



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO
BACHARELADO EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

BÁRBARA STEFANY LIMA DA SILVA

**Avaliação do uso de politereftalato de etileno (PET) pós consumo na indústria de
embalagens alimentícias**

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

BÁRBARA STEFANY LIMA DA SILVA

Avaliação do uso de politereftalato de etileno (PET) pós consumo na indústria de embalagens alimentícias

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), para obtenção do título de Bacharel em engenharia de materiais.

·
Orientadora: Profa. Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões Andrade

Cabo de Santo Agostinho - PE

2021

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal Rural de Pernambuco
Sistema Integrado de Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S586a Silva, Barbara Stefany Lima da
Avaliação do uso de Politereftalato de Etileno (PET) pós consumo na indústria de embalagens alimentícias / Barbara Stefany Lima da Silva. - 2021.
56 f. : il.
- Orientador: Daniela de Lourdes Anjos Coutinho Simões.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Bacharelado em Engenharia de Materiais, Cabo de Santo Agostinho, 2022.
1. Poli (tereftalato de etileno). 2. Reciclagem química. 3. Embalagens. I. Simões, Daniela de Lourdes Anjos Coutinho, orient. II. Título

CDD 620.11

BÁRBARA STEFANY LIMA DA SILVA

Avaliação do uso de politereftalato de etileno (PET) pós consumo na indústria de embalagens alimentícias

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado à Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho (UACSA), da Universidade Federal Rural de Pernambuco (UFRPE), para obtenção do título de Bacharel em engenharia de materiais.

Aprovado em: 15 de julho de 2021.

Banca Examinadora

Profa. DANIELA DE LOURDES ANJOS COUTINHO SIMÕES ANDRADE
(UACSA/UFRPE - Orientadora)

Profa. ANDRÉ LUÍS SIMÕES ANDRADE
(Ciências Aeronáuticas/UNINASSAU – Examinador)

Profa. AURELIANO XAVIER DOS SANTOS
(UACSA/UFRPE - Examinador)

RESUMO

Os apelos ambientais e o elevado percentual de resíduos de Poli (Tereftalato de Etileno) – PET, descartados na natureza, impulsionam o mercado de embalagens a buscar alternativas para a utilização do PET reciclado pós consumo (PET-PCR). Com o objetivo de auxiliar neste propósito, neste trabalho foi avaliada a viabilidade da utilização de PET 100% reciclado como matéria prima na produção de embalagens alimentícias. Para tanto, PET-PCR foi injetado em máquina injetora de dois estágios Husky com molde de 48 cavidades. Os resultados foram comparados com os do PET virgem (PET-V), matéria- prima já empregada, visando avaliar a influência do tipo de resina utilizado na qualidade da pré-forma e a viabilidade desta na aplicação no setor de embalagens. Foi adicionado o aditivo corante verde em ambas as formulações, com 0,04% e 0,07%, em massa para PET-V e PET-PCR, respectivamente, para garantir a coloração exigida em alguns tipos de bebidas carbonatadas. De acordo com os resultados obtidos, os parâmetros estabelecidos para o processo de conformação do PET-PCR não causaram defeitos de injeção ou grandes divergências em relação ao PET-V. Através de análises de viscosidade intrínseca, inspeção visual, colorimetria e calorimetria exploratória diferencial (DSC), percebeu-se que o PET-PCR é mais suscetível às reações degradativas de cisão hidrolítica, como era de se esperar, já que se trata de uma resina que possui história térmica, porém estas reações não inviabilizam sua utilização. Os resultados da cromatografia gasosa mostraram que o processo de injeção empregado para o PET-V conferiu maiores teores de acetaldeído, tal resultado foi atribuído às condições mais agressivas durante etapa de extrusão e por fim, o ensaio de migração específica demonstrou que a resina PET-PCR se encontra dentro dos limites aplicáveis segundo a Legislação Brasileira para Bebidas Carbonatadas (ANVISA - Informe técnico N° 71 de 11 de fevereiro de 2016). Desta forma, o PET-PCR pode ser empregado na produção de embalagens alimentícias visto que os desvios encontrados são puramente estéticos e em nada interferem na sua qualidade e aplicabilidade.

Palavras-chave: poli (tereftalato de etileno); reciclagem química; embalagens.

