

A Influência do Uso de Polietileno Tereftálico Virgem (Pet-V) e Pós-Consumo Reciclado (Pet-Pcr), nos Parâmetros de Qualidade na Produção de Embalagens Destinadas a Bebidas/

An Influence of the Use of Terephalic Virgin Polyethylene (Pet-V) and Recycled Post-Consumption (Pet-Pcr) on Quality Parameters in the Production of Beverage Packaging

DOI:10.34117/bjdv6n1-159

Recebimento dos originais: 30/11/2019

Aceitação para publicação: 15/01/2020

Eliana Bueno

Formação acadêmica mais alta: Mestre em Engenharia de Processos

Instituição: Universidade Federal do Pará - UFPA

Endereço: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

E-mail: eliana.beiga@hotmail.com

Edinaldo José de Sousa Cunha

Formação acadêmica mais alta: Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

Instituição: Universidade Federal do Pará - UFPA

Endereço: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

E-mail: cunha.edinaldo@gmail.com

Lêda de Azevedo Racanelli

Formação acadêmica mais alta: Mestre em Engenharia de Processos

Instituição: Universidade Federal do Pará - UFPA

Endereço: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

E-mail: lbsracanelli@hotmail.com

José Antônio da Silva Souza

Formação acadêmica mais alta: Doutor em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia

Instituição: Universidade Federal do Pará - UFPA

Endereço: 66075-110, Belém, PA, Brasil.

E-mail: jass@ufpa.br

RESUMO

A maior aplicação do PET reciclado é destinada para garrafas bottle2bottle. Essa tecnologia é usada com sucesso nos países da Europa e América Central desde 1991, no entanto no Brasil é pouco explorada fazendo com que os indicadores de reciclagem permaneçam muito aquém da expectativa da Política Nacional de Resíduos Sólidos. Os motivos desse trabalho estão

relacionados a saber o porquê do atraso da utilização dessa tecnologia no Brasil, por isso o objetivo geral é apresentar a influência do uso de PET-V e PET-PCR nos parâmetros de qualidade da produção de embalagens destinadas a bebidas e especificamente comparar os valores de migração de residual de químicos e das características de qualidade das embalagens para bebidas fabricadas a partir da mistura do PET-V e do PET-PCR. Foi usada proporção de 80/20 em produção de larga escala no processo de dois estágios em pré-formas de 41g e garrafas de 2000 ml. Os resultados de migração, AA, burst test, queda livre e stress cracking mantiveram-se semelhante ao PET-V. A viscosidade intrínseca sofreu queda brusca acarretando em desvio na distribuição de material, capacidade volumétrica e expansão dimensional submetido à temperatura (EDT) da garrafa. Houve detecção de variação no tamanho, formato e cor dos pellets do PET-PCR e aparecimento de alto índice de black speck menores do que 0,5 mm.

Palavras-chave: PET; PET-PCR; Bottle2Bottle; garrafas; reciclagem; qualidade.

ABSTRACT

The largest application of recycled PET is intended for bottle2bottle bottles. This technology has been used successfully in the countries of Europe and Central America since 1991, however in Brazil it is little explored, causing the recycling indicators to remain far below the expectation of the National Solid Waste Policy. The reasons for this work are related to the reason for the delay in the use of this technology in Brazil, so the general objective is to present the influence of the use of PET-V and PET-PCR on the quality parameters of the production of packaging for beverages and specifically to compare the residual migration values of chemicals and the quality characteristics of the beverage cartons manufactured from the PET-V and PET-PCR blends. Proportion of 80/20 in large-scale production in the two-stage process in 41g preforms and 2000ml bottles. The migration results, AA, burst test, free fall and stress cracking remained similar to PET-V. The intrinsic viscosity fell sharply, leading to a deviation in material distribution, volumetric capacity and dimensional expansion under temperature (EDT) of the bottle. There was detection of variation in size, shape and color of PET-PCR pellets and appearance of high black speck index less than 0,5 mm.

Keywords: PET; PET-PCR; Bottle2Bottle; bottles; recycling; quality

1 INTRODUÇÃO

De acordo com as estatísticas [1] a Associação Brasileira das Indústrias de PET – ABI-PET, apresentou dados dentre os quais as embalagens rígidas de plástico, o PET, possui cerca de 20% da fatia do mercado, isso equivale a um total de 22,7 bilhões de embalagens produzidas somente no ano de 2016, sendo que a maior produção é destinada para bebidas alimentícias, cerca de 17,2 bilhões de unidades. Do volume total de consumo de PET, apenas 5% é utilizada para fins não alimentícios. E mais de 60% é empregada para refrigerante e água mineral. Em todo o Brasil, apenas 51% de PET é reciclado, enquanto o alumínio tem 98% de seu volume

reciclado e o papelão possui 59%. O vidro e as latas de aço apresentam 47% do volume reciclado e os outros plásticos e caixas assépticas 22% e 21% consecutivamente.

Apesar da existência da Política Nacional de Resíduos Sólidos de 2010 (PNRS), LEI 12.305/2010, o Brasil não conseguiu evoluir com reciclagem do PET. Dados mostram que em 2008 o percentual de reciclagem era de 55% (253 mil toneladas), em 2012 atingiu 59% (331mil toneladas), mas teve queda em 2015 com 51% (274 mil toneladas) [1]. Antes da liberação do uso de PET-PCR para embalagens em contato direto com alimentos através da Resolução da Diretoria Colegiada – RDC nº20, de 26 de março de 2008, todo PET reciclado era direcionada para aplicação não alimentícia. Entre 2016 e 2017, 60% da aplicação do PET reciclado foram destinados para o processo de garrafas bottle2bottle, ou seja, para garrafas de bebidas. Somente 20% do volume reciclado foi para as indústrias têxteis e 7% para automotivos [1]. Com esses dados é possível perceber que a maior demanda do mercado de PET é a fabricação de garrafas para bebidas, seja para refrigerantes, sucos ou água mineral. O aumento do percentual da reciclagem do PET está diretamente proporcional ao consumo do reciclado na indústria de embalagens alimentícias, salvo a problemática da cadeia logística e da política de recolhimento de material descartado.

