α)	$7 \times 10^{-5} /K$
Calor específico (c)	1.0 kJ/(kg.K)
Absorção de água (ASTM)	0.16
Preço	0,5 - 1,25 €/kg

Fonte: Adaptado, A.K. van der Vegt & L.E. Govaert, Polymeren, van keten tot kustof.

3.3. Processo de produção das resinas de PET Pós Consumo Recicladas (PET-PCR)

Diferentemente do processo de produção das resinas virgens que é um processo exclusivamente químico, o processo de reciclagem que dá origem às resinas de PET PCR, denominado “*bottle-to-bottle*”, conta com etapas mecânicas e químicas.

A produção das resinas de PET Pós Consumo Recicladas inicia-se na coleta das embalagens descartadas. Nesta fase, uma primeira seleção do material já ocorre. O PET é separado dos demais materiais em aterros sanitários, lixões ou unidades municipais de coleta seletiva.

O material identificado como PET é então separado por cor, prensado e enfardado, para ser comercializado como matéria prima para as indústrias de reciclagem.

Ao chegarem nas indústrias, as embalagens passam pela etapa de seleção e moagem.

A seleção irá separar todos os materiais constituídos de polietileno tereftalato (PET) dos demais materiais misturados, como fitilhos, arames, metais, papelões, rótulos, tampas e sujeiras mais brutas.

A etapa de seleção pode ser feita através de diferentes formas: seleção manual, peneiramento estático ou vibratório, seleção por infravermelho próximo (NIR).

A seleção por infravermelho (NIR) é uma tecnologia recente e se baseia no princípio da espectroscopia. Consiste na aplicação de infravermelho próximo (com comprimentos de onda entre 780 e 2500 nm) para avaliar, de forma quanti e qualitativa, os componentes moleculares do material analisado (SOTELO, F. F., 2006). O PET, portanto, é selecionado conforme é feita a absorção de luz pelo material e conforme são analisadas as suas estruturas moleculares.

Depois de selecionadas, as embalagens de PET são moídas, em moinhos de facas rotativas, e transformadas em *flakes* de PET não lavados.

Sabe-se que a qualidade dos *flakes* de PET produzidos após as etapas de seleção e moagem é bastante significativa para a qualidade do produto final. Alguns problemas costumam ser constantemente observados nestas etapas no dia a dia da maioria das recicladoras.

A presença de PVC é um destes problemas. A presença do policloreto de vinila, oriundo de garrafas, lacres de segurança e rótulos, conforme apresentado na Figura 4, compromete a qualidade das resinas a serem fabricadas, criando pontos pretos em suas estruturas, que podem gerar problemas na fabricação de novas embalagens. A presença de pontos pretos, vide Figura 5, prejudica, sobretudo, o processo de injeção e sopro das resinas. Além disso, o PVC também

é precursor do benzeno, uma vez que o benzeno pode ser encontrado como consequência de processos degradativos estimulados pela presença do policloreto de vinila (PADULA, M., 2021). A grande questão é que o benzeno é uma substância que influencia o grau alimentício da resina produzida.

O agravante da presença do PVC é que, mesmo em concentrações muito baixas, na ordem de 400 ppm, ele já pode causar a degradação do PET (SANTOS, A. C., 2008). Como outro grande problema, o PVC é um material difícil de ser separado do PET, não podendo ser separado por decantação já que ambos materiais possuem densidades semelhantes, sendo a densidade do PET entre 1,37 e 1,45 g/mL e a do PVC 1,39 g/mL.

Figura 4. Materiais feitos de PVC



Fonte: BBA Comex, 2022.

A presença de outras substâncias indesejáveis, além do PVC, pode prejudicar a formação das resinas e gerar a contaminação das mesmas – fato que compromete o grau alimentício das resinas produzidas ao final do processo produtivo. O ideal é que a contaminação por essas substâncias seja sempre a menor possível.

Figura 5. Presença do PVC no processo de injeção e sopro do PET



Fonte: Tudo sobre plásticos, 2022.

A presença de *flakes* de cores diferentes daquela que é o foco da produção pode gerar alterações visíveis nas resinas e nas futuras embalagens a serem processadas pelos clientes. Este é também um ponto crítico do processo.

Após a moagem, os *flakes* passam por um processo de lavagem. É nesse setor que todas as sujeiras finas, como pós, areias e principalmente a cola, que segura pequenas partes de rótulos nos *flakes*, são retiradas.

Em linha, os *flakes* passam por tanques em série, como aqueles apresentados na Figura 6, onde serão lavados e, por densidade, separados das demais substâncias indesejadas para o processo.

Nos tanques é feita a adição de químicos, como a soda cáustica em concentrações de 2-3% em massa, para a limpeza (DOS SANTOS, 2008; WELLE, 2011).

Os tanques de lavagem são máquinas que possuem pás rotativas presas ao eixo central. As pás giram na velocidade de cerca de 1200 rotações por minuto. As rotações promovem atrito e movimentação dos *flakes* e, portanto, aceleram o processo natural de decantação. (SANTOS, A. C., 2008; WELLE, 2011).

Figura 6. Linha de lavagem de *flakes* de PET



Fonte: Direct Industry, 2022.

Um tanque de decantação, abastecido com água, recebe o material. Os *flakes* de PET, por densidade, afundam no tanque e separam-se dos demais materiais, como o PE e o PP (materiais que compõem, por exemplo, as tampas das garrafas PET). O PE, o PP e outras impurezas, que flutuam na superfície da água, são continuamente removidos do processo através de um fluxo que transborda por um dreno, localizado na parte superior do tanque. O material que sofre decantação é, então, enviado para outro tanque, em série com o anterior. A

utilização de uma linha para lavagem dos *flakes*, com vários tanques conectados em série, torna o processo de lavagem mais eficiente (SANTOS, A.C., 2008; WELLE, 2011).

Em seguida, os *flakes* de PET lavados são encaminhados para a secagem. A secagem dos *flakes* lavados pode ser realizada de diferentes maneiras: por centrifugação ou por radiação infravermelha. O processo de secagem utilizado convencionalmente é a secagem convectiva por ar seco. No entanto, a secagem feita através de radiação infravermelha é bastante eficiente e diminui o tempo de secagem em até 1/3 do tempo utilizado por outros métodos (FABIANO, T. A., 2017).

Esse tipo de secagem, por radiação infravermelha, é baseado no aquecimento dos *flakes* que acontece devido à absorção da radiação pelas moléculas de PET. A radiação, portanto, permite que o PET atinja temperaturas suficientes para a secagem e desumidificação. Esse mesmo fenômeno também permite a vaporização da água, seja ela pura ou absorvida na estrutura polimérica do PET. O aquecimento que ocorre através da radiação infravermelha ocorre de dentro para fora da estrutura molecular (FABIANO, T. A., 2017).

A secagem tem alta importância no processo de produção das resinas porque o PET é, conforme visto na descrição de suas propriedades, um material altamente higroscópico e a presença de água em sua estrutura pode gerar o amarelamento do material, além de comprometer as propriedades físicas e mecânicas das resinas.

Após a secagem, uma extrusora, equipamento apresentado na Figura 7, é alimentada com o material moído, lavado e seco. Na extrusora o material é aquecido perto de seu ponto de fusão. O aquecimento ocorre através do uso de resistências elétricas. Após o aquecimento, o material quente é comprimido e, então, plastificado.

No final deste processo, o material é forçado contra telas de aço inoxidável que seguram as impurezas, como metais e borrachas, que podem ter chegado até ali. Em seguida, passa por uma matriz, através da qual adquire sua forma final (*pellets*).

A extrusão tem uma grande importância no processo de pós condensação, etapa subsequente a ela: a eficiência da pós condensação sofre forte influência da qualidade da extrusão. Se o material não estiver bem seco, a resina formada na extrusora terá baixa viscosidade, indício de uma baixa massa molecular, e o tempo do processo de pós condensação sofrerá as consequências.

Figura 7. Representação de um extrusora de PET



Fonte: Tecnova S.r.l., 2022.

Depois da etapa de extrusão, os *pellets* passam por uma etapa de pós condensação em estado sólido. Este processo é fundamental para o ganho de massa molecular e, conseqüentemente, de viscosidade do PET, para a retirada de umidade do material e para o processo de descontaminação das resinas, garantindo a utilização das mesmas para a fabricação de embalagens de grau alimentício.

O processo de pós condensação em estado sólido pode acontecer em reatores do tipo batelada ou contínuos que devem operar à vácuo ou sob atmosfera inerte. Os parâmetros de processo, em ambos os equipamentos, são bastante similares (POLYMERS, 2021).

O tempo de residência das resinas dentro dos reatores varia de acordo com a viscosidade final desejada para o material e, também, de acordo com a temperatura que é fornecida para a massa.

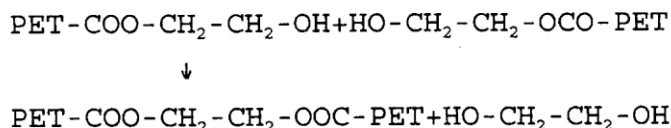
A viscosidade é uma propriedade essencial de ser controlada neste processo, já que permite a mensuração do ganho de massa molecular que acontece durante a reação de pós condensação em estado sólido.

A temperatura de aquecimento nos reatores deve estar entre o ponto de transição vítrea e o ponto de fusão do PET, de forma a permitir que a reação em estado sólido ocorra sem o derretimento dos *pellets*, atingindo seus objetivos finais: aumento da massa molecular das resinas e eliminação de voláteis.

Quanto maior for a viscosidade final esperada e menor a temperatura de aquecimento, mais tempo o material deve permanecer dentro do reator. Em geral, o tempo de residência varia de 6 a 20 horas. Neste processo, a massa deve ser aquecida entre 200 e 240 °C (ELAMRI, A.; ZDIRI, K.; HARZALLAH, O.; LALLAM, A., 2017).

Dentro dos reatores, a massa de resinas ganha calor e, assim, as cadeias poliméricas se agitam e reagem, umas com as outras, aumentando ainda mais seus tamanhos. É através dessas reações de pós condensação, como a apresentada na Figura 8, que as resinas ganham viscosidade e atingem a massa molecular esperada.

Figura 8. Reação de pós condensação em estado sólido do PET



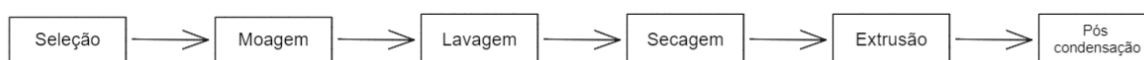
Fonte: Hussain Ali Kashif Al Ghatta, Dario Giordano, 1996.

O controle da temperatura no processo de pós condensação em estado sólido é um dos pontos críticos do processo. Como visto, o PET é um material que quando exposto durante muito tempo a altas temperaturas passa por um processo de degradação termomecânica.

O controle dos níveis de vácuo, feito por meio da mensuração da pressão interna nos reatores, ou da atmosfera inerte, é também um ponto crítico. Esse controle é de extrema importância para evitar a degradação do material e, também, para a eliminação de substâncias indesejáveis.

Na Figura 9, é possível visualizar, através de um diagrama de blocos, todas as etapas descritas e envolvidas no processo de produção do PET PCR.

Figura 9. Fluxograma das etapas de produção do PET PCR



Fonte: Autoria própria, 2022.

3.4. Propriedades das resinas de PET Pós Consumo Recicladas (PET-PCR)

O PET é um material que pode ser reciclado até quatro vezes sem que perca suas propriedades. Porém, para que as propriedades não sejam perdidas, o processo de produção da resina PCR deve acontecer dentro dos padrões estabelecidos. Quaisquer alterações nos pontos críticos do processo podem afetar a qualidade da resina produzida.

De forma geral, a reciclagem do PET não afeta significativamente suas propriedades mecânicas e nem a performance que as resinas terão nos processos de injeção e sopro, subsequentes ao processo de reciclagem.

O reprocessamento do PET, porém, é um processo degradativo (ELAMRI, A.; ZDIRI, K.; HARZALLAH, O.; LALLAM, A., 2017). Por essa razão, o amarelamento das resinas pode ser visualmente observado. A alteração na coloração das resinas é uma questão sensível para o mercado e, em muitos casos, afeta a venda do material.

Além do controle dos parâmetros de processo, conforme já tratado, a presença de materiais e substâncias indesejáveis, misturadas à resina, pode afetar sua qualidade quando comparada à resina virgem. O PVC, o hidróxido de sódio e os detergentes alcalinos utilizados na etapa de lavagem, bem como as colas ésteres ou ácidas que ficam presas aos *flakes* mesmo após a lavagem do material e que podem atuar como catalisadores do processo de degradação termo-oxidativa e, conseqüentemente, afetar o processamento das resinas PCR, são exemplos dessas substâncias (ROMÃO, W., 2009).

Durante a reciclagem do PET reações secundárias também podem acontecer afetando a qualidade da resina produzida. Este efeito indesejado sob a qualidade do produto final acontece pelo fato dessas reações formarem alguns produtos indesejáveis, como acetaldeído e oligômeros, produtos que possuem potencial de contaminação alimentar, ou o dietileno glicol que é precursor da variação de cor no PET.