ABSTRACT

The environmental appeals and the high percentage of Poly (Ethylene Terephthalate) - PET waste, discarded in nature, often inappropriately, drive the packaging market to seek alternatives for the use of post-consumer recycled PET (PET-PCR). In order to assist in this purpose, this work evaluated the feasibility of using 100% recycled PET as a raw material in the production of food packaging. For this purpose, PET-PCR was injected in a two-stage Husky injection molding machine with a 48-cavity mold. The results were compared with those of virgin PET (PET-V), a raw material already used, in order to evaluate the influence of the resin type used on the quality and viability of the preform for application in the packaging sector. The green coloring additive was added in both formulations, with 0.04% and 0.07%, by mass for PET-V and PET-PCR, respectively, to guarantee the color required in some types of carbonated beverages. According to the results obtained, the parameters established for the PET-PCR forming process did not cause injection defects or great divergences in relation to PET-V. Through intrinsic viscosity analysis, visual inspection, colorimetry and differential scanning calorimetry (DSC), it was noticed that PET-PCR is more susceptible to degradative hydrolytic fission reactions, as expected, since it is a resin which has a thermal history, but these reactions do not make its use unfeasible in food packaging. The gas chromatography results show that the injection process used for PET-V provided higher acetaldehyde contents, this result was attributed to the more aggressive conditions during the extrusion step and, finally, the specific migration test showed that the PET-PCR is within the limits applicable according to the Brazilian Legislation for Carbonated Drinks (ANVISA - Technical Information No. 71 of February 11, 2016). Thus, PET-PCR can be used in the production of food packaging since the deviations found are purely esthetic and do not interfere with its quality and applicability.

Keywords: poly (ethylene terephthalate); chemical recycling; packaging.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reações de síntese de PET: (A) Transesterificação e (B) Reação de condensação	15
Figura 2 - Diagrama de enchimento da cavidade do molde.....	18
Figura 3 - Esquema de uma máquina de moldagem por injeção de PET	18
Figura 4 - Ciclo de injeção	19
Figura 5 - Parâmetros de injeção	21
Figura 6 - Cristalização induzida por deformação na produção de uma garrafa PET	23
Figura 7 - Interações Polímero-Alimento.....	25
Figura 8 - Reação de formação do acetaldeído.....	27
Figura 9 - Fluxograma de recebimento de materiais	29
Figura 10 - Etapas fabris para processamento de PET por injeção	30
Figura 11 - Aspecto visual das resinas: (a) PET-PCR e (b) PET-V	32
Figura 12 - Método de medição de pontos pretos	35
Figura 13 - Pré-formas produzidas: (a) PET-V, (b) PET-PCR.....	40
Figura 14 - Quantificação de black specks por shot.....	41
Figura 15 - Medições de black specks no Smartscope MVP	42
Figura 16 - Distribuição de tamanho de partículas.....	43
Figura 17 - Resultados da análise de peso individual.....	44
Figura 18 - Cisão hidrolítica do PET.....	45
Figura 19 - Termogramas do 1° aquecimento para: (a) PET-V, (b) PET-PCR e do 2°	47

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1- Principais parâmetros de injeção	38
Tabela 2 - Percentual de contaminação por shot	41
Tabela 3 - Valores de viscosidade para PET-V e PET-PCR	45
Tabela 4 - Valores de Tg, Tc e Tm para PET-V e PET-PCR.....	47
Tabela 5 - Valores de acetaldeído para PET-V e PET-PCR	48
Tabela 6 - Valores de acetaldeído para PET-V e PET-PCR	49
Tabela 7 - Resultado do ensaio de migração específico.....	50
Quadro 1 - Plano de Inspeção de Amostras.....	34

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REFERENCIAL TEÓRICO	13
3.1 EMBALAGENS E POLITEREFTALATO DE ETILENO	13
3.2 PROCESSO DE INJEÇÃO DO PET	17
3.2.1 Ciclo de injeção	19
3.2.2 Principais parâmetros do processo	20
3.2.3 Morfologia durante processamento	21
3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE EMBALAGENS INJETADAS	23
3.4 MIGRAÇÃO NAS EMBALAGENS E MIGRANTES POTENCIAIS	25
3.4.1 Limites de regulação	25
3.4.2 Monômeros e oligômeros PET	26
3.4.3 Vestígios de metais	26
3.4.4 Compostos de carbonila	27
3.4.5 Anti oxidantes	28
3.4.6 Processos de Manufatura	28
4 METODOLOGIA	32
4.1 MATERIAIS	32
4.2 MÉTODOS	33
4.2.1 Plano de Inspeção	33
4.2.2 Métodos de Avaliação de Qualidade	34
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO	38
5.2 INSPEÇÃO VISUAL	39
5.3 PESO INDIVIDUAL	43
5.4 ANÁLISE DE VISCOSIDADE	44
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	46
5.7 AVALIAÇÃO DE COR L* A* B*	49
5.8 ENSAIO DE MIGRAÇÃO	49
6. CONCLUSÕES	52
REFERÊNCIAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

1 INTRODUÇÃO

As embalagens possuem papel importantíssimo na indústria alimentícia devido às suas diversas funções. Uma embalagem adequada para esse segmento atua como uma barreira física para proteger os alimentos de fatores externos como umidade, gases e componentes voláteis no material, durante o transporte e armazenamento, estendendo a vida de prateleira, a vida útil, a qualidade e a segurança dos alimentos (Han et al., 2018; Šimon et al., 2008). Para que sejam definidos materiais próprios para esta finalidade, agências reguladoras, como a U.S. Food and Drug Administration (FDA) dos Estados Unidos da América, a Comissão Europeia (CE) e a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) no Brasil, realizam testes rigorosos e estabelecem uma lista positiva de produtos próprios para contato com alimentos (Han et al., 2018).