Países da Europa e América Central usam a tecnologia bottle2bottle desde 1991 em que ocorreu a primeira aprovação nos Estados Unidos [2]. No Brasil a Agência Nacional de Vigilância Sanitária - AN-VISA estabeleceu os requisitos gerais e critérios de avaliação, aprovação/autorização e registro sanitário somente em março de 2008 e a primeira garrafa aprovada com essa tecnologia ocorreu em 2011 pela Coca Cola.

A tecnologia do PET-PCR, apesar de ser uma realidade estabelecida há mais de 20 anos em outros países, não evoluiu no mercado brasileiro e é pouco explorada tanto na prática quanto na literatura. Por conta disso, questionou-se qual seria o motivo do atraso da implementação desta tecnologia no Brasil? O processo produtivo que utiliza o PET-PCR atende os parâmetros da qualidade da embalagem exigidos pelo mercado brasileiro?

As exigências da legislação da ANVISA pedem que haja a comprovação da garantia de sistemas de controle de processo, de qualidade e monitoramento analítico que assegure a integridade do alimento [3]. Para os fabricantes, a preocupação está relacionada com a manutenção da qualidade das propriedades físicas e mecânicas da embalagem que são comparadas entre PET virgem e PET-PCR. Também, da garantia da produtividade em larga escala já que serão incrementadas novas etapas no fluxo produtivo de dois estágios, das quais existe a pré-forma e garrafa. Neste contexto, este trabalho se justifica por apresentar dados

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

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As amostras do PET-PCR submetidas às análises de migração e características de qualidade seguiram as especificações iguais às do PET-V, e com os seguintes parâmetros técnicos: proporção de 80% de resina PET-V do fabricante A e 20% de resina PET-PCR do fabricante B; máquina injetora Husky Hypet 500ton 128cavidades; máquina sopradora Sidel SBO 12/12 modelo universal; empresa do PIM como fabricante de pré-formas; empresa da cidade de Jundiaí – SP como fabricante das garrafas; pré-forma de 41g e garrafas de 2000 ml NR PET.

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

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

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

Os valores de migração de residual de químicos do PET-PCR foram obtidos através de ensaios de migração total e específica de metais. Os ensaios foram realizados em laboratórios credenciados pela AN-VISA, com base nas Resoluções [4] e [5] do Regulamento Técnico Mercosul / GMC / RES. n° 32/10 de 15/06/2010. Houve a determinação por emissão óptica com plasma indutivamente acoplado com configuração axial (ICP OES) e geração de vapor frio para mercúrio e arsênio (CVG-ICO OES). Também, a realização do método potenciométrico para fluoretos do Standard Methods 4500F°C. Método íon-seletivo da Norma

DIN EN, Série 1186 (EN 1186-1 “Materials and articles in contact with foodstuffs – Plastics – Part 1: Guide to the selection of conditions and test methods for overall migration”).

Para a comparação da qualidade das embalagens para bebidas fabricadas a partir do uso da mistura do PET-V e PET-PCR em uma proporção de 80/20, foram consideradas características nas pré-formas e nas garrafas. Para pré-formas foi considerado: a viscosidade intrínseca (VI) que seguiu a ASTM 4603/2003 por dissolução e viscosímetro capilar cedidos pela empresa do Pólo industrial de Manaus utilizando o equipamento Lauda; o acetaldeído (AA) que usou o método da norma ASTM F2013/2005 utilizando cromatógrafo gasoso Perkinelmer, gás nitrogênio, hidrogênio, ar sintético, padrão de AA e micro seringa; a análise visual: black speck (manchas pretas) e variação de cor.

Para qualidade das garrafas sopradas foram realizados 36000 sopros em pré-formas. Uma garrafa de cada molde de sopro foi escolhida de forma aleatória para as análises, sendo consideradas as seguintes características: o dimensional usando um traçador de altura digital mitutoyo com apalpador; espessuras usando equipamento magna-mike com esferas de 1/8 polegadas nas regiões críticas das garrafas (ombro superior, ombro, corpo, cintura, calcanhar, área do fundo, curvatura, ponto de injeção); o stress cracking submetendo as garrafas carbonatadas sob uma solução de NaCl a 0,2%; a capacidade volumétrica usando a razão Capacidade =Peso/Densidade; a Queda Livre com inclinação de 60° a altura de 1,8metros; o Burst Test com equipamento Flutrol modelo fabricado em 2006-2007 com marcador de pressão, suprimento de ar comprimido e sistema de drenagem para escoamento de água; a expansão dimensional submetido à temperatura e pressão conhecida e controlada (EDT) usando câmara de temperatura controlada e traçador de altura mitutoyo.

Para argumentação de resultados foi realizado análise de cristalinidade usando uma coluna de gradiente de densidade com soluções de xilol tetra cloreto de carbono com a metodologia ASTM D1505. Também foi realizado análise térmica por de Calorimetria exploratória diferencial (DSC) da Mettler Toledo.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 MIGRAÇÃO DOS RESÍDUOS QUÍMICOS

Todos os valores obtidos dos ensaios de migração estão abaixo dos limites estabelecidos por [5] e [6]. Através da Tabela 1 pode-se perceber, portanto, que assim como o PET-V, a mistura 80/20 de PET-V e PET-PCR atende os requisitos legais de migração da

embalagem. Os elementos considerados foram: zinco, bário, flúor, boro, antimônio, prata, chumbo, estanho, arsênico, cobre, mercúrio, cromo, cádmio.

Tabela 1: Resultados de Migração Total e Específica PET-PCR.