Sendo assim, o controle de qualidade dos lotes produzidos é fundamental no processo de fabricação das resinas de PET PCR. Através de um controle de qualidade assertivo, capaz de mensurar níveis de PVC, acetaldeídos, dietileno glicol e outras substâncias no material produzido é possível garantir a efetividade do processo produtivo, prevendo possíveis manutenções. Através deste processo é possível garantir também a reciclagem e a reutilização do PET para a fabricação de novos produtos.

Na atualidade, no entanto, diversos pesquisadores relatam que, para se obter uma reciclagem bem sucedida, os *pellets* de PET devem atender a requisitos mínimos (PAWLAK, A.; PLUTA, M.; MORAWIEC, J.; GALESKI, A.; PRACELLA, M., 2000). Esses requisitos estão listados no Quadro 2, a seguir.

Quadro 2. Propriedades mínimas do PET reciclado

Propriedade	Valor
Viscosidade Intrínseca	> 0,7 dl/g
Temperatura de fusão	> 240 °C
Concentração de água	< 0,02 wt.%
Concentração de corantes	< 10 ppm
Índice de amarelamento	< 20
Concentração de metais	< 3 ppm
Concentração de PVC	< 50 ppm
Concentração de poliolefina	< 10 ppm

Fonte: Adaptado. Adel Elamri, Khmais Zdiri, Omar Harzallah et al, 2017.

3.5. Legislação

Apesar de descoberto em 1973, o processo de injeção e sopro, que permite o uso do PET para a fabricação de embalagens, chegou ao Brasil apenas em 1989. Quatro anos depois, o material passou a ser utilizado na fabricação de embalagens de grau alimentício, com uso intenso na produção de garrafas.

Com a ampliação do uso do PET para a fabricação de embalagens, no Brasil e no mundo, legislações e órgãos capazes de garantir a segurança alimentar e a efetividade do uso do PET na forma de embalagens foram criados.

No Brasil, por ser competência da ANVISA a regulamentação, o controle e a fiscalização dos produtos e serviços que envolvam risco à saúde pública, o órgão se tornou, também, responsável pela fiscalização das embalagens PET de grau alimentício e pela fiscalização das instalações físicas e tecnologias envolvidas no processo de produção das embalagens.

Além de conter alimentos e bebidas, as embalagens são fundamentais para garantir a proteção contra agentes externos, contaminações e adulterações, garantindo a qualidade do produto final que será entregue ao cliente.

Em relação à resina reciclada, sua utilização na fabricação de embalagens de grau alimentício, só foi possível, no Brasil, em 2008, dezessete anos após a descoberta do processo “*bottle-to-bottle*”. Em 1998, uma primeira portaria da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde já permitia o uso das resinas PCR em acondicionamento de bebidas carbonatadas não alcoólicas. Mas só dez anos depois é que seu uso foi ampliado.

O regulamento publicado em 2008 estabeleceu critérios que garantem o controle de processo, o controle de qualidade e o monitoramento analítico da integridade do alimento em contato com PET PCR.

Apesar da regulamentação nacional ser relativamente nova, a agência norte-americana *Food and Drug Administration* (FDA), desde 1992, já estuda, analisa e regulamenta as quantidades máximas de contaminantes permitidas na resina reciclada. Por ser um órgão de excelência, o FDA é procurado pelas recicladoras para a emissão da “Carta de Não Objeção”, a qual permite a comercialização e o uso das resinas de PET PCR em contato direto com alimentos em diversos países.

No Quadro 3, é possível visualizar alguns dos critérios levados em consideração pelo FDA, na avaliação das resinas.

Quadro 3. Concentração máxima de contaminantes permitidos para alguns polímeros

Recycled Polymer	Density, g/cm³	Maximum Residue
PET	1.4	220 µg/kg
Polystyrene	1.05	300 µg/kg
PVC	1.58	200 µg/kg
Polyolefins	0.965	320 µg/k

Fonte: FDA, 2021 [disponível em: <https://www.fda.gov/media/150792/download>].

4. ESTUDO DE CASO

O processo de reciclagem do PET para a produção de novas resinas envolve conceitos, estudos e conhecimentos intrínsecos às propriedades e à engenharia dos materiais. Por conta disso, a presença de um engenheiro de materiais nas indústrias de reciclagem é fundamental para o seu funcionamento.

Porém, a presença do engenheiro de materiais nessas indústrias não elimina a necessidade e a importância da presença de engenheiros químicos. Em muitos casos, parte dessas indústrias sofre com a perda da capacidade produtiva devido a problemas de dimensionamento em equipamentos (sub ou super dimensionamento) e outras falhas no processo que poderiam ser identificadas com mais facilidade por engenheiros químicos, que possuem uma visão macro e um melhor entendimento sobre os equipamentos que operam nas fábricas (reatores, trocadores de calor, aquecedores de fluidos térmicos).

Este estudo de caso, portanto, pretende ressaltar a importância do engenheiro químico dentro das indústrias de reciclagem, através, principalmente, da identificação de problemas de dimensionamento de equipamentos envolvidos na operação de pós condensação das resinas de PET.

4.1. Foco do estudo

Situada em São Carlos, a empresa foco deste estudo atua desde 2005 no setor de reciclagem. É reconhecida pela ANVISA como a primeira empresa brasileira a possuir tecnologia própria de reciclagem de garrafas PET e a pioneira do país na obtenção da Carta de Não Objeção, do FDA.

Com cerca de 100 funcionários, a empresa recicla 26000 toneladas de garrafas PET por ano e produz aproximadamente 2500 toneladas mensais de resina de PET PCR de grau alimentício, incolor e verde, com diferentes viscosidades.

Além da produção de resinas de PET, a empresa também investe na produção de fibras a partir dos *flakes* de PET.

Atualmente, na supervisão da produção das resinas de PET PCR atuam, com exclusividade, dois engenheiros de materiais.

4.2. Processo produtivo

O processo de produção da empresa em estudo conta com as etapas mecânicas e químicas de seleção, moagem, lavagem, secagem, extrusão e pós condensação.

O processo de pós condensação é considerado o coração da produção das resinas de PET PCR na empresa. É nesta etapa que é possível controlar a viscosidade final desejada para o produto e, também, garantir o grau alimentício da resina produzida. Por essa razão, a etapa de pós condensação será utilizada como fonte de estudo.

Apesar da bibliografia apresentar os parâmetros de processo de cada uma das etapas, incluindo a etapa de pós condensação, algumas particularidades são observadas no processo da empresa em estudo.

4.2.1. Pós Condensação

O setor de pós condensação conta com seis reatores do tipo batelada que operam em estado sólido. Esses reatores, conforme esquematizado na Figura a seguir, possuem capacidades diferentes: dois deles apresentam capacidade operacional de 14 toneladas, três apresentam capacidade de 10 toneladas e o restante, de 8 toneladas.

Figura 10. Representação esquemática dos reatores



Fonte: Autoria própria, 2022.

Mesmo apresentando capacidades de processamento distintas, os reatores apresentam, de forma geral, as mesmas estruturas e as mesmas condições de processo.

4.2.1.1. Condições de operação

A primeira condição crucial para o processo de pós condensação é a operação à vácuo.

Um determinado volume pode ser considerado vácuo quando a densidade de partículas existente em seu interior for inferior à quantidade de partículas que se encontra na atmosfera

sob pressões e temperaturas normais (MOUTINHO, A. M. C; SILVA, M. E. S. F.; CUNHA, M. A. C. M. I, 1980).

O vácuo pode ser, portanto, mensurado através da pressão do interior de um determinado volume. Por definição, existem diferentes graus de vácuo, ou zonas de pressão. Essas zonas de pressão são apresentadas no Quadro 4, a seguir.

Quadro 4. Relação entre pressão e zonas de pressão

Pressão (mbar)	Zonas de pressão
10^3	Pressão atmosférica
10^2-1	Vácuo
$10^{-1} - 10^{-3}$	Vácuo primário
$10^{-4} - 10^{-6}$	Alto vácuo
$10^{-7} - 10^{-9}$	Vácuo muito alto
$10^{-10} - 10^{-15}$	Ultra-alto vácuo

Fonte: Adaptado, Tecnologia de Vácuo, 1980.

Para que o vácuo seja gerado em um sistema fechado, é necessária, portanto, a remoção das moléculas de gás deste sistema. Para isso, são utilizadas unidades de vácuo que, de forma geral, apresentam como componentes câmaras, bombas de vácuo e tubulações.

Na empresa em estudo, a pressão de operação dos reatores deve estar por volta de 2,0 mbar, isto é, na zona de pressão de vácuo. No processo, o vácuo é gerado dentro dos reatores através de bombas de anel líquido, como a apresentada na Figura 11.

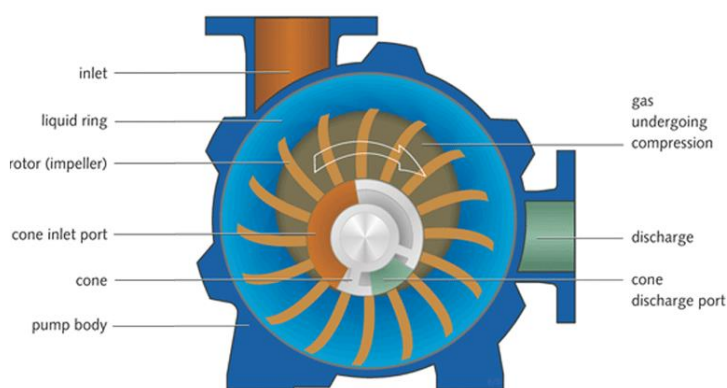
Este tipo de bomba é formado por dois componentes mecânicos: um estator e um rotor com inúmeras pás. O rotor é posicionado, neste equipamento, de forma excêntrica em relação ao estator. O rotor apresenta, em sua estrutura, janelas de carregamento e de descarregamento, por onde entram e saem os gases, respectivamente. Além dos componentes apresentados, a bomba de anel líquido conta com a presença de um líquido de vedação, ou selagem, em seu interior. Apresenta também uma conexão de carregamento e outra de descarregamento (GARDNER DENVER NASH, 1962).

Na partida da bomba, o rotor gira, movendo o líquido de vedação ao seu entorno. Em função de forças centrípetas, o líquido se afasta do centro do rotor, formando um vazio entre o chamado anel líquido, formado pelo líquido de vedação, e o componente mecânico.

Em função do deslocamento do rotor do centro, durante o movimento do anel líquido dentro da bomba, algumas pás ficam totalmente imersas no anel, enquanto outras ficam para fora dele.

O movimento do rotor e do anel líquido arrasta as moléculas de gás para o interior do sistema, através da janela de carregamento. Essas moléculas ficam contidas nos espaços entre as pás do rotor. À medida que as pás entram no anel líquido, as moléculas de gás são comprimidas e, então, enviadas para a janela de descarregamento do sistema.

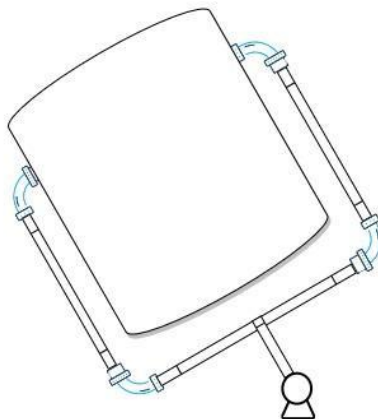
Figura 11. Representação de uma bomba de anel líquido



Fonte: GARDNER DENVER NASH, 2022.

As bombas são conectadas aos reatores através de tubulações, vide Figura 12. As tubulações, então, são aparafusadas tanto à conexão de carregamento da bomba, quanto às estruturas de saída de gases presentes em cada um dos reatores.

Figura 12. Representação esquemática do sistema reator/ conjunto de vácuo



Fonte: Autoria própria, 2022.

A limpeza das bombas é fundamental para o bom funcionamento do processo de pós condensação das resinas de PET reciclado. A limpeza deve ocorrer, pois, durante o processo de sucção das moléculas para a geração de vácuo no reator, muitas substâncias indesejáveis, presentes na atmosfera do equipamento, são encaminhadas para o interior do sistema de vácuo. Estas substâncias podem afetar o funcionamento da bomba e, conseqüentemente, o processo de pós condensação como um todo.

Entre as substâncias indesejáveis estão impurezas como sujeiras e microrganismos presentes no ar, que afetam o grau alimentício da resina a ser produzida. As próprias resinas, quando irregulares, isto é, quando apresentam diâmetros inferiores aos previstos, passam a ser consideradas indesejáveis. Devido ao tamanho, elas podem passar pela rede que separa o reator das tubulações de vácuo, causando entupimentos e problemas de desempenho da bomba e do processo.

Além das substâncias citadas, estudos apontam que durante o reprocessamento do PET, a formação indesejável de oligômeros cíclicos e lineares pode ocorrer (SCHEIRS, J., 1998). Os oligômeros são considerados indesejáveis pois catalisam o processo de degradação do PET. Ademais, muitos dos oligômeros apresentam aspecto viscoso, o que torna a limpeza do sistema de vácuo ainda mais fundamental.

Para o controle deste parâmetro de grande importância para o processo, dispositivos de controle de pressão, chamados vacuômetros, são acoplados à bomba de vácuo, na empresa em estudo. Um exemplo de vacuômetro pode ser visualizado na Figura 13.

Figura 13. Vacuômetro



Fonte: EOS, 2022.