De acordo com a ANVISA (2006), uma embalagem para alimento é o invólucro, recipiente ou qualquer forma de acondicionamento, removível ou não, destinada a cobrir, empacotar, envasar, proteger ou manter, especificamente ou não, matérias-primas, produtos semielaborados ou produtos acabados. Podem ser classificadas em três categorias: i) embalagem primária, quando há contato direto com o alimento; ii) embalagem secundária, quando possui uma camada de embalagem primária, porém acondiciona o produto; e iii) embalagem terciária, quando não há contato com o alimento (Coles et al., 2003). Muitos materiais já foram utilizados como embalagens primárias: aço, alumínio, vidro, materiais derivados de celulose (papel, papelão), compósitos com óxidos metálicos e materiais plásticos (Allman et al., 2019; Venkatesan et al., 2019; Noviello et al., 2020; Jin et al., 2021; Ncube et al., 2021).

Os plásticos, desde a sua descoberta e ascensão na indústria, são utilizados como materiais para a produção de embalagens em função de algumas características e propriedades vitais para esta aplicação, tais como: serem fluidos e moldáveis sob certas condições, podendo ser conformados em seções complexas ou muito finas, quimicamente inertes, resistentes à água, higiênicos, econômicos para atender às demandas mercadológicas, leves e oferecerem uma gama de opções no que se refere à transparência, cor, selagem a quente, resistência mecânica e barreira a gases, além de poderem ser reprocessados, depois de usados ou em última alternativa, serem incinerados para permitir a recuperação de parte do seu conteúdo energético (Kirwan, 2003; Twede e Ron Goddard, 2010). Existem cerca de 12 tipos de materiais plásticos comumente usados em embalagens, produzindo um espectro de propriedades para atingir a

maioria das demandas mercadológicas. Os principais são polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), poliéster (PET e PEN) e poliamida (Twedee Ron Goddard, 2010). De acordo com a Plastics Europe (2018), aproximadamente 33% do plástico produzido em todo o mundo, destina-se a materiais para contato com alimentos onde o PET representa 23% deste percentual. No Brasil, a ABIPLAST estima que das 838,5 mil toneladas de polímeros reciclados, aproximadamente 27% referem-se ao PET Reciclado Pós Consumo (PET-PCR¹) (ABIPLAST, 2020).

O polietileno tereftalato cujo acrônimo é PET, é um polímero de cadeia longa pertencente à família dos poliésteres, com grande importância na classe dos plásticos, pois trata-se de uma das resinas termoplásticas semi cristalinas mais abundantes (Srithepet al., 2011; Mandal e Dey, 2019; Chen et al., 2020). Devido ao seu excelente processamento, inércia, alta transparência, propriedades térmicas, químicas e mecânicas como tenacidade e rigidez após moldagem, este polímero foi desenvolvido para várias aplicações (Wu et al., 2019). O PET também é relativamente bom quanto à barreira a gás² e tolera, de maneira moderada, altas temperaturas. Não possui restrições quanto ao seu uso em contato com alimentos e por isso, a sua aplicação em embalagens alimentícias é amplamente empregada, sendo o seu maior uso para a produção de garrafas para bebidas não alcoólicas, carbonatadas e água (Twede e Ron Goddard, 2010). O uso de garrafas de PET rígido vem crescendo desde os anos 70 como uma alternativa às garrafas fabricadas a partir do vidro que pesam, quando cheias, cerca de 24% a mais que as de PET de mesmo volume³.

Apesar da humanidade ter sobrevivido milênios sem a presença dos plásticos, é sabido que hoje essa realidade seria dificultada, dada a gama de aplicações e a elevada demanda por esses materiais. Segundo dados da Plastics Europe, a produção global de plásticos em 2018 atingiu 360 milhões de toneladas (Plastics Europe, 2018), contudo os apelos ambientais quanto à necessidade de redução dos impactos gerados por esses produtos têm crescido vertiginosamente, estando a sobrevivência deste ramo industrial dependente da disposição final dos produtos produzidos (pós-consumo) e conseqüentemente da sua reciclagem e melhor

¹ PET-PCR: é o PET obtido após um processo de reciclagem e descontaminação do PET pós-consumo, PET de descarte industrial ou PET reciclado (ANVISA, 2016).