ELEMENTOS	PET-PCR 80/20 (MG/KG)	LEGISLAÇÃO (MG/KG)
TOTAL (ÁCIDO ACÉTICO)	30,8	< 50,00
ZINCO	0,5	< 25,0
BÁRIO	0,5	<1,0
FLÚOR	0,5	<0,5
BORO	0,1	<0,5
ANTIMÔNIO	0,04	< 0,04
PRATA	0,02	<0,05
CHUMBO	0,01	< 0,01
ESTANHO	0,1	< 1,2
ARSÊNIO	0,005	< 0,01
COBRE	0,05	< 5,0
MERCÚRIO	0,001	< 0,005
CROMO	0,005	< 0,05
CÁDMIO	0,002	< 0,005

3.2 ACETALDEÍDO

O acetaldeído (AA) é uma substância derivada do petróleo, inerente ao processo de fabricação da resina. A geração de AA ocorre por meio de degradação do polímero quando exposto a tempo de residência demasi-ado e ao calor excessivo, principalmente nas etapas de secagem e fusão, ou seja, na extrusão do flakes do processo da resina PCR e na secagem e extrusão/cisalhamento da resina no processo de injeção [7]. Com os resultados plotados na Figura 1, pode-se observar que houve assertiva aditivização na etapa de SSP no processo da resina PET-PCR de maneira que os parâmetros de injeção, principalmente no processo de secagem e cisalhamento, absorveram qualquer eventual mudança com o incremento do PET-PCR sem aumentar a geração de AA, em comparação com os resultados dos testes de garrafas produzidas com PET-V, garantindo o atendimento aos limites de qualidade considerados pela empresa de 5ppb, pois não foi observado relevante diferença entre os resultados de AA da produção do PET-V e da mistura de PET-V e PET-PCR na proporção de 80/20 sob conceito estatístico. O desvio padrão overall dos resultados do PET-V foi de 0,64 e CPU de 2,83 e da mistura PET-V com PET-PCR, o desvio padrão overall foi de 0,55 e CPU de 2,45.

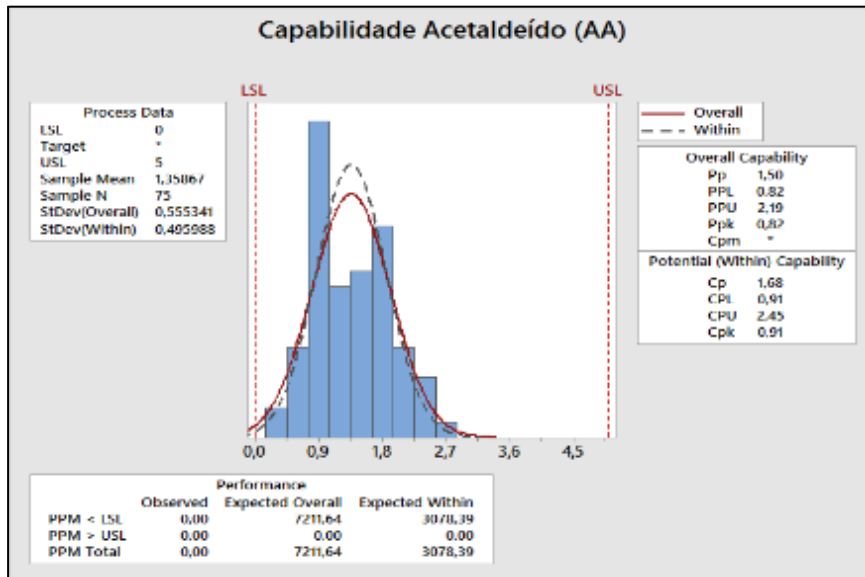


Figura 1: Capabilidade Acetaldeído (AA) – PET-PCR

3.3 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Os resultados representam uma variação maior do que os limites encontrados no PET-V de mínimo de 0,80dL/g e máximo de 0,84dL/g. Não projetam processo estável, há uma incapacidade do processo em manter a VI próximo da VI do PET-V. O desvio padrão *overall* foi de 3,56 e CPK de -0,31. A média encontrada foi de 0,79DL/g, é perceptível o deslocamento da curva tendendo para o resultado mínimo.

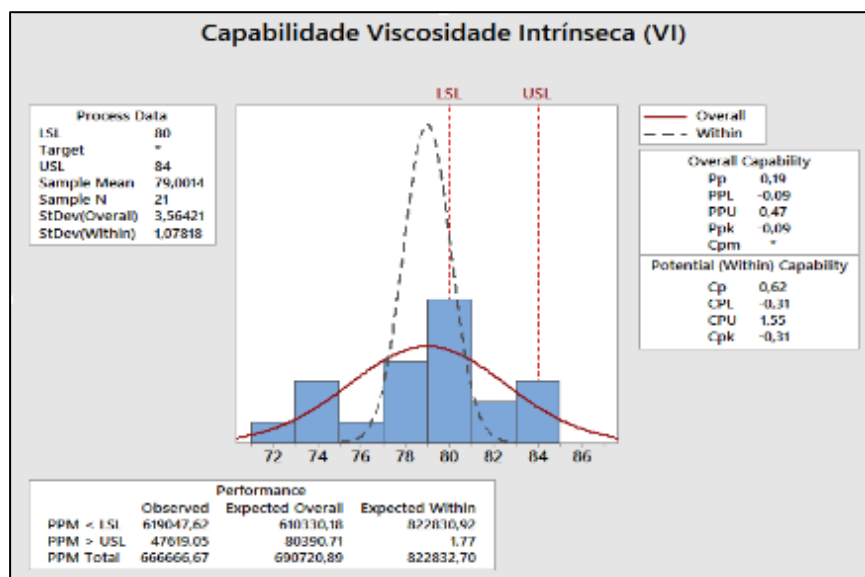


Figura 2: Capabilidade Viscosidade Intrínseca (VI) – PET-PCR

De acordo com [9], o processo de secagem é controlado quando a queda da VI for inferior ou igual a 5% do valor inicial, qualquer perda maior irá aumentar o grau de cristalinidade do polímero, o que atinge a qualidade da claridade, brilho e transparência das pré-formas. A absorção de água pela resina PET ocorre até uma concentração de equilíbrio que depende de vários fatores, tais como tempo e temperatura de armazenagem, umidade relativa da atmosfera, cristalinidade, formato e tamanho dos grãos [7]. Considerando que os fatores de tempo e temperatura de armazenagem e a umidade relativa da atmosfera permanecem nos mesmos padrões, pode-se isolar os fatores de cristalinidade e formato dos grãos da resina para investigação da causa da variação dos resultados de VI entre PET-V e mistura com PET-PCR. Para efeito de conhecimento foi comparado a resina virgem com a resina PCR a olho nu e observou-se uma sensível diferença. Como pode-se observar, na Figura 3, o PET-PCR tem menor tamanho e não possui cortes padronizados comparado com o PET-V. Ainda, segundo [7], quanto menor é o tamanho do grão, maior será a umidade de equilíbrio na resina, e esse efeito é atribuído à maior área superficial à adsorção (para uma mesma quantidade de amostra, quanto menor é o grão, maior é a área superficial total).