Durante a medição da pressão, alguns indicativos podem significar problemas de operação. Pressões muito elevadas podem indicar problemas na atuação da bomba, como

problemas no volume de líquido de vedação, ou, até mesmo, trincas nas tubulações ou paredes dos reatores. Pressões muito baixas, podem indicar entupimento dos sistema de vácuo.

Outra condição de operação crítica é a temperatura de aquecimento. Conforme visto anteriormente, durante a pós condensação em estado sólido, para que as resinas de PET aumentem sua viscosidade intrínseca e, conseqüentemente, seu peso molecular, é necessário aquecê-las. A temperatura de aquecimento deve estar na faixa entre a temperatura de transição vítrea (75 °C) e a temperatura de fusão (240 °C) do PET (ELAMRI, A.; ZDIRI, K.; HARZALLAH, O.; LALLAM, A., 2017). Na empresa em estudo, o *set point* de aquecimento determinado foi de 235 °C.

A temperatura de aquecimento é considerada uma condição crítica deste processo pois, quando não controlada, pode desencadear uma série de problemas para o processo e para os equipamentos envolvidos nele, além de influenciar a qualidade do produto final desejado, conforme já visto anteriormente neste estudo.

Sob temperaturas muito elevadas, a degradação térmica e hidrolítica do PET é acentuada. A degradação, além de afetar a aparência física do material, influencia diretamente o ganho de viscosidade do mesmo. Com a degradação térmica há a formação de PET de baixa massa molecular, com aumento significativo de grupos terminais carboxila e hidroxila.

Sob temperaturas superiores à temperatura de fusão, o PET perde suas propriedades mecânicas. Além disso, o PET fundido acarreta uma série de problemas operacionais. Quando fundido, o material precisa ser novamente resfriado para ser, então, retirado do reator. A grande questão é que, durante o resfriamento, o PET fica aderido à parede do equipamento.

Sob temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, as moléculas da fase amorfa não possuem mobilidade e, portanto, a reação de pós condensação não ocorre (ANGELL, C. A., 1972).

Na empresa em estudo, o aquecimento da massa acontece através do fornecimento de energia por meio de um fluido térmico que passa no interior da camisa dos reatores.

Segundo a literatura, existem três tipos de reatores mais utilizados para o processo de SSP - *Solid State Post Condensation*, ou condensação em estado sólido. São eles: reator de leito fluidizado; reator convencional “SBR” - *Sequencing Batch Reactor*; e o reator com transporte de massa sem agitação forçada “MBR” - *Membrane Bio Reactor* (MALLOW ET AL, 2020).

Os reatores de leito fluidizado e “MBR” - *Membrane Bio Reactor* são os mais utilizados, já que demandam menos energia durante a reação de pós condensação (ANDRADE, M. A. A., 2013). Porém, na empresa em estudo são utilizados reatores do tipo batelada convencional,

como os apresentados na Figura 14. Os reatores em questão são agitados através de uma rotação promovida no eixo dos mesmos.

Figura 14. Exemplos de reatores batelada SSP



Fonte: CUMAPOL; ANCOS, 2022.

Para mensurar e controlar a temperatura de aquecimento do material no interior dos reatores, são utilizados sensores termopar, que podem ser visualizados na Figura 15. Todas as respostas de temperatura obtidas através do termopar são enviadas a um supervisor. O supervisor permite a visualização da temperatura da massa em todo o processo, em tempo real.

Figura 15. Sensor termopar



Fonte: ALUTAL, 2022.

Ainda relacionado com a temperatura de aquecimento, outro parâmetro crítico para esta etapa do processo é a viscosidade intrínseca das resinas.

A viscosidade intrínseca, representada por IV , é a propriedade dos polímeros que define a qualidade e a resistência do material. Ela é medida em unidades dL/g . A medição da viscosidade intrínseca é uma forma indireta de se mensurar a massa molar dos polímeros e, por

isso, ela se torna um parâmetro crítico para o processo. Através da mensuração da viscosidade é possível identificar se a reação de pós condensação está acontecendo e cumprindo seu principal objetivo: fazer com que o material aumente sua massa molar (LUCAS ET AL, 2001).

A viscosidade também é um parâmetro importante pois, pelo fato de definir a qualidade e a resistência do PET, ela está diretamente relacionada com as suas aplicações. Para cada aplicação do PET é exigida uma determinada viscosidade intrínseca. Para a fabricação de embalagens voltadas para o armazenamento de líquidos, a viscosidade intrínseca desejada deve estar entre 0,73 a 0,78 dL/g. Já para a fabricação de embalagens para líquidos carbonatados, a propriedade deve variar entre 0,80 e 0,85 dL/g (ANDRADE, M. A. A., 2003). No Quadro 5, é possível visualizar algumas aplicações para diferentes viscosidades do PET.

Quadro 5. Viscosidade intrínseca do PET dependendo de sua aplicação

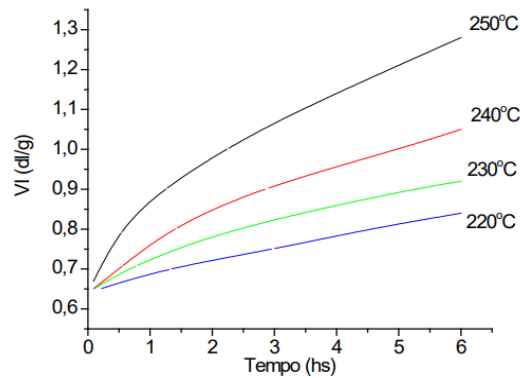
	PET	IV (dL/g)
Fibers	Textiles	0,40 - 0,70
	Techniques	0,72 - 0,98
	Bi-oriented	0,60 - 0,70
	Thermoforming	0,70 - 1,00
Bottles	For water	0,70 - 0,78
	For soft drinks	0,78 - 0,85

Fonte: Marechal, E., Geil, P.H., Gupta, V.B, Bashir, Z., 2002.

O aumento da viscosidade está diretamente relacionado com a temperatura de operação, como mostra a Figura 16. O estudo de onde esta Figura foi retirada apresenta as curvas de ganho de viscosidade para amostra de PET PCR em função de temperatura de pós condensação e tempo de processo, quando submetidas ao processo SSP (JABARIN, S. A.; LOFGREN, E. A., 1986).

A viscosidade intrínseca é mensurada através de testes realizados em equipamentos denominados viscosímetros. Hoje em dia, já existem viscosímetros digitais exclusivos para PET. Esses equipamentos não requerem o uso de solventes e são relativamente simples de serem manuseados.

Figura 16. Viscosidade intrínseca em função do tempo e em várias temperaturas



Fonte: Jabarin e Lofgren, 1986.

Os viscosímetros para PET, como o exemplificado através da Figura 17, fundem e extrudam o PET assim que o material é introduzido no equipamento, em um compartimento aquecido, denominado “barril”. Uma “barra”, ou “pistão”, é utilizada para pressionar o material adicionado ao barril, facilitando o processo de extrusão que acontece no equipamento. O viscosímetro mensura, portanto, a taxa de extrusão do PET (AMETEK, PET Plus User Manual, 2014).

Figura 17. Viscosímetro para PET



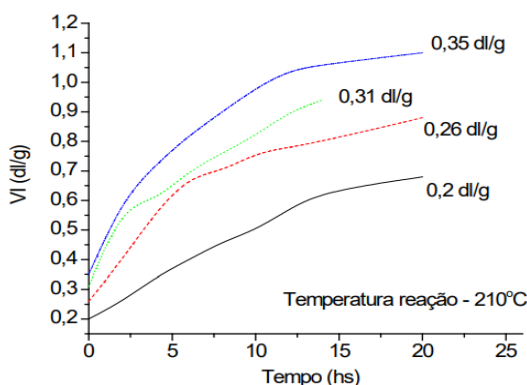
Fonte: ATRYA PLAST, S.A. de C.V., 2020.

Na empresa em estudo, amostras de resina são retiradas dos reatores algumas vezes durante o decorrer do processo de pós condensação para que sua viscosidade intrínseca seja medida em um viscosímetro digital, como o apresentado anteriormente. A mensuração da viscosidade intrínseca dessas amostras é de suma importância. Através dessa mensuração os operadores saberão a hora de iniciar o resfriamento dos reatores de forma que a resina pare de ganhar viscosidade e, conseqüentemente, massa molar, atingindo os valores desejados de viscosidade final. Os valores finais das viscosidades são, na maioria dos casos, exigidos pelos

clientes dependendo do destino a ser dado para o lote da resina reciclada que está sendo produzida.

Ainda sobre viscosidade intrínseca, pode-se assumir esta variável como uma variável crítica do processo já que os valores iniciais de viscosidade intrínseca influenciam diretamente o ganho de viscosidade ao longo da pós condensação. Estudos apontam que, à medida que a viscosidade inicial do polímero e a temperatura aumentam, há aumento também da taxa de reação, conforme evidenciado pelo experimento apresentado na Figura 18 (DUH, B., 2001).

Figura 18. Evolução de IV inicial em função do tempo



Fonte: Duh, 2001.

Além da pressão, da temperatura de aquecimento e da viscosidade intrínseca, um outro parâmetro pode ser considerado crítico nesta etapa do processo: o resfriamento.

Após o aquecimento e o aumento de viscosidade, as resinas precisam ser resfriadas para que possam ser descarregadas dos reatores. O momento do processo em que o resfriamento deve ser iniciado depende, no entanto, da viscosidade final desejada para as resinas.

Na empresa em estudo o resfriamento é iniciado pelos operadores a depender das condições operacionais de cada lote. A partir das viscosidades coletadas no decorrer do processo, os operadores conseguem estimar o ganho de viscosidade das resinas por tempo ($\Delta IV/t$). Quando retiram a última viscosidade e esta está próxima ao valor desejado para o lote, é possível, a partir do valor de ganho de viscosidade calculado ($\Delta IV/t$), que estimem o tempo necessário para dar início ao resfriamento.

O resfriamento é feito através do mesmo fluido térmico que promove o aquecimento. Durante o resfriamento, ao invés de passar por um aquecedor de fluido térmico, o fluido é conduzido para um trocador de calor. No trocador, sua temperatura é reduzida. Dessa forma, é possível que o fluido térmico promova o resfriamento da massa ao passar pela camisa do reator.

O resfriamento garante, portanto, a qualidade das resinas produzidas de forma que a viscosidade final desejada seja atingida. A temperatura de resfriamento é controlada por termopares acoplados aos reatores.

O Quadro 6 a seguir, sumariza todos os parâmetros críticos apresentados anteriormente, considerados fundamentais para a operação da pós condensação e para a qualidade do produto final produzido.

Quadro 6. Parâmetros críticos para a pós condensação

Parâmetro	Valor	Controle
Pressão	2,0 mbar	Vacuômetro
Temperatura de aquecimento	235 °C	Termopar
Viscosidade	0,70 - 0,85	Viscosímetro
Temperatura de resfriamento	150°C	Termopar

Fonte: Autoria própria, 2022.

4.2.1.2. O processo

Conforme apresentado anteriormente, na etapa pós condensação do PET reciclado na empresa em estudo são utilizados seis reatores com capacidades distintas. Apesar de todo o processo ser realizado através de equipamentos com capacidades de processamento diferentes, o funcionamento destes sistemas é muito semelhante entre si. Algumas pequenas peculiaridades que podem ser encontradas entre eles serão desconsideradas para fins didáticos.

Como volume de controle será utilizado o reator 2 (R₂). Este reator tem capacidade de processar 14 toneladas de resina por batelada.

Além dos reatores, outros equipamentos estão envolvidos neste sistema para o que o processo de pós condensação aconteça prática e efetivamente. São eles, aquecedor de fluido térmico (AQ), bomba de fluido térmico (B₁), tubulações adjacentes, tanque pulmão (TP), bomba de vácuo (B₂), conjunto de válvulas (V₁, V₂, V₃) e trocador de calor (TC).

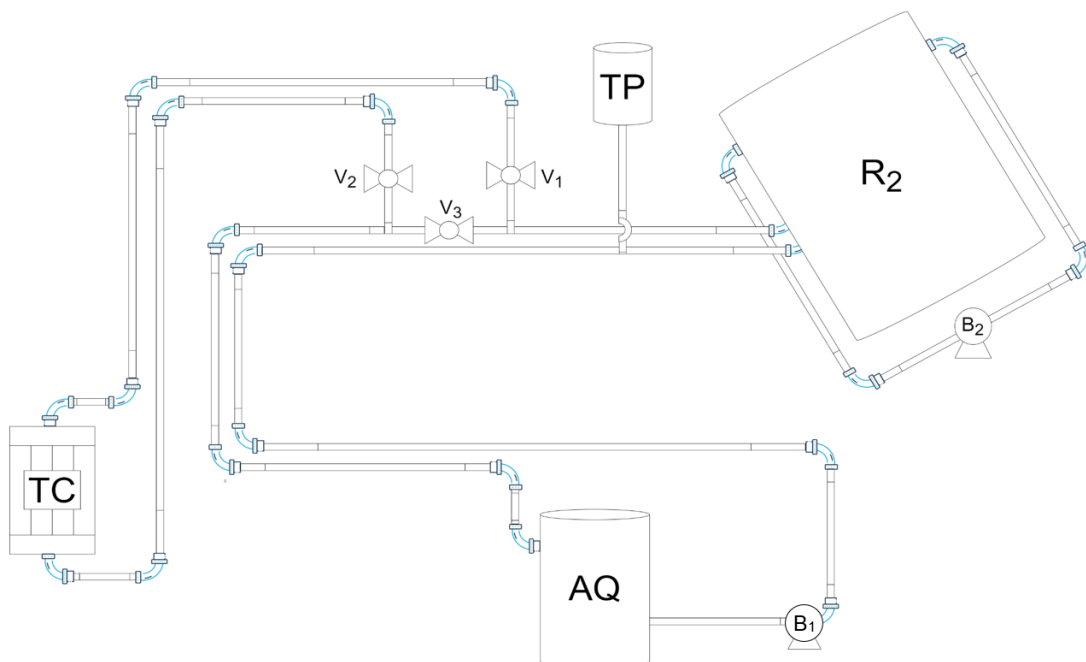
Na Figura 19 tem-se uma representação esquemática deste volume de controle. Este esquema será elucidado adiante com mais detalhes.