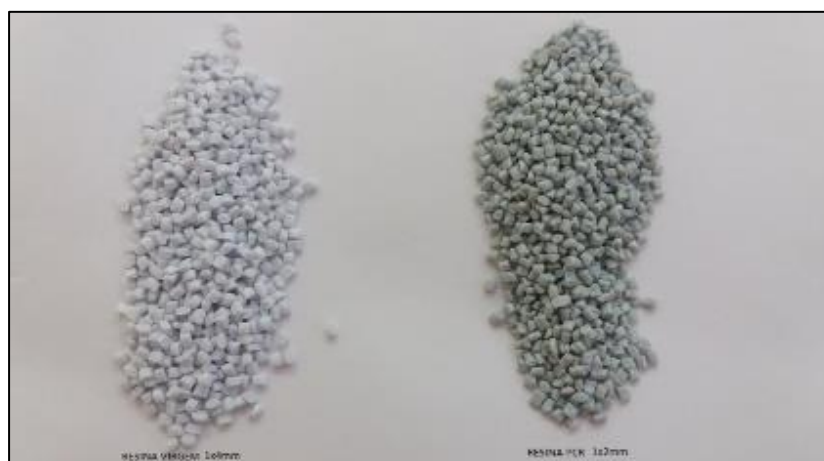


Figura 3: Comparação visual entre resina virgem e resina PCR

Apesar de não ter considerado análise de cristalinidade nesse trabalho, foi realizado a comparação entre PET-V e PET-PCR pelo método [10], já que possui grande influência no processo de secagem acarretando assim na estabilidade da viscosidade intrínseca (VI). Como resultado, obteve-se 52,7% no PET-PCR e 55% no PET-V, demonstrando que o PET-PCR absorve umidade mais rapidamente do que o PET-V. A Figura 4 ilustra o efeito do grau de cristalinidade da resina na absorção de água, quando exposta a uma atmosfera com 50% de umidade relativa e temperatura ambiente de 25°C. Nas mesmas condições de temperatura,

umidade relativa, forma e tamanho dos grãos, a absorção de água é muito mais rápida e em maior quantidade quanto menos cristalino for o PET. Portanto, levando em consideração esse efeito, a alta cristalinidade das resinas PET contribui para uma menor absorção de umidade durante o período de estocagem [7].

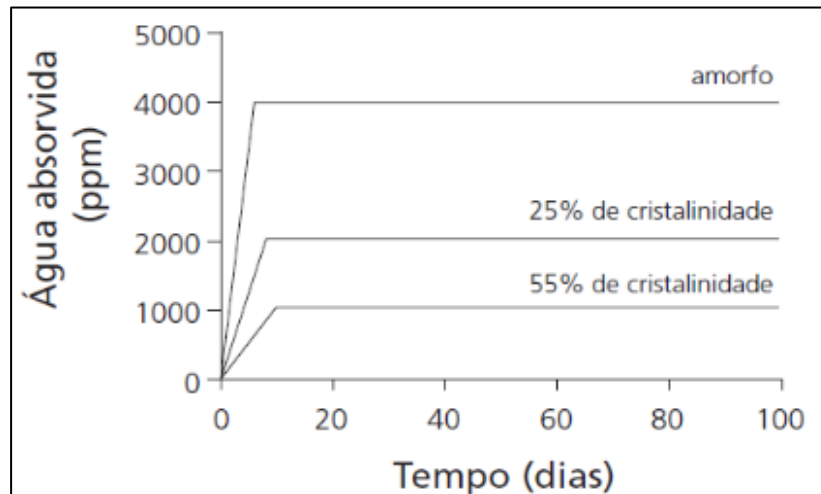


Figura 4: Efeito da cristalinidade na umidade dos grãos

3.4 CARACTERÍSTICA VISUAL – *BLACK SPECK* – MANCHAS PRETAS

Defeitos visuais específicos de black speck ocorrem quando há soltura de pequenos pedaços de material carbonizado. Quando ocorre aparecimento de black speck acima de 3mm ou cujo somatório das medidas na maior dimensão seja maior que 3mm nos produtos fabricados com resina virgem, é considerado defeito crítico, sem tolerância de aceitação. Quando a dimensão for abaixo de 3mm, o controle é estético e a produção monitorada para correção e melhoria. Durante o acompanhamento de black speck com PET-V e PET-PCR não houve evidências de aparecimento nas dimensões maiores ou iguais à 3mm. Ocorreu aparecimento nas dimensões entre 0,5mm e 1mm e menores do que 0,5mm. A Figura 5 apresenta o resultado das inspeções de monitoramento visual nas dimensões entre 0,5mm a 1mm, e observou-se que na maioria da amostragem não foi observado black speck, e o maior número de peças detectado foi 6 em três amostras.

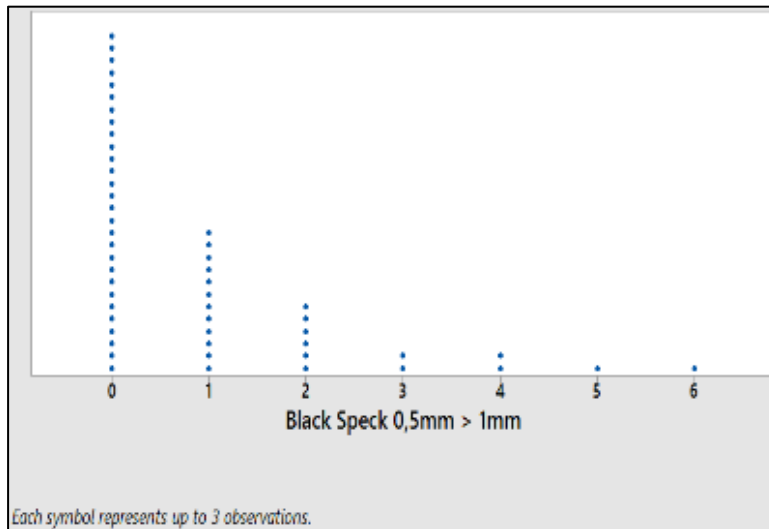


Figura 5: Resultado de análise visual black speck 0,5mm > 1mm

Analisando os resultados através da Figura 6, foi possível perceber que existe a possibilidade de especificação de no máximo 10 para expectativa de 0ppm fora dos limites máximos. Já na Figura 7, o resultado das inspeções de monitoramento visual nas dimensões menores do que 0,5mm, verificou-se que na maioria da amostragem, foram observados 10 pré-formas com *black speck*, sendo que em houve amostras com até 70 pré-formas. As pré-formas com *black speck* < 0,5mm foram sopradas e as garrafas submetidas à análise visual, o resultado foi satisfatório, pois o *black speck* expandido foi atenuado e a visualização a olho nu foi imperceptível.