A pós condensação na empresa em estudo inicia-se com o carregamento dos reatores. O primeiro ponto de divergência nos sistemas que envolvem as operações de pós condensação está no carregamento destes reatores.

Alguns dos reatores apresentam silos de carregamento. Esses silos, localizados acima dos reatores, são carregados de resinas que vêm diretamente da etapa anterior, a extrusão.

Os silos são isolados termicamente por lã de vidro. Este isolamento é de grande importância já que as resinas saem da extrusão aquecidas e, com isso, entram na pós condensação com temperaturas mais elevadas, facilitando o ganho de calor que acontece nesta etapa do processo.

Figura 19. Volume de controle em estudo



Fonte: Autoria própria, 2022.

Para o caso dos reatores que não apresentam silos, estes são carregados através de uma caixa de carregamento. A caixa, controlada por uma balança, é abastecida por *big bags*. Através de um soprador, os *pellets* são enviados até os reatores.

Com os reatores carregados o processo de pós condensação é efetivamente iniciado.

A Figura 21 será utilizada para explicar esse processo. A princípio, a bomba de vácuo (B₂) é ligada e vácuo é gerado no interior do equipamento.

O aquecedor de fluido térmico (AQ), apresentado na Figura a seguir, também é acionado. Através do queimador acoplado ao equipamento e do fornecimento de GLP, combinado com o ar, há geração de chama (que se altera entre chama alta e baixa). O queimador é ajustado através do *set point* de aquecimento, que neste caso corresponde a 235°C.

O calor gerado pela chama é fornecido para o interior do aquecedor e, conseqüentemente, para o fluido térmico que circula no interior da serpentina.

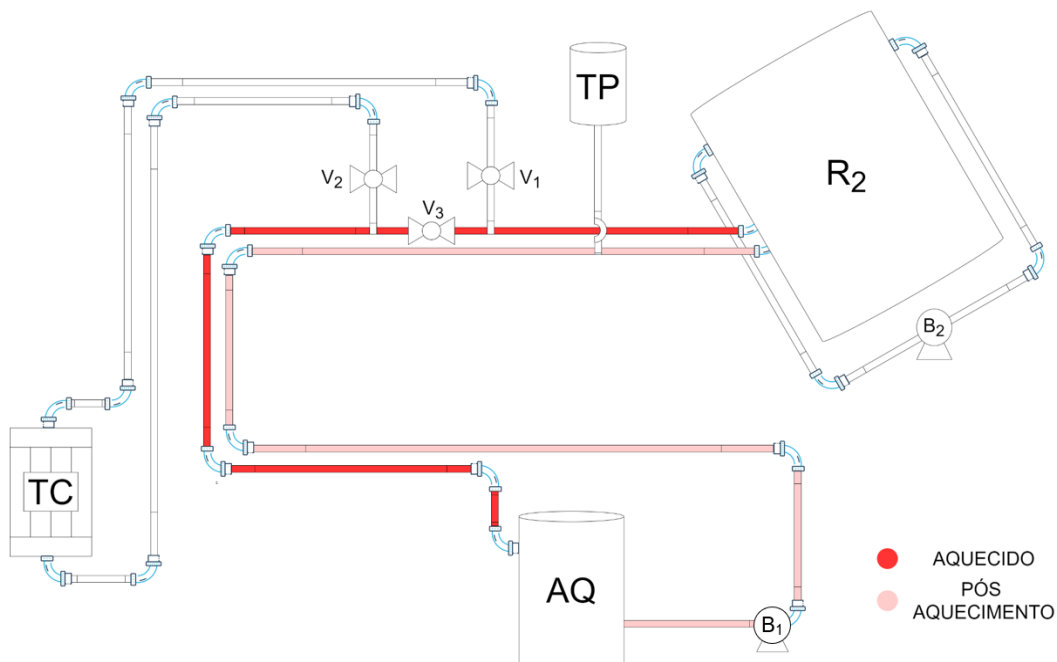
Figura 20. Aquecedor de fluido térmico



Fonte: Soluções industriais, 2022.

Com o acionamento do equipamento, a bomba B_1 também é ligada. A válvula V_3 é aberta enquanto as válvulas V_1 e V_2 permanecem fechadas. A bomba envia o fluido térmico para o interior do aquecedor de fluido térmico. Assim que o fluido é aquecido e atinge o *set point* estabelecido, o mesmo é enviado, então, para o interior da camisa do reator, passando pela válvula V_3 . O fluido fornece calor para a massa no interior do reator (R_2) e sai pela tubulação, resfriado, retornando para o interior do aquecedor. Todo esse processo pode ser visualizado no esquema apresentado através da Figura 21.

Figura 21. Visualização esquemática do processo com o acionamento da caldeira

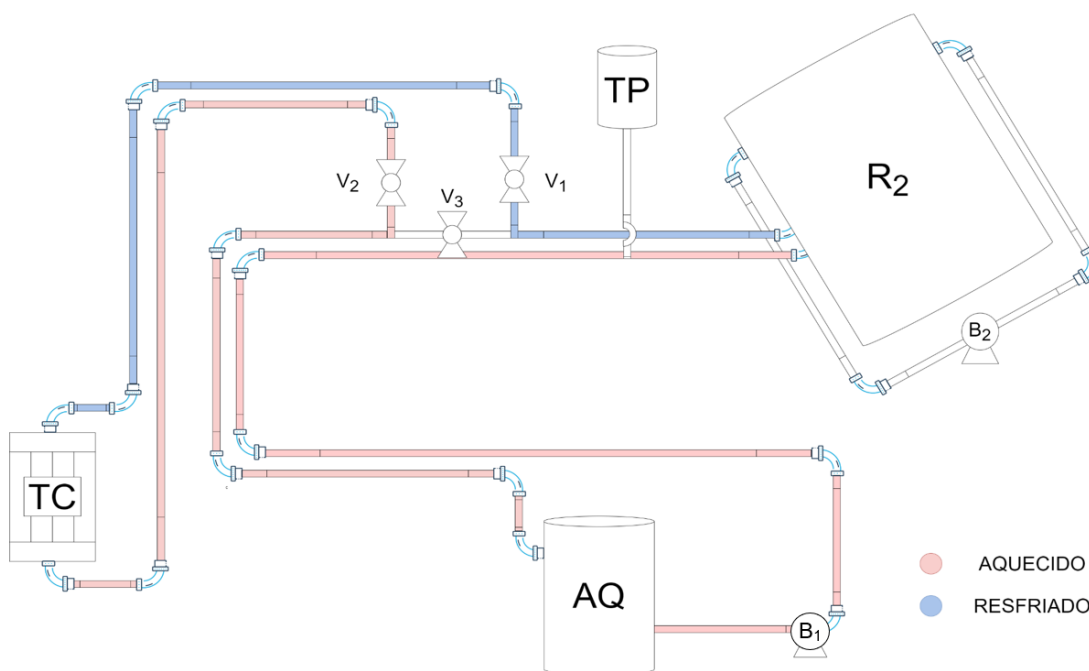


Fonte: Autoria própria, 2022.

Este é o processo de aquecimento. Conforme explicado no Item 3.2.1.1., ele acontece até que a viscosidade final desejada para as resinas pós condensadas seja atendida.

Quando o aquecimento é finalizado, o processo entra em resfriamento. Para que isso aconteça, o aquecedor de fluido térmico (AQ) é desligado e a válvula do sistema de aquecimento (V_3) é fechada. O sistema de válvulas de resfriamento, V_1 e V_2 , é aberto. O fluido térmico ainda quente passa, então, por dentro do trocador de calor (TC) para ser resfriado e entra novamente no reator para que trocas térmicas entre o fluido e as resinas pós condensadas aconteçam, conforme elucidado na Figura 22.

Figura 22. Visualização esquemática do processo de resfriamento



Fonte: Autoria própria, 2022.

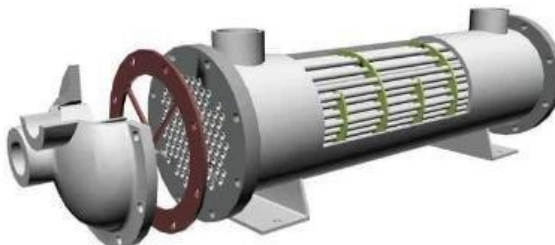
O trocador de calor é um equipamento de troca térmica. Através dele, dois fluidos, separados por uma parede metálica, trocam calor entre si. No trocador, o fluido quente é aquele que fornece calor enquanto que o fluido frio é aquele que recebe calor (ARAUJO, E., 2018).

Os trocadores podem ser classificados de diferentes formas. Segundo a classificação realizada pelo tipo de serviço, os trocadores em estudo podem ser classificados como “resfriadores”. Os resfriadores são trocadores de calor utilizados para resfriar uma corrente de processo, utilizando água, na maioria dos casos, como fluido refrigerante (KERN, D.Q., 1999).

Apesar de serem todos resfriadores, os trocadores dos sistemas de pós condensação da empresa em estudo diferem entre si quanto ao tipo de construção. Um dos sistemas opera com

um trocador de placas, enquanto os demais, operam com trocadores tubulares, do tipo casco e tubos, tipo de trocador apresentado na Figura 23. No presente estudo, será analisado apenas o trocador tubular.

Figura 23. Representação de um trocador de calor casco e tubos



Fonte: DENOX, 1998.

Quando as resinas atingem temperaturas próximas à temperatura de 150°C, o sistema de resfriamento é desligado. O reator é então virado com sua abertura para baixo, de forma que o material possa ser descarregado. O descarregamento é feito através de caixas de descarregamento que conduzem o material até silos de armazenamento. Quando os silos estão cheios, no caso de alta na produção, o material é descarregado diretamente em *big bags*.

4.3. Metodologia

Análises de dados são fundamentais para que padrões possam ser identificados. A estatística é uma ferramenta valiosa que pode e deve ser utilizada por todos os engenheiros.

O acesso aos dados sobre a pós condensação na empresa em estudo permitiu que análises sobre o comportamento do processo fossem realizadas.

As análises foram executadas a partir de um planejamento fatorial completo, DCCR. Este planejamento fatorial do tipo 2^k é um planejamento estatístico utilizado para analisar experimentos completamente aleatorizados. Neste caso, k representa o número de variáveis independentes ou fatores de entrada.

Através desta análise é possível realizar o planejamento cruzado para os fatores de entrada selecionados, evidenciando a influência desses fatores entre si e sobre a resposta final.

Este método estatístico propõe o uso de, no mínimo, dois níveis para cada fator de entrada analisado. Isto é, cada variável de entrada assumirá pelo menos dois valores diferentes. Os dois níveis são representados por +1, atribuído ao maior valor da variável de entrada, e -1, atribuído ao menor valor dado a ela.

No entanto, para análises mais completas, pode-se analisar mais níveis. Sendo eles, 0, representando o ponto central, dado pelo valor médio entre os valores atribuídos para os níveis +1 e -1; e $\pm 2^{k^{1/4}}$, representando os pontos axiais.

A análise fatorial deve contar com um planejamento de ensaios. Este planejamento é feito variando-se apenas um nível de cada um dos fatores de entrada por vez.

Para o caso da análise em questão, observou-se a influência de fatores de entrada - temperatura inicial da massa (T_{massa}), viscosidade intrínseca inicial (IIV) e viscosidade intrínseca final desejada (IV_{final}) - sobre o comportamento da resposta final - tempo total de processo de pós condensação (Tempo).

Como intervalo de confiança escolhido foi de 90%, o nível de significância α foi de 0,10 ou 10%.

Todos os dados utilizados nesse estudo foram retirados de uma planilha de controle da empresa. Na planilha existem registros com informações de processo de cada uma das bateladas rodadas nos reatores. Os dados são advindos de um supervisor, conectado de forma automatizada nos equipamentos e controladores envolvidos no processo. Todos os dados utilizados foram retirados de processos em que as condições de vácuo estavam dentro do esperado.

No Quadro 7 podem ser visualizados os níveis, e valores, dos fatores de entrada utilizados no estudo.

Quadro 7. Níveis dos fatores de entrada

	-1,68	-1	0	1	1,68
IIV (dL/g)	0,66	0,68	0,70	0,72	0,74
T_{massa} (°C)	70	80	90	100	110
IV_{final} (dL/g)	0,77	0,78	0,80	0,82	0,84

Fonte: Autoria Própria, 2022.

Com os níveis dos fatores definidos, foram desenhadas as corridas, apresentadas no Quadro 8. Para cada corrida, os dados da resposta final (tempo de processo, Tempo) foram obtidos através da média de triplicatas.