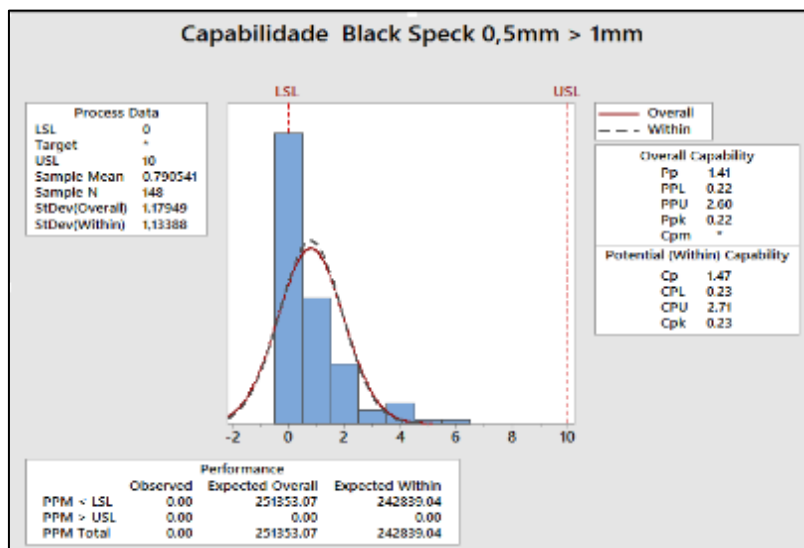


Figura 6: Capacidade de análise visual black speck 0,5mm > 1mm

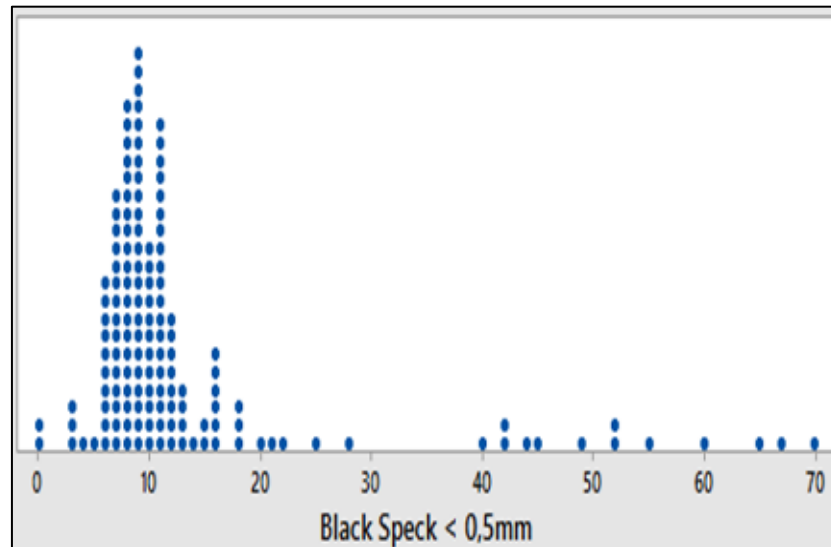


Figura 7: Resultado de análise visual *black speck* < 0,5mm

Os resultados da Figura 8 mostraram ser possível a possibilidade de especificação de no máximo 90 para expectativa de 0ppm fora dos limites máximos para *black speck* menores que 0,5mm.

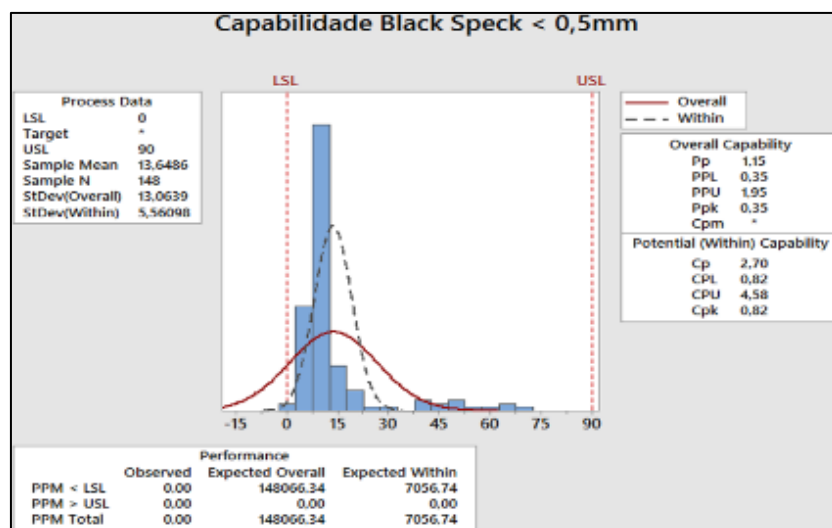


Figura 8: Capabilidade de análise visual *black speck* < 0,5mm

3.5 CARACTERÍSTICA VISUAL – VARIAÇÃO DE COR

A variação de cor das pré-formas é um defeito crítico, pois tem influência direta no processo de sopro. Segundo [7], a qualidade do processo de sopro depende da repetibilidade da fabricação das embalagens e a homogeneidade da produção é assegurada pelo mesmo

processo de aquecimento para todas as pré-formas e pelo sincronismo de estiramento/sopro. Quando há diferenças na cor das pré-formas, a absorção da temperatura é diferente entre elas, o que compromete o perfil de aquecimento e conseqüentemente influência na bi-orientação das moléculas trazendo instabilidade na distribuição de material na garrafa. O monitoramento dessa característica não foi relatado em números de elementos, apenas verificação do surgimento. A Figura 9 demonstra a foto de constatação da variação de cor das pré-formas durante o processo produtivo. Nela também notar a variação de cor nos pellets de resina PCR.