As corridas foram adicionadas ao software STATISTICA, onde toda a análise DCCR foi feita de forma automatizada. Na Figura 24 é possível observar que um único fator foi considerado significativo para a análise, destacado em vermelho. Esse fator foi levado em consideração para a construção do gráfico de superfície, apresentado na Figura 25. O gráfico

foi gerado de forma a facilitar a visualização da influência do fator sobre a resposta final. De forma prática, a análise permitiu a visualização de padrões esperados (ou a falta deles).

Quadro 8. Planejamento de ensaios

Corrida	1IV		T _{massa}		IV _{final}		Tempo
1	-1	0,68	-1	80	-1	0,78	22,90
2	-1	0,68	-1	80	+1	0,82	22,53
3	-1	0,68	+1	100	-1	0,78	22,21
4	-1	0,68	+1	100	+1	0,82	25,23
5	+1	0,72	-1	80	-1	0,78	21,26
6	+1	0,72	-1	80	+1	0,82	19,81
7	+1	0,72	+1	100	-1	0,78	24,51
8	+1	0,72	+1	100	+1	0,82	20,38
9	-2	0,66	0	90	0	0,80	24,41
10	+2	0,74	0	90	0	0,80	20,45
11	0	0,70	-2	70	0	0,80	20,94
12	0	0,70	+2	110	0	0,80	22,07
13	0	0,70	0	90	-2	0,77	22,80
14	0	0,70	0	90	+2	0,84	25,00
15	0	0,70	0	90	0	0,80	22,05
16	0	0,70	0	90	0	0,80	25,89
17	0	0,70	0	90	0	0,80	21,53

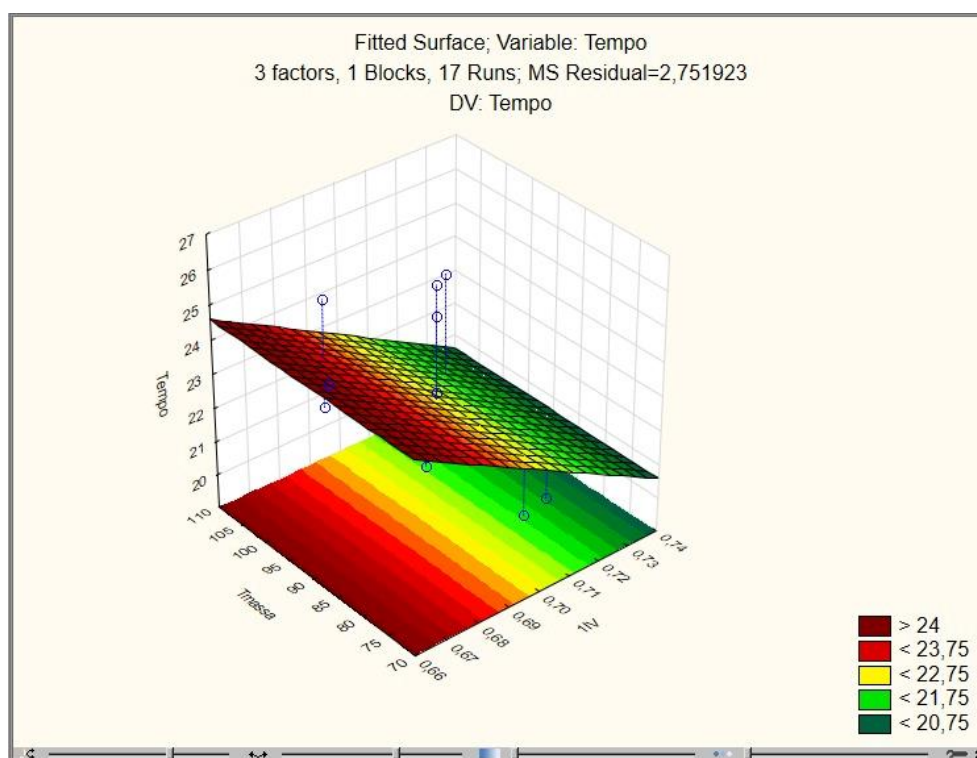
Fonte: Autoria Própria, 2022.

Figura 24. ANOVA obtida pela análise DCCR realizada no software STATISTICA

ANOVA; Var.:Tempo; R-sqr=,62732; Adj.,14816 (Spreadsheet5)						
3 factors, 1 Blocks, 17 Runs; MS Residual=2,928307						
DV: Tempo						
Factor	SS	df	MS	F	p	
(1)1IV (L)	13,72302	1	13,72302	4,686334	0,067131	
1IV (Q)	1,03802	1	1,03802	0,354478	0,570328	
(2)T _{massa} (L)	4,51269	1	4,51269	1,541059	0,254443	
T _{massa} (Q)	4,48122	1	4,48122	1,530311	0,255953	
(3)IV _{final} (L)	0,05799	1	0,05799	0,019804	0,892049	
IV _{final} (Q)	0,52735	1	0,52735	0,180085	0,684038	
1L by 2L	0,35701	1	0,35701	0,121918	0,737232	
1L by 3L	8,71531	1	8,71531	2,976229	0,128148	
2L by 3L	0,08611	1	0,08611	0,029407	0,868695	
Error	20,49815	7	2,92831			
Total SS	55,00186	16				

Fonte: Autoria Própria, 2022.

Figura 25. Gráfico de Superfície - Tempo de Processo vs Viscosidade Inicial vs Temperatura Inicial da Massa



Fonte: Autoria Própria, 2022.

Através deste gráfico de superfície, apresentado na Figura 25, foi possível verificar que a viscosidade inicial da resina exerce grande influência sobre o processo, reforçando aquilo que já havia sido enunciado no início deste estudo: quanto maior a viscosidade inicial, maior a taxa de reação (DUH, B., 2001) e, conseqüentemente, mais rápido é o processo.

Os demais fatores, viscosidade final (IV_{final}) e temperatura inicial da massa ($T_{inicial}$) e, até mesmo, a interação entre eles, não foram considerados significativos na análise em questão.

Diante dos resultados da análise estatística, para que possíveis melhorias a respeito do processo de pós condensação pudessem ser identificadas, utilizando como base os dados registrados na planilha de controle dos processos já decorridos, foram necessárias análises adicionais mais detalhadas, observando-se com atenção o comportamento de cada parte do processo de pós condensação: carregamento dos reatores, aquecimento, resfriamento e descarregamento.

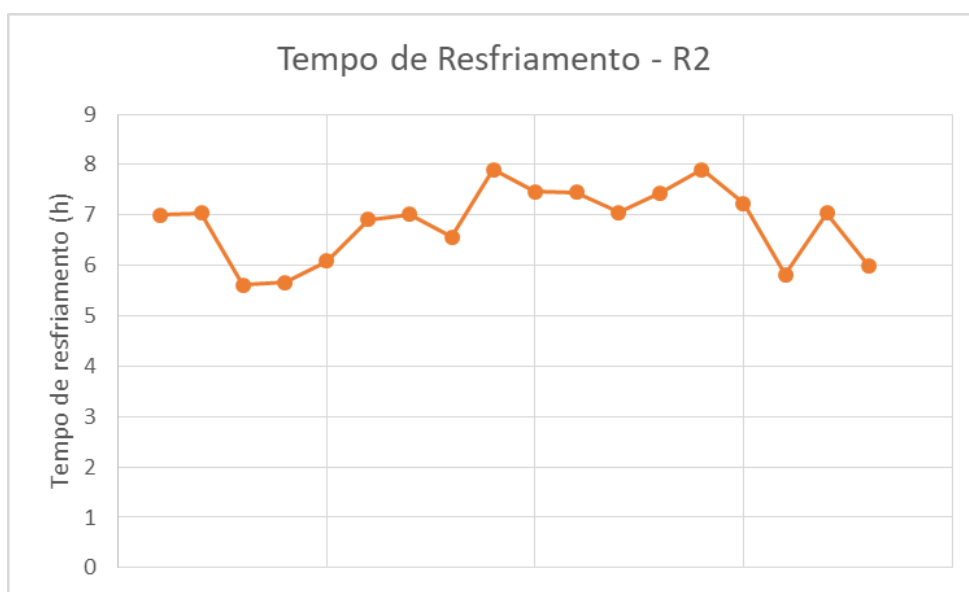
E a partir destas análises mais detalhadas, ao serem observados os tempos de resfriamento dos processos decorridos no reator 2, pôde-se perceber que este era, de fato, um problema a ser estudado.

Na Figura 26 a seguir pode-se observar que o tempo de resfriamento para um mesmo sistema de pós condensação (sistema do reator 2, no caso) oscila de maneira significativa entre as bateladas que nele são operadas.

Este fato não deveria acontecer já que todos os processos realizados neste mesmo sistema atingem um mesmo *set point* de aquecimento e resfriamento.

A falta de um tempo de resfriamento padrão chama atenção e pode ser uma oportunidade de melhoria para o processo.

Figura 26. Gráfico do Tempo de Resfriamento do Reator 2



Fonte: Autoria Própria, 2022.

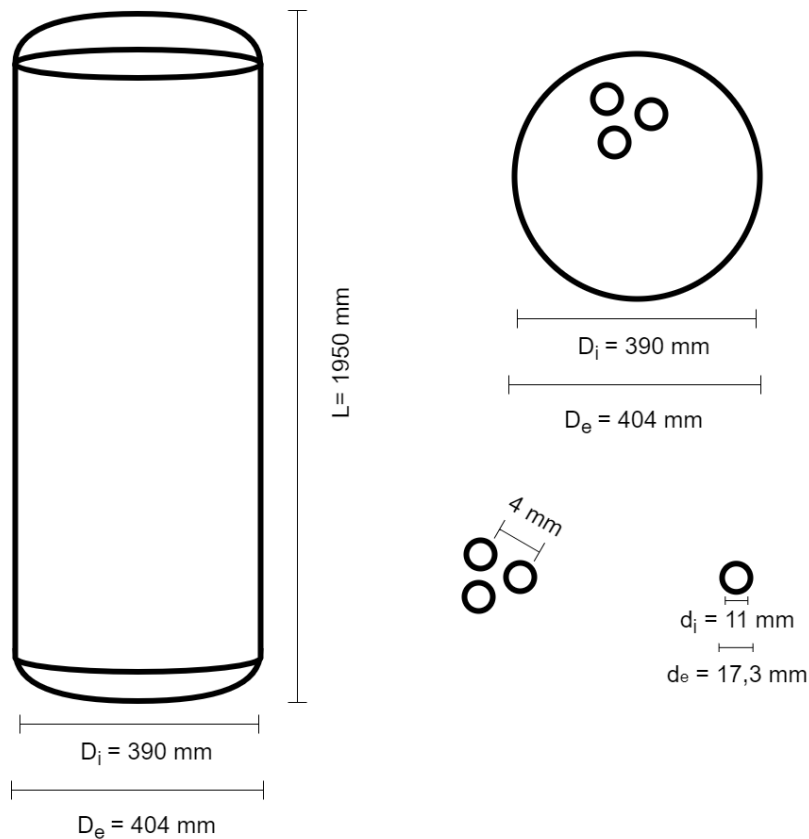
Sendo o trocador de calor principal responsável pelo resfriamento da massa, estudos foram realizados com foco neste equipamento.

4.4. Trocador de Calor

O trocador de calor casco e tubos, foco deste estudo, é composto por um casco cilíndrico e um conjunto de tubos, colocado paralelamente ao eixo longitudinal do casco. Os tubos são presos, em suas extremidades, a placas perfuradas, denominadas espelhos. Neste tipo de trocador, um dos fluidos escoam pelo interior dos tubos e o outro por fora destes (ARAÚJO, E., 2018).

A seguir, na Figura 27, pode-se observar uma representação esquemática dos trocadores de calor utilizados no processo de pós condensação das resinas de PET PCR. Apesar dos reatores terem capacidade operacionais distintas e, por isso, necessitarem de uma vazão de fluido térmico diferente entre si, todos os sistemas apresentam exatamente os mesmos trocadores de calor, operando de forma semelhante entre si.

Figura 27. Representação esquemática dos trocadores de calor utilizados no processo



Fonte: Autoria própria, 2022.

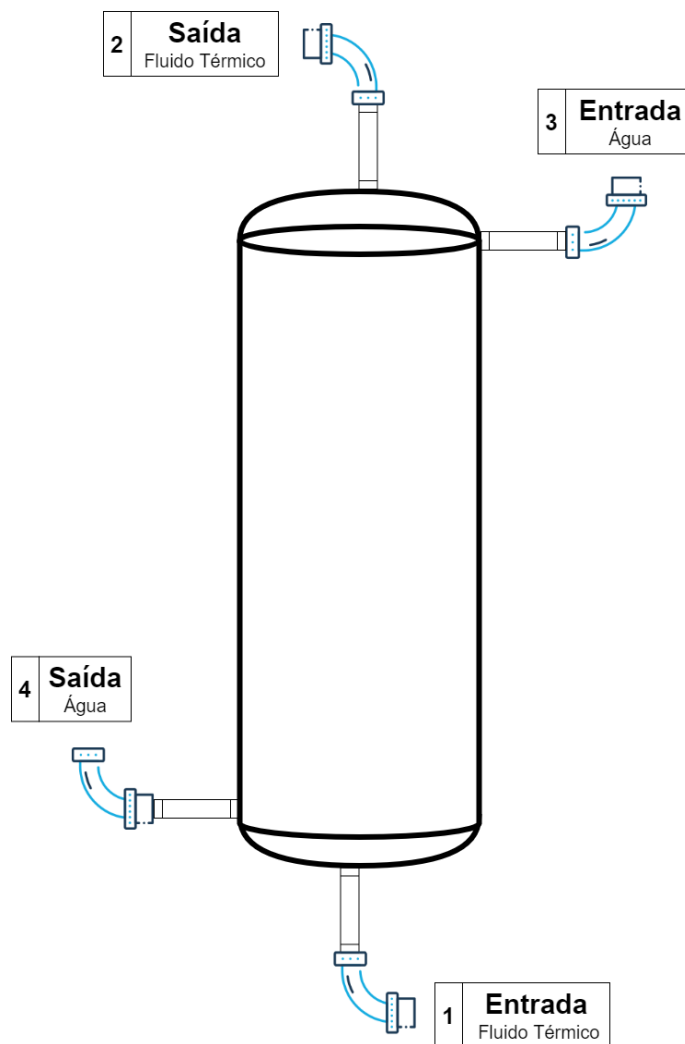
Na Figura 28, “ D_i ” representa o diâmetro interno do casco, “ D_e ” o diâmetro externo do casco, “ L ” a altura do trocador, “ d_i ” o diâmetro interno dos tubos e, “ d_e ” o diâmetro externo dos tubos.

Os trocadores em estudo são feitos de aço inox (casco) e cobre (tubos). Além disso, são posicionados verticalmente. Possuem um passe do lado do casco e um passe do lado do tubo. O fluido térmico escoia pelos tubos e a água, pelo casco. O arranjo dos tubos é triangular.

O fluido térmico, fluido quente, entra por um bocal inferior e sai por um bocal superior. Já a água, fluido frio, entra por um bocal, localizado no topo do equipamento, e sai por outro,

localizado na base do mesmo. Na Figura a seguir é possível observar o comportamento das correntes de entradas e saídas do equipamento com mais detalhes.

Figura 28. Representação esquemática das correntes dos trocadores de calor



Fonte: Autoria própria, 2022.

O trocador opera, portanto, em contracorrente. Neste tipo de operação os fluidos entram no equipamento em extremidades opostas, percorrendo-o em sentidos contrários. A diferença de temperatura entre os fluidos é mais homogênea ao longo do trocador (ARAUJO, E., 2018).

As tubulações de fluido térmico e água também são feitas de aço inox, no entanto, diferem entre si quanto às suas dimensões. As tubulações 1 e 2, referentes ao fluido térmico, são de 3'' schedule 40, enquanto as tubulações de água, 3 e 4, são de 2''.

Ademais, sobre os trocadores, estima-se, através da bomba, que a vazão de fluido térmico seja correspondente à 40 m³/h. A vazão de água, por sua vez, é desconhecida.

4.5. Análise qualitativa do trocador de calor

Os trocadores de calor são equipamentos que, na maioria dos casos, são projetados com uma finalidade específica. Portanto, para uma melhor compreensão do funcionamento prático desses equipamentos é fundamental entender mais sobre seu projeto.

No caso do estudo em questão, os trocadores de calor foram produzidos internamente pela própria empresa. Um trocador de calor do tipo casco e tubos foi adquirido de uma empresa do mesmo ramo e utilizado como base para a construção dos demais.

Os equipamentos, após construídos, passaram por um processo de regulamentação para serem colocados em operação. A ASME, *American Society of Mechanical Engineers*, que estabelece a Norma de Caldeiras e Vasos de Pressão, é quem regulamenta e, através de empresas de verificação autorizadas, realiza testes de inspeção para garantir a operação segura e correta dos equipamentos.

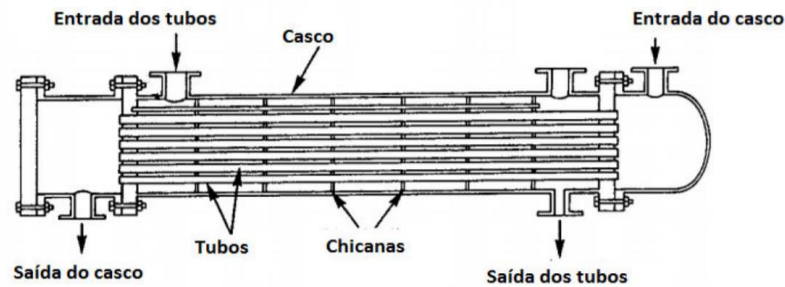
Os trocadores de calor fabricados pela empresa em questão, portanto, não apresentam um projeto de dimensionamento, isto é, os equipamentos não foram projetados para que uma determinada temperatura final de fluido térmico fosse atingida, propiciando o resfriamento da massa de forma efetiva e eficiente.

Sem a figura de um engenheiro químico e sem os questionamentos corretos acerca do funcionamento do equipamento, não é possível obter-se um completo entendimento acerca do objetivo da operação dos trocadores e, conseqüentemente, problemas de dimensionamento do equipamento, caso houver, não podem ser facilmente identificados.

Sendo assim, uma análise qualitativa em relação aos trocadores de calor em utilização se faz muito importante para identificação de mudanças e melhorias no equipamento e, conseqüentemente, no resfriamento e no processo como um todo. Esta análise já pode trazer indícios de problemas operacionais do equipamento.

Durante o dimensionamento de um trocador de calor é crucial seguir alguns critérios para a alocação das correntes, isto é, para a escolha de qual fluido escoará pelo lado dos tubos e qual escoará pelo lado do casco. A alocação das correntes é um dos primeiros passos do dimensionamento dos trocadores de calor e influencia diretamente o funcionamento dos mesmos. Conhecer os critérios para alocação dos fluidos neste tipo de equipamento, portanto, é fundamental para a análise qualitativa do trocador em estudo.

Figura 29. Trocador de calor casco e tubos



Fonte: Adaptado, Kakaç e Liu, 2002.

A primeira propriedade dos fluidos, que influencia e é considerada um critério para a escolha da forma com que as correntes serão alocadas no trocador, é a incrustação. O fluido mais incrustante deve, sempre, ser alocado no lado dos tubos para facilitar a limpeza do equipamento (ARAUJO, E., 2018).

A água, fluido frio do processo em estudo, é uma substância que apresenta um elevado fator de incrustação (GOLDSTEIN JR, L., 1987). Por escoar do lado do casco, no equipamento em estudo, a alocação das correntes pode estar associada com a perda de eficiência dos trocadores em questão. Essa perda pode estar acontecendo sobretudo se nenhuma ou pouca atenção estiver sendo dada ao tratamento da água utilizada neste processo e à limpeza periódica do equipamento.

No entanto, a escolha da alocação da corrente de água posicionada no lado do casco, no caso em estudo, é justificada ao analisar-se dois outros fatores: área de troca térmica e segurança do equipamento.

A escolha em alocar a água no lado do casco garante que haja maior área de troca térmica para o fluido térmico, alocado no lado dos tubos. Este é um fator importante para a eficiência das trocas que acontecem no equipamento, já que seu objetivo é o resfriamento do fluido térmico proveniente do processo. No casco, o fluxo é mais acidentado, enquanto, nos tubos, que são retos, é possível ter um maior controle do escoamento de forma que as trocas térmicas e o bombeamento sejam mais eficientes.

A forma com que as correntes estão alocadas também tem uma forte ligação com a segurança do trocador de calor. A água, por ser considerada um fluido menos perigoso, pode ser alocada no lado do casco de forma a evitar graves problemas no caso de vazamentos do equipamento para o ambiente.

No caso de vazamentos nos tubos, a escolha dessa alocação de correntes, permite que o vazamento seja facilmente identificado. Como a água de resfriamento é proveniente de poços artesianos e, depois de passar pelo trocador, é direcionada para torres de resfriamento, a presença de fluido térmico na água da torre é uma forma simples e visual de indicação de problemas nos tubos do equipamento.

Além da escolha das correntes, outros fatores também podem afetar o funcionamento deste tipo de equipamento. A análise qualitativa do trocador em estudo quanto às dimensões de seu casco e tubos podem indicar outros problemas.

No que diz respeito às dimensões dos tubos, é possível analisar-se qualitativamente o comprimento desta parte do equipamento. De acordo com o TEMA, são considerados comprimentos padrão para os tubos: 8, 10, 12, 16 e 20 ft (ARAUJO, E. 2018). O menor dos comprimentos padrão é equivalente a 2,44 m, comprimento superior ao encontrado no trocador em estudo.

Quanto ao diâmetro dos tubos, utilizando-se tubos com diâmetro reduzido e pequenos espaçamentos entre eles, como no caso em estudo, são obtidos trocadores mais compactos. No entanto, equipamentos com essas características apresentam dificuldade de limpeza. A incrustação, neste caso, dificulta as trocas térmicas e reduz a efetividade do equipamento.

A prática de limpeza do lado dos tubos exige que o diâmetro do tubo não seja menor que 20 mm, embora, existam trocadores, que operam com fluidos limpos, que possuem diâmetros de 6,25 mm (ARAUJO, E., 2018).

Os tubos do resfriador em estudo apresentam diâmetro de 11 mm. Este fator pode trazer, também, ineficiência ao equipamento. O valor para esta especificidade é inferior aos diâmetros de tubos mais utilizados em trocadores reais - valores iguais a 19,05 mm e 25,44mm - diâmetros esses que são utilizados em situações nas quais os fluidos do lado do tubo não são muito viscosos e nem incrustantes (ARAUJO, E. 2018).

Hoje, o fluido térmico que escoar no lado dos tubos é um fluido viscoso, fato que comprova que o diâmetro do equipamento deveria ser maior que o real. Mesmo se as correntes fossem alocadas inversamente, este fator seria um problema para a operação do equipamento, já que a água, conforme visto anteriormente, é um fluido incrustante.

Sobre os tubos, também é possível analisar qualitativamente a disposição dos tubos, “*tube pitch*”.

Sempre que possível, é indicado o uso de arranjos triangulares pois estes arranjos fornecem trocadores mais compactos. Porém, em condições de incrustação, é indicado o arranjo quadrado. O passo não deve ser inferior a 1,25 vez o diâmetro externo do tubo.

Da forma com que as correntes estão distribuídas, hoje, o arranjo também pode ser considerado um problema operacional do equipamento. A água, fluido incrustante, está alocada do lado do casco. Portanto, o arranjo quadrado reduziria a possibilidade de problemas devido à incrustação no casco.

O passo também pode ser considerado um problema neste equipamento, já que ele é inferior a 1,25 vez o diâmetro externo dos tubos. O passo, neste caso, deveria ser, no mínimo, igual a 17,12 mm, no entanto, ele é equivalente a 4 mm.

Além das análises já realizadas é possível também discorrer acerca dos bocais. Em relação à posição de entrada e saída das correntes, sabe-se que: fluidos sendo aquecidos ou vaporizados entram pelo fundo e saem pelo topo, enquanto, fluidos sendo resfriados ou condensados entram pelo topo e saem pelo fundo. Ademais, os bocais normalmente apresentam diâmetros entre 2 e 10'' (ARAUJO, E., 2018).

Quanto à configuração dos bocais do trocador em estudo não são necessárias mudanças. A forma com que estão alocados, bem como suas dimensões estão dentro dos critérios de boas práticas de utilização dos trocadores.

Por fim, um outro aspecto que pode ser observado no trocador em estudo é a ausência de chicanas. As chicanas têm função de suportar os tubos, direcionar o escoamento do lado do casco, melhorando a transferência de calor e evitando regiões mortas. Para tornar mais visual e facilitar o entendimento, um trocador de calor com chicanas é apresentado na Figura 30 (ARAUJO, E., 2018).

Figura 30. Chicanas em um trocador de calor casco e tubos



Fonte: MAZE, 2022.

4.6. Visita técnica

Além da análise qualitativa sobre os trocadores de calor, foi possível também, realizar uma visita técnica à fábrica de forma a visualizar outras possíveis melhorias para o processo de resfriamento da pós condensação das resinas de PET pós consumo recicladas.

Um primeiro ponto de atenção nesta etapa do processo diz respeito à forma com que as tubulações de entrada e saída do fluido térmico estão distribuídas. Ao analisar-se a Figura 22, observa-se que durante o resfriamento o fluido térmico sai do interior da camisa do reator, passa por dentro do aquecedor de fluido térmico para, então, entrar no trocador de calor. O ideal seria que a tubulação de aquecimento e resfriamento do sistema de pós condensação fossem distintas para que, durante o processo de resfriamento, o fluido térmico não passasse por dentro do aquecedor.

A passagem de uma corrente “fria” dentro de um equipamento “quente”, mesmo desligado, faz com que ela ganhe calor antes de entrar no processo de resfriamento, que acontece no interior do trocador de calor. Além disso, essa troca térmica que acontece no aquecedor, entre a sua atmosfera e o fluido térmico a ser resfriado, reduz a temperatura deste equipamento, dificultando, ainda mais, sua partida no processo de aquecimento do sistema.

Durante a visita, tornou-se clara também a falta de um processo de limpeza dos trocadores de calor analisados no item anterior. A empresa não realiza nenhum processo periódico de limpeza destes equipamentos.