Figura 9: Diferença de cor das amostras

A aditivção de pigmentos corantes no processo da resina PET-PCR é proporcional a necessidade de melhorar a característica amarelada da resina, resultado de degradações por oxidação e térmicas. Quando ocorre degradações, há perdas de reagentes químicos auxiliares da resina que devem ser compensados a fim de melhorar o desempenho no processo de injeção e sopro, a Tabela 2 demonstra os resultados dos reagentes mais comuns e a comparação entre PET-V e PET-PCR.

Tabela 2: Reagentes auxiliares do PET-V e PET-PCR.

RESINA	IPA (%) ÁCIDO ISOFLÁTICO PURIFICADO	DEG (%) DIETILENOGLICOL	FÓSFORO (PPM)	ANTIMÔNIO (PPM)	COOH (MMOL/KG)
PCR	1,83	1,43	13	269	32,4
VIRGEM	2,00	1,40	12	210	23

3.6 DIMENSIONAL DAS PARTES CRÍTICAS E ESPESSURA DA DISTRIBUIÇÃO DE MATERIAL NA GARRAFA

A Figura 10 apresenta as partes críticas das garrafas consideradas nesse estudo usando como referência o que já é utilizado para controle em produção com PET-V. A altura total, o diâmetro NR e a 3 e 4 da garrafa permaneceram dentro da variabilidade do PET-V especificada pelo histórico da empresa. A distribuição do material na garrafa exposto pela medida de espessura não permaneceu dentro das especificações, exceto a área 7 e 0. Pode-se dizer que a janela do processo relacionado ao sincronismo do perfil de aquecimento das pré-formas com as etapas de estiramento e pré-sopro necessita de melhoria. Uma das hipóteses levantada do desvio da espessura é a variação de cor identificada nas pré-formas e outra é diferença do Tg entre o PET-V e o PET-PCR com variação no DSC entre 75,42°C a 87,30°C.

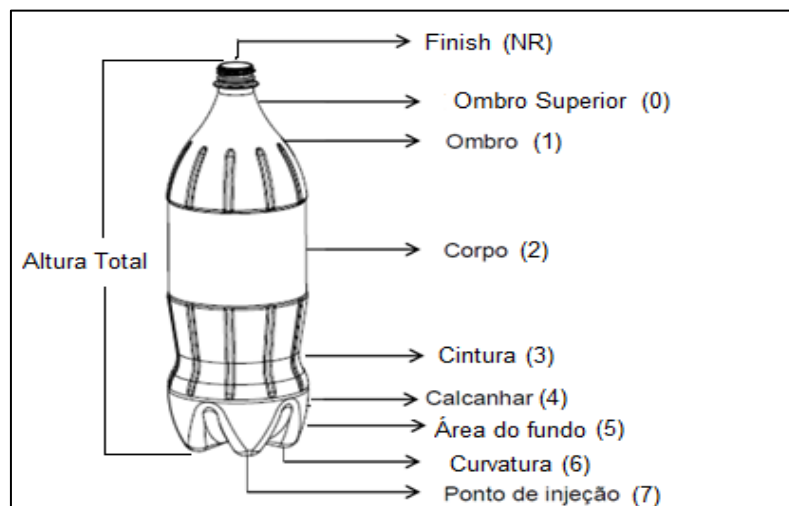


Figura 10: Indicação das regiões para medição na garrafa PET

3.7 STRESS CRACKING

As amostras de todos os moldes de garrafas 2000ml submetidas ao teste de stress *cracking* resistiram há 15 minutos sob submersão da base em solução NaOH a 2%, assim como ocorre com as garrafas com PET-V. O resultados obtidos na Tabela 3 mostram que as mesmas amostras foram submetidas ao teste *burst* e não estouraram, o que representa resistência mecânica similar a das garrafas com PET-V. Em comparado às garrafas sopradas

com PET-V, não houve desvios na qualidade. Pode-se afirmar que estrutura molecular do material permaneceu estável, mesmo com a mistura de resinas virgem e PCR.

Tabela 3: Resultado stress cracking - garrafas 2000ml com PET-PCR

NÚMERO DO MOLDE	TEMPO (MIN)	OBSERVAÇÃO
1	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
2	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
3	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
4	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
5	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
6	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
7	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
8	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
9	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
10	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
11	15	NÃO ESTOUROU NO BURST
12	15	NÃO ESTOUROU NO BURST

Segundo [7], a orientação molecular torna o material mais resistente ao aparecimento de “*crazing*” devido à redução do volume de vazios e à maior estabilidade da estrutura quando exposto aos agentes de “stress-cracking”. A transição entre o modo de fratura dúctil para frágil, pela exposição aos agentes de “stress-cracking” é deslocada para maiores tempos e temperaturas de exposição com o aumento da orientação molecular. Por esse motivo, a base das garrafas é em geral mais suscetível à formação de “*crazing*” devido ao seu caráter amorfo e baixa orientação. Pode-se dizer que a estrutura molecular do material permaneceu estável, mesmo com a mistura de resinas virgem e PCR.

3.8 CAPACIDADE VOLUMÉTRICA

Os resultados dos testes de capacidade volumétrica permaneceram dentro da legislação cuja tolerância é de $\pm 5\text{mL} + 2,5\%$ do Volume Nominal [11]. Comparando com os limites obtidos das garrafas com PET-V, os valores individuais permaneceram conforme demonstrado na Figura (11(a)). No entanto os resultados médios permaneceram ficaram abaixo (Figura 11 (b)).