A alocação da corrente de água do lado do casco, como visto, pode trazer uma série de problemas de eficiência para o equipamento devido a incrustações. A limpeza química do equipamento pode, portanto, trazer muitos benefícios para a operação dos trocadores de calor. Pelo fato dos trocadores serem feitos de inox e cobre, o ideal seria realizar uma limpeza química ácida no equipamento.

O desempenho dos trocadores de calor está relacionado, também, à eficiência da torre de resfriamento. Uma análise preliminar realizada na torre de resfriamento durante a visita mostrou que seu desempenho pode estar aquém do esperado. Além da temperatura de retorno da água da torre, que deveria ser igual à 45°C, a presença de uma camada de impurezas suspensas em seu tanque, mostraram a necessidade de uma atenção especial a este equipamento.

4.7. Melhorias para o processo

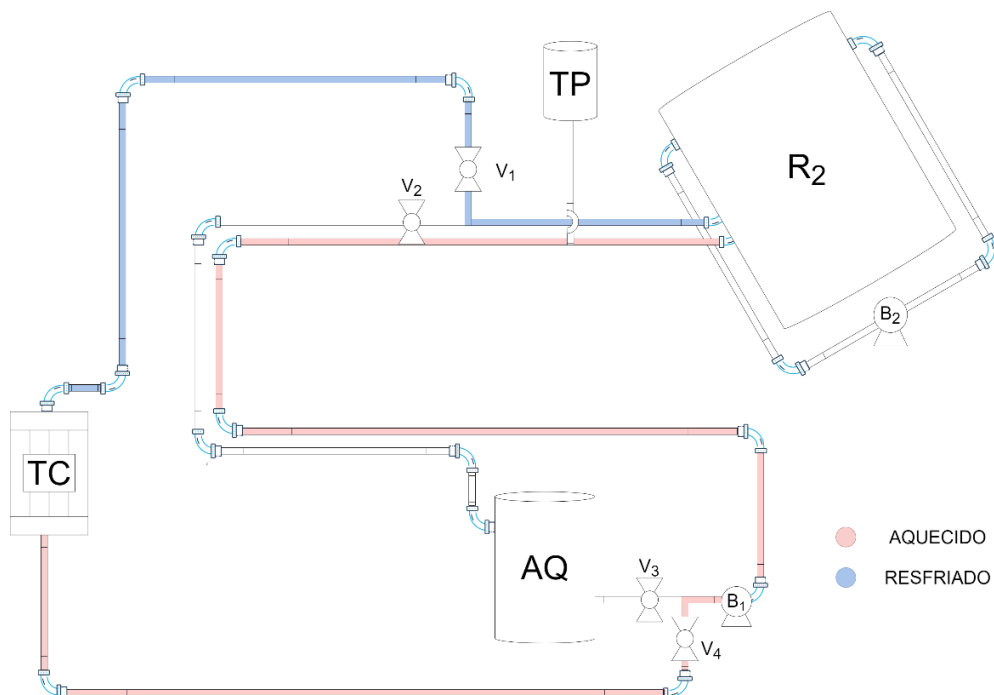
Diante das análises e estudos realizados em torno do processo de pós condensação, algumas sugestões de melhorias podem ser elencadas. Aqui, serão apresentadas algumas delas seguindo uma ordem de indicação de implementação, da mais indicada, para a menos indicada, considerando-se critérios como: facilidade de implementação, custos e impactos positivos sobre o processo.

4.7.1. Tubulação de resfriamento

Um dos fatores que reduz a eficiência do processo de resfriamento, como visto, é a passagem da corrente de fluido térmico, que sai do reator em direção ao trocador de calor para ser resfriada, por dentro do aquecedor de fluido térmico. Esse problema é relativamente simples de ser resolvido e pode trazer benefícios não só para o resfriamento, como para o aquecimento da massa, já que a temperatura interior do aquecedor é reduzida durante esse fluxo.

A instalação de uma derivação na tubulação de saída junto de um sistema de válvulas é uma das formas de resolver este problema. A Figura 31, a seguir, apresenta um esboço desta melhoria proposta.

Figura 31. Alteração na tubulação de resfriamento do sistema



Fonte: Autoria própria, 2022.

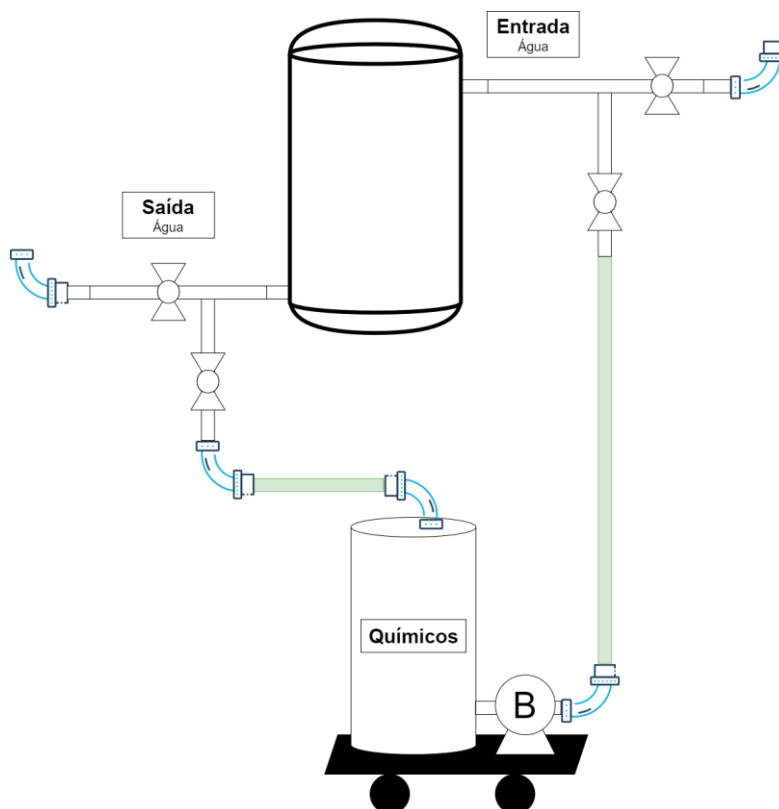
Uma atenção, no entanto, tem que ser dada a esta solução. É possível que problemas sejam gerados se o fluido térmico ficar parado no interior do aquecedor por muito tempo, sem que haja recirculação, já que o sistema de aquecimento opera a altas temperaturas.

4.7.2. Limpeza dos trocadores

Conforme visto, a limpeza dos trocadores de calor, seja ela química ou mecânica, não é realizada com regularidade pela empresa. A implementação de um processo de limpeza periódica e, até mesmo, a instalação de sistemas de limpeza química dos trocadores de calor podem melhorar a eficiência do equipamento. A seguir, na Figura 32, tem-se um exemplo de um sistema de limpeza química.

Este sistema pode ser acoplado às tubulações de entrada e saída de água do trocador de calor, desde que haja uma derivação nestas tubulações. O sistema é composto por uma bomba, a qual bombeará de um tanque, a mistura de químicos necessária para a limpeza do casco. As válvulas apresentadas no sistema são fundamentais para garantir que não haja contaminação da água de processo.

Figura 32. Sistema de limpeza química



Fonte: Autoria própria, 2022.

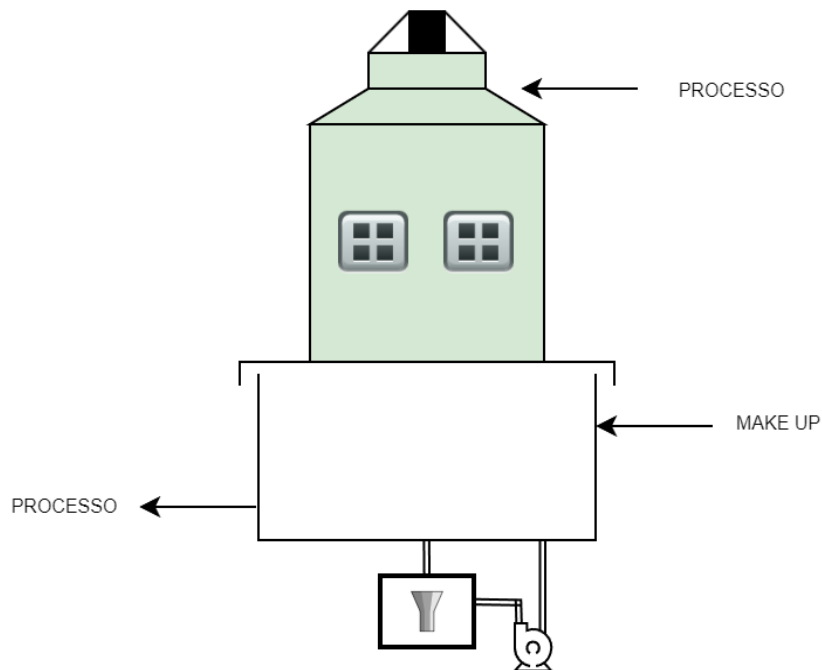
Uma outra opção possível para este caso é procurar por empresas especializadas em tratamento de água para a realização de uma limpeza química conforme as melhores práticas da indústria.

4.7.3. Filtragem da água de torre

Conforme visto anteriormente, a presença de material suspenso na água da torre de resfriamento afeta a qualidade desta água e, por gerar incrustações no trocador de calor, prejudica seu desempenho.

Uma das alternativas para reter e eliminar esse material é instalar um sistema de filtragem no tanque associado à torre de resfriamento, como o esquematizado na Figura 33. Esse sistema melhora a qualidade da água e, conseqüentemente, melhora o desempenho do trocador de calor.

Figura 33. Sistema de filtragem na torre de resfriamento



Fonte: Autoria própria, 2022.

4.7.4. Bombas de maior vazão

Uma outra melhoria que pode ser feita é a implementação de bombas de circulação de água de torre de maior vazão. Com uma maior vazão de água para o processo, o resfriamento

se torna mais eficiente, já que quanto maior a vazão, maior o calor trocado (conforme visto na Equação 1). Este fato também é explicado pela intensificação dos efeitos de turbulência dos trocadores à medida que a vazão é aumentada (FERREIRA, A.C., 2014).

$$q = w_f c_{pf} (t_2 - t_1) \quad (\text{Equação 1})$$

Na Equação, “ q ” representa o calor trocado, “ w_f ” a vazão de fluido frio, “ c_{pf} ” a sua capacidade calorífica, “ t_1 ” a temperatura de entrada do fluido no trocador de calor, e “ t_2 ” a temperatura de saída do mesmo.

No entanto, uma atenção tem que ser tomada ao implementar-se essa solução. O aumento da vazão da água de resfriamento pode gerar efeitos negativos sobre a torre. Por isso, é fundamental, antes de implementar essa solução, compreender a vazão ideal de operação para não gerar sobrecargas neste equipamento.

4.7.5. Sistema de controle de vazão

Introduzir sistemas de controle de vazão de água nos trocadores de calor pode ser uma alternativa interessante para melhorar a eficiência destes equipamentos.

Para isso, é necessário introduzir termopares nas correntes de saída de água dos trocadores de calor. Através desses termopares é possível identificar a eficiência dos processos de resfriamento.

Além dos termopares é necessário instalar medidores de vazão e, também, conjunto de válvulas que permitam o controle de sua abertura, de forma a passar mais ou menos quantidade de água de resfriamento através delas.

Quando mais de um trocador de calor estiver ligado, é possível fazer, através desse sistema, a leitura da temperatura de saída de cada um dos equipamentos. Para aqueles trocadores de calor em que a temperatura de saída visualizada estiver mais alta, faz-se necessária uma maior vazão de água de resfriamento. Assim, é possível manipular as válvulas de forma que o trocador mais eficiente receba menor vazão de água e aquele que possui desempenho inferior ao desejado passe a receber maior vazão.

4.7.6. Substituição dos trocadores de calor atuais

Para solucionar o problema da eficiência dos trocadores também é possível realizar um novo dimensionamento deste equipamento considerando (1) a temperatura de entrada do fluido térmico, (2) a temperatura de saída do fluido térmico (desejada), (3) a temperatura de entrada da água de resfriamento, (4) a vazão de fluido térmico, (5) a vazão de água de resfriamento.

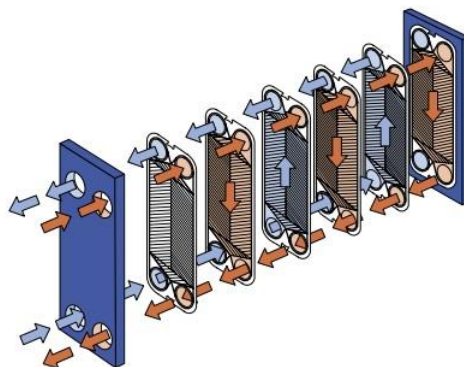
Para este dimensionamento, caso opte-se por continuar trabalhando com trocadores casco e tubos, segundo a análise qualitativa realizada anteriormente, é possível levar em conta as seguintes considerações:

- Os tubos devem ter diâmetro de, no mínimo, 20 mm, para facilitar a limpeza do equipamento.
- O *pitch* entre tubos não deve ser inferior a 1,25 vez o diâmetro externo do tubo, para, também, facilitar a limpeza do equipamento.
- Chicanas e múltiplas passagens podem melhorar a transferência de calor no equipamento.