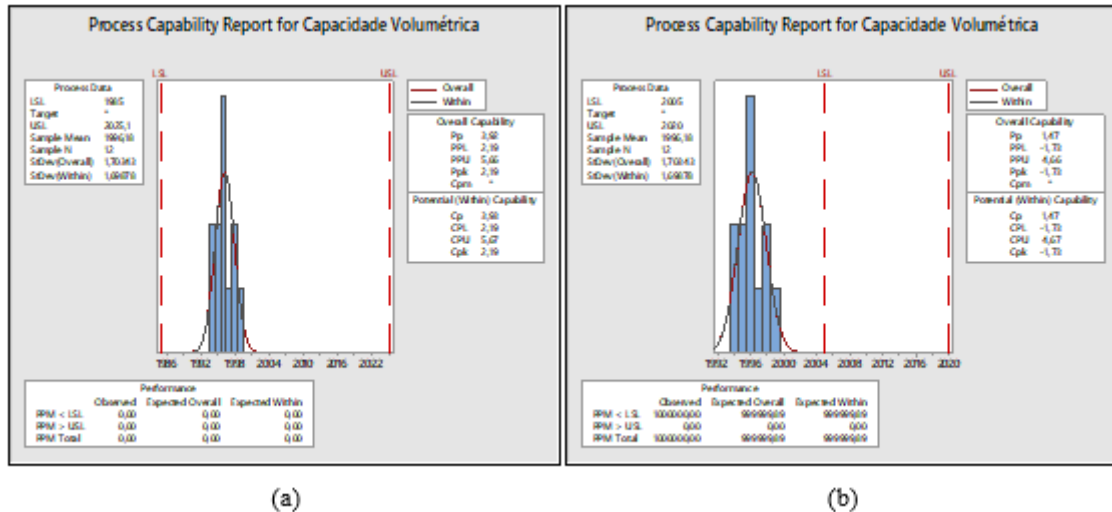


Figura 11: Capacidade volumétrica individual (a) e Capacidade volumétrica média (b)

Segundo [12] os fatores que influenciam na capacidade volumétrica são: temperatura de processo (saída do forno), tempo de sopro (resfriamento da garrafa), temperatura do molde e regulagem da compensação. A temperatura de processo e o tempo de sopro são diretamente proporcionais ao volume imediato da garrafa. A temperatura do molde é inversamente proporcional ao volume imediato da garrafa. Pode-se dizer que a janela do processo relacionado ao tempo e temperatura necessita de melhoria e o desvio identificado não argumenta correlação com a mistura do PET-PCR com o PET-V, uma vez que há condições de ajustes no processo.

A Figura 12 demonstra graficamente a janela do processo de transformação de pré-forma para garrafa. O eixo x, que se refere a temperatura tem escala de 60 a 300°C, sendo que o pico mais alto da fusão da resina PET para injeção de pré-formas está entre 265°, iniciando em 240° e terminando em 290°, e o TG (transição vítrea) tem pico na escala de 78°C, logo após o processo de sopro que possui a janela entre 100°C e 120°, não podendo se demorar na acumulação de energia para não entrar na zona de cristalização esferulítica.

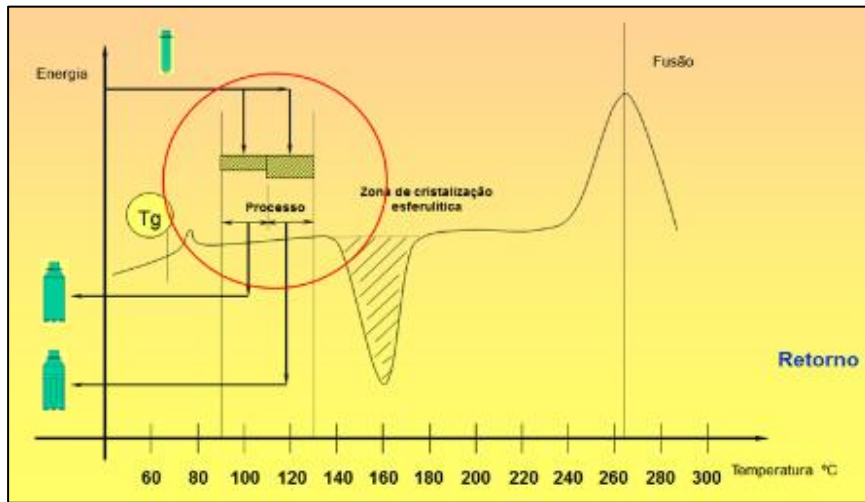


Figura 12: Processo de transformação de pré-forma para garrafa

A correlação com a mistura do PET-PCR com o PET-V e a instabilidade de temperatura do processo de sopro pode ser observado na Figura 13 através da DSC. E como pode-se perceber, as variações de temperaturas do PET-PCR, inclusive a Tg tem variação entre 75,42°C a 87,30°C, enquanto o PET-V alcança de 75°C a 80°C.