Porém, vale ressaltar aqui que, caso o investimento em novos trocadores seja viável, a substituição dos trocadores do tipo casco e tubos por trocadores de placas deve ser levada em consideração.

Trocadores de calor de placas, como o apresentado na Figura 34, são constituídos por placas independentes de metal, sustentadas por barras. Entre as placas formam-se canais por onde os fluidos escoam. A troca de calor se dá através de cada placa. De um lado dela escoam o fluido frio e do outro, o fluido quente (ARAUJO, E., 2018).

Figura 34. Trocador de placas



Fonte: Kakaç, Liu e Pramuanjaroenkij, 2012.

As principais vantagens no uso deste tipo de trocadores são: (1) grandes áreas de trocas térmicas ocupando pouco espaço quando comparados com trocadores casco e tubos (SHAH, D., 2003); (2) elevados coeficientes de transferência de calor para ambos os fluidos de trabalho podem ser obtidos em função da corrugação das placas (ARAUJO, E., 2018); (3) incrustações reduzidas devido a alta turbulência (ARAUJO, E., 2018); (4) placas separáveis facilitando a manutenção e a limpeza (KAKAÇ, 2012).

Segundo suas principais vantagens, o trocador de placas é considerado um tipo de trocador mais eficiente, quando comparado com trocadores casco e tubos.

Caso a empresa opte por implementar novos trocadores de placas, é interessante avaliar a possibilidade de instalação de um único trocador de calor para resfriamento do fluido térmico oriundo de dois reatores. Se viável, a utilização de um trocador para cada dois reatores pode ser vantajosa economicamente.

Porém, vale levar em consideração que o redimensionamento ou a substituição dos trocadores sem o tratamento ideal da água de resfriamento e sem a manutenção necessária para os mesmos podem ser consideradas alternativas inválidas.

5. CONCLUSÃO

O processo de reciclagem do PET pode ser considerado bastante complexo e cheio de peculiaridades. A pós condensação das resinas recicladas, conhecida como o coração da reciclagem do PET, é um etapa operacional repleta de condições críticas de processo. Seu funcionamento depende de uma série de equipamentos, também chamados de operações unitárias.

O presente estudo comprova a importância do trabalho do engenheiro químico em processos industriais, sejam eles envolvidos por etapas mecânicas e/ou químicas. O engenheiro químico possui uma visão ampla e completa sobre o processo, visualizando desde o que acontece em aspectos microscópicos até aqueles que acontecem em aspectos macroscópicos. Fica clara a importância desta figura dentro das fábricas de reciclagem de PET.

O trabalho também ressalta a importância do estudo estatístico em relação aos dados que são obtidos diretamente do processo. Esses dados, que muitas vezes são desprezados ou subestimados, quando analisados, podem trazer análises significativas e oportunidades de melhorias ao processo.

No caso em questão, a análise estatística impulsionou um estudo analítico e qualitativo sobre um dos equipamentos utilizados no processo de reciclagem do PET, na etapa de pós condensação: os trocadores de calor - operação unitária, extremamente estudada na engenharia química.

Análises qualitativas puderam indicar uma série de melhorias para o sistema de resfriamento da pós condensação e a possibilidade de implementação e dimensionamento de novos trocadores de calor.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

VEGT, A. K. van der; GOVAERT, Leon. **Polymeren : van keten tot kunststof**. 1. ed. Delft: Delft University Press, 1999. 239 p. Disponível em: <https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:9baea5ac-cfe9-409e-8037-a83dac7ee0a?collection=research>. Acesso em: 31 maio 2022.

ANDRADE, Marco. **Estudos e desenvolvimento de processos de pós condensação no estado sólido do PET reciclado**. 2003. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

ANGELL, Charles. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals — strong/fragile patterns and problems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, United States, v. 131-133, p. 13-31, 1991. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309391902669>. Acesso em: 30 maio 2022.

ALBUQUERQUE, Thales Fabiano. **Secagem e desumidificação do PET reciclado através de irradiação infravermelho**. 2017. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017.

AL GHATTA, Hussain AM Kashif; GIORDANO, Dario. **Process for the solid state polycondensation of polyester resins**. Titular: SINCO ENGINEERING S.P.A. 1-1 5057 Tortona (IT). EP0717 061 A2. Concessão: 19 jun. 1996. Disponível em: <https://patentimages.storage.googleapis.com/d6/05/a9/6731ce65fdee41/EP0717061A2.pdf>. Acesso em 1 jun. 2022.

ARAÚJO, Everaldo Cesar da Costa. **Trocadores de Calor**. São Carlos: EdUFSCar, 2018. 108 p.

AOKI, Yuji; LI, Lin; NISHIMURA, Kumiko; ARASHIRO, Yusuke; AMARI, Toru. Dynamic Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate)/ Poly(ethylene 2,6-naphthalate) Blends. **Macromolecules**, Japan, ed. 32, p. 1923-1929, 1999. Disponível em: <https://sci-hub.ru/10.1021/ma981657w>. Acesso em: 20 jul. 2022.

CANEVAROLO, Sebastião. **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 261 p. Disponível em: http://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/QUI%20541_Qu%C3%ADmica%20de%20pol%C3%ADmeros/Livros/Cie%CC%82ncia%20dos%20polimeros%20-%20Canevarolo%20Jr.,%20Sebastia%CC%83o%20V..pdf. Acesso em: 4 jul. 2022.

CELIK, Yasemin; SHAMSUYEVA, Madina; JOSEF ENDRES, Hans. Thermal and Mechanical Properties of the Recycled and Virgin PET—Part I. **Polymers**, Germany, ed. 14, p. 1326, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/7/1326/pdf>. Acesso em: 24 jun. 2022.

OLIVEIRA, Éder; CRUZ, Sandra; KANEKO, Manuela; OLIVEIRA, Fernando; GARCIA, Pâmela. Polímeros reciclados para contato com alimentos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, ed. 4, p. 340-345, 2011. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282011005000052/pdf/polimeros-21-4-340.pdf>. Acesso em: 15 jul. 2022.

DAMAYANTI, Damayanti; WU, Ho-Shing. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. **Polymers**, ed. 13, p. 1475, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/13/9/1475>. Acesso em: 20 ago. 2022.

DUH, Ben. Effect of antimony catalyst on solid-state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). **Polymer**, United States, v. 43, ed. 11, p. 3147-3154, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386102001386>. Acesso em: 5 jul. 2022.

ELAMRI, Adel; ZDIRI, Khmais Zdiri; LALLAM, Abdelaziz; HARZALLAH, Omar. Progress in Polyethylene Terephthalate Recycling. Polyethylene Terephthalate: Uses, Properties and Degradation. **HAL**, France, 2020. Disponível em: <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-02953197/document>. Acesso em: 5 jul. 2022.

FADLALLA, Nabeel. **Management of PET plastic bottles waste through recycling in khartoum state**. 2010. 90 f. Dissertação (Mestrado em Cleaner Production) - Sudan Academy of Science, 2010.

FERREIRA, Antonio Carlos. ESTUDO COMPARATIVO DA TROCA TÉRMICA EM TROCADORES DE CALOR DOS TIPOS CASCO/TUBOS E DE PLACAS. **Unoesc & Ciência - ACET**, Joaçaba, ed. Especial, p. 57-66, 21 set. 2022. Disponível em: https://periodicos.unoesc.edu.br/acet/article/view/1750/pdf_37. Acesso em: 29 jul. 2022.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Recycled Plastics in Food Packaging**. 2022. Disponível em: <https://www.fda.gov/food/packaging-food-contact-substances-fcs/recycled-plastics-food-packaging>. Acesso em: 30 maio 2022.

FORMIGONI, Alexandre. **Reciclagem de PET no Brasil**. 2006. 70 f. Dissertação (Pós Graduação em Engenharia de Produção) - Universidade Paulista, São Paulo, 2006.

FRANZ, Roland; WELLE, Frank. Recycled poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications: Challenge test of an inline recycling process. **Food Additives and Contaminants**, Fraunhofer, v. 95, p. 424-427, 1999. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/11343068_Recycled_polyethylene_terephthalate_for_direct_food_contact_applications_Challenge_test_of_an_inline_recycling_process. Acesso em: 5 jul. 2022.

GILENO, Luciano. **Avaliação do ciclo de vida da reciclagem de garrafas PET em contexto brasileiro: rotas B2B (bottle-to-bottle) and B2F (bottle-to-fiber)**. 2020. 147 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) - Universidade de Alfenas, Poços de Caldas, 2020.

HENTOUX, Miguel. **Análise da cadeia de valor da reciclagem de PET com ênfase no PET-PCR grau alimentício**. 2018. 39 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

HOLGUIN, Isabel. **Estudo do comportamento do PP e PET reciclados submetidos a intempéries e suas possíveis aplicações**. 2015. 99 f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

ISOLDI, Ana Beatriz Godoy. **Estudo do efeito da dose de rádioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato) de etileno - PET reciclado**. 2003. 72 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

JUNIOR, Aldo Batista Soares et al. **Processo para produção de resinas à base de poli(tereftalato de etileno), resinas à base de poli(tereftalato de etileno) e uso das referidas resinas**. Titular: Ideom Tecnologia Ltda, Universidade Federal do Rio de Janeiro. PI 1003219-3 A2. Depósito: 11 ago. 2010. Concessão: 02 mai. 2012. Disponível em: https://pantheon.ufrj.br/bitstream/11422/1858/1/PI_10032193A2.pdf. Acesso em: 1 jun. 2022.

KAKAÇ, Sadık; LIU, Hongtan; PRAMUANJAROENKIJ, Anchasa. **Heat Exchangers: Selection, Rating, and Thermal Design**. 4. ed. Boca Raton: CRC Press, 2020. 546 p.

MALLOW, Ole; SPACEK, Stefan; SCHWARZBÖCK, Therese; FELLNER, Johann; RECHBERGER, Helmut. A new thermoanalytical method for the quantification of microplastics in industrial wastewater. **Environmental Pollution**, v. 259, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0269749119351413>. Acesso em: 16 ago. 2022.

MANCINI, Sandro; MATOS, Itley; ALMEIDA, Rômulo. Determinação da Variação da Viscosidade Intrínseca do Poli (Tereftalato de Etileno) de Embalagens. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, ed. 2, p. 69-73, 2004. Disponível em: <https://www.revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282004000200008/pdf/polimeros-14-2-69.pdf>. Acesso em: 15 ago. 2022.

MARTINS, Ana Paula. **Adequabilidade do processo de moldação rotacional para o processamento de poli(tereftalato de etileno) reciclado**. 2016. 153 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Polímeros) - Universidade do Minho, Braga, 2016.

MATOS, Monique. **Revisão sobre o Poli(tereftalato de etileno), com ênfase na aplicação em garrafas de bebidas**. 2015. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais) - Centro Universitário Estadual da Zona Oeste, Rio de Janeiro, 2015.

NAVARRO, R et al. The influence of polyethylene in the mechanical recycling of polyethylene terephthalate. **Journal of Materials Processing Technology**, Spain, v. 195, p. 110-116, 2008. Disponível em: [tps://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013607004761](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924013607004761). Acesso em: 31 ago. 2022

OLIVEIRA, Dayse. **Desafios e oportunidades para a logística reversa do PET no Brasil**. 2014. 44 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Industrial Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2014.

BIKALES, Norbert; KROSCWITZ, Jacqueline; MARK, Herman; MENGES, Georg. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. 2. ed. USA: Wiley-Interscience, 1988. 858 p. v. 12.

PIVA, Ana Magda; WIEBECK, Hélio. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artliber, 2004. 111 p.

PRETTE, Lucas. **Caracterização físico-química de PET ramificado e de duas blendas com reciclado**. 2004. 159 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

ROMÃO, Wanderson; SPINACÉ, Márcia; DE PAOLI, Marco. Poli(Tereftalato de Etileno), PET: Uma Revisão Sobre os Processos de Síntese, Mecanismos de Degradação e sua Reciclagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, ed. 2, p. 121-132, 21 set. 2022. Disponível em: <https://revistapolimeros.org.br/article/10.1590/S0104-14282009000200009/pdf/polimeros-19-2-121.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2022.

SAMPERI, Filippo; PUGLISI, Concetto; ALICATA, Rossana; MONTAUDO, Giorgio. Thermal degradation of poly(butylene terephthalate) at the processing temperature. **Polymer Degradation and Stability**, Italy, ed. 83, p. 11-17, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237883962_Thermal_degradation_of_polybutylene_terephthalate_at_the_processing_temperature. Acesso em: 16 ago. 2022.

SANTOS, Antonio. **Estudo da reciclagem do poli(tereftalato de etileno) – PET pós-consumo e de suas propriedades, quando submetido à radiação ionizante**. 2008. 63 f. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações). Universidade Federal de São Paulo, São Paulo, 2008.

SCHEIRS, John. **Polymer Recycling: Science, Technology and Applications**. New York: Wiley & Sons, 1998. 611 p. v. 10.

SOARES, Camila. **Avaliação do desempenho ambiental da reciclagem de PET grau garrafa**. 2017. 73 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.

TEIXEIRA, Reinaldo. **Aplicação de controlador preditivo não linear a um reator de policondensação**. 2003. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

WELLE, Frank. Twenty years of PET bottle to bottle recycling — An overview. **Resources, Conservation and Recycling**, Germany, v. 55, ed. 11, p. 865-1118, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344911000656>. Acesso em: 21 set. 2022.