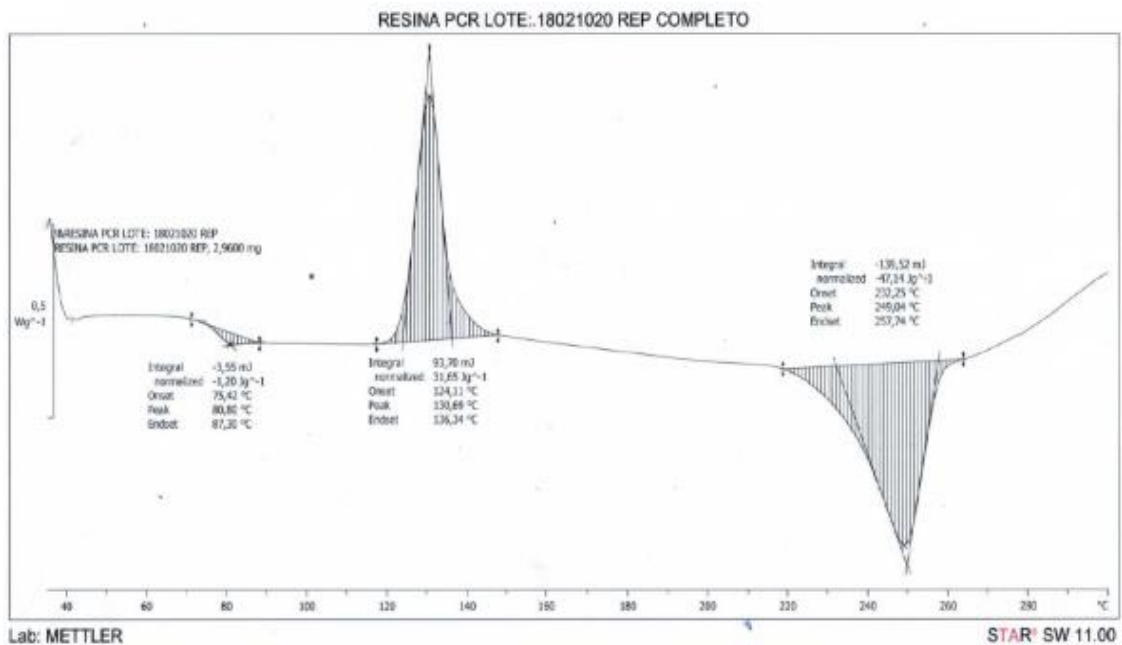


Figura 13: DSC da resina PET-PCR

3.9 QUEDA LIVRE

De acordo com a Tabela 4 pode-se perceber que não houve ruptura nas garrafas submetidas ao teste de queda livre, tanto na posição vertical como na horizontal. A propriedade de flexibilidade e resistência mecânica do material não apresentou variação comparada ao PET-V e a mistura do PET-PCR.

Tabela 4: Queda livre - garrafas 2000ml com PET-PCR

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

3.10 BURST TEST

Os resultados positivos do *burst test* corroboram a boa flexibilidade e resistência mecânica do material, pois como pode-se perceber na Tabela 5, houve resistência de 174psi de pressão, ou seja, atingindo resistência satisfatória e com a não ocorrência de explosão não no fundo da garrafa, que é uma região mais crítica.

Tabela 5: *Burst test* - garrafas 2000ml com PET-PCR

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

3.11 TESTE DE EXPANSÃO DIMENSIONAL SUBMETIDO À TEMPERATURA (EDT)

A queda do *fill point* foi afetada devido à expansão do diâmetro 2 e 3 que apresentou maior instabilidade quando submetido à 38°C. Na Figura 14 é possível observar um CPK baixo de 0,18 e média de 87,5mm. O teste EDT expõe as alterações de expansão quando submetido ao calor e ao tempo, é resultado da distribuição do material. As mesmas hipóteses levantadas do desvio da espessura são para o desvio EDT que é a variação de cor identificada nas pré-formas e a diferença do Tg entre o PET-V e o PET-PCR.

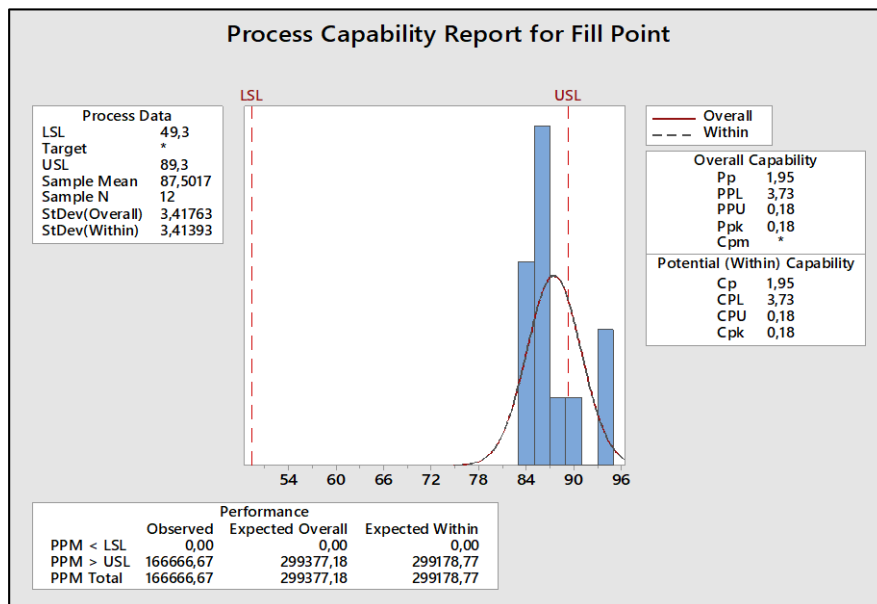


Figura 14: Fill Point 24h 38°C

4 CONCLUSÕES

A partir dos resultados dos ensaios, pode-se afirmar que o uso do PET-PCR tem influência significativa na questão da qualidade das garrafas. A mistura de PET-V e PET-PCR em 80/20 demonstrou que a variação do tamanho, formato, cristalinidade, cor da resina, variação alta do Tg (Temperatura de transição vítrea) e Tm (Temperatura de fusão) acarretaram em desvios na qualidade e produtividade, tais como a queda drástica da VI, o surgimento de black speck, a variação de cor, a dificuldade na distribuição de material.

Porém mostrou-se aprovado às características de resistência mecânica comprovadas

pelos testes burst test, queda livre e stress *cracking*.

A mistura de PET-V e PET-PCR em 80/20 não sofreu nenhuma alteração nos requisitos legais de acordo com os ensaios de migração e também não trouxe aumento de AA. Durante a pesquisa não foi identificado exigência legal quanto a normalização relacionada a contaminação biológica do PET-PCR e também não foi encontrado nenhuma literatura. Há de acreditar-se que não exista esta preocupação já que a temperatura de fusão do polímero é em torno de 245°C. O PET-PCR está no mercado a preços mais ou menos similares aos polímeros de PET-V, portanto, a sua utilização em garrafas não está levando a uma significativa redução de custos da fabricação, mas está sendo impulsionada pelo apelo da sustentabilidade. Uma vez que a tecnologia B2B, ou produção da resina PCR seja de fato similar ao PET-V principalmente nos detalhes exposto por esse trabalho, espera-se que haverá um crescimento positivo desta tecnologia no Brasil.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a CAPES, PRODERNA, UFPA e a empresa pelo incentivo a pesquisa.

REFERÊNCIAS

DATAMARK. Dados de embalagens - matérias por peso (2016). Disponível em: www.datamark.com.br/newdatamark Acesso em: março/2017.

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

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

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

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

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

M&G. M&G Poliéster S A. Manual Técnico. São Paulo 2009.

Brazilian Journal of Development

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (1998). ASTM D1505-18. Standard Test Method for Density of Plastics by the Density Gradient Technique.

PORTARIA INMETRO/MDIC nº 254. Regulamento Técnico Metrológico. 2009.

ALCOA. Manual Técnico. São Paulo. 2001.