² A perda de dióxido de carbono através das paredes das garrafas ocorre, mas a uma baixa taxa, sendo esta considerada aceitável por varejistas, produtores e consumidores, visto que o tempo de prateleira é em geral curto. Ex. O nível de carbonatação de refrigerantes pode cair até 15% do seu nível inicial em um período de 90 dias, o que está dentro do tempo de prateleira (prazo de validade) dos líquidos envasados pelas garrafas de PET (Twede e Ron Goddard, 2010).

³ Levando-se em consideração uma garrafa de 2 litros.

aproveitamento. Contudo, as aplicações para o PET Reciclado Pós Consumo (PET-PCR) são limitadas devido à sua história térmica, maior sensibilidade à degradação térmica e por hidrólise quando comparado ao PET virgem, à redução na viscosidade, no peso molecular médio e nas propriedades térmicas e mecânicas (Jankauskaite et al., 2008). Além disso, deve-se ter um controle rigoroso no que se refere à migração⁴ de compostos, já que este polímero possui subprodutos derivados de reações de degradação, aditivos, traços de metais, antioxidantes e resíduos oriundos do seu uso primário, uma vez que estes compostos são absorvidos ou ingeridos e não sofrem remoção durante a reciclagem, podendo migrar para os alimentos (Awaja e Pavel, 2005; Welle, 2011; Bach et al., 2012).

Portanto, determinar os parâmetros do processo de injeção e como estes afetam a qualidade das pré-formas manufaturadas visando a migração de compostos e a segurança dos alimentos é primordial para aprovação de um material para envase de bebidas carbonatadas. Dentro desse contexto, neste estudo foi avaliada a viabilidade e qualidade das pré-formas manufaturadas através de processo de injeção para aplicação no envase de bebidas carbonatadas.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a viabilidade do uso de PET 100% reciclado incolor 4T Globalpet IV82, obtido por via química, como matéria prima na produção de pré-formas injetadas para aplicação na indústria de embalagens alimentícias.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Estabelecer parâmetros de estabilização de processo de injeção para o PET Reciclado Pós Consumo (PET-PCR) estudado;
- ✓ Comparar qualidade e estabilidade das pré-formas manufaturadas: PET Virgem (PET -V) *versus* PET -PCR;
- ✓ Analisar a viabilidade da pré-forma PET-PCR para aplicação como embalagem para bebidas carbonatadas.

⁴ A migração trata-se de um processo de difusão, que é influenciado por uma interação de componentes do alimento com o material plástico. Esta transferência de massa, não afeta as propriedades mecânicas ou aparência da embalagem, mas pode afetar adversamente as propriedades organolépticas do alimento envasado e causar contaminação por componentes tóxicos para ingestão humana (Arvanitoyannis et al., 2004; Bach et al., 2012).

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 EMBALAGENS E POLITEREFTALATO DE ETILENO

As embalagens possuem papel importantíssimo na indústria devido às suas diversas funções. Contudo, a escolha de um material de embalagem é influenciada por diversos fatores, como: normas sociais, culturais, tendências de marketing e distribuição, recursos naturais, tecnologia dos processos, entre outros. Assim, as tendências mercadológicas são influenciadas pela sociedade, que por sua vez, ditam os fluxos tecnológicos e industriais (Twede e Goddard, 2010).

Os plásticos, desde a sua descoberta e ascensão na indústria, são utilizados como materiais para a produção de embalagens em função de algumas características e propriedades vitais para esta aplicação, tais como: serem fluidos e moldáveis sob certas condições, podendo ser conformados em seções complexas ou muito finas, virtualmente não quebráveis, quimicamente inertes, resistentes à água, higiênicos, econômicos para atender às demandas mercadológicas, leves e oferecerem uma gama de opções no que se refere à transparência, cor, selagem a quente, resistência mecânica e barreira a gases, além de poderem ser reprocessados, depois de usados ou em última alternativa, serem incinerados para permitir a recuperação de parte do seu conteúdo energético (Kirwan, 2003; Twede e Ron Goddard, 2010). Existem cerca de 12 tipos de materiais plásticos comumente usados em embalagens, produzindo um espectro de propriedades para atingir a maioria das demandas mercadológicas. Os principais são polietileno (PE), polipropileno (PP), policloreto de vinila (PVC), poliestireno (PS), poliéster (PET e PEN) e poliamida (Twede e Ron Goddard, 2010). De acordo com a Plastics Europe (2018), aproximadamente 33% do plástico produzido em todo o mundo, destina-se a materiais para contato com alimentos onde o PET representa 23% deste percentual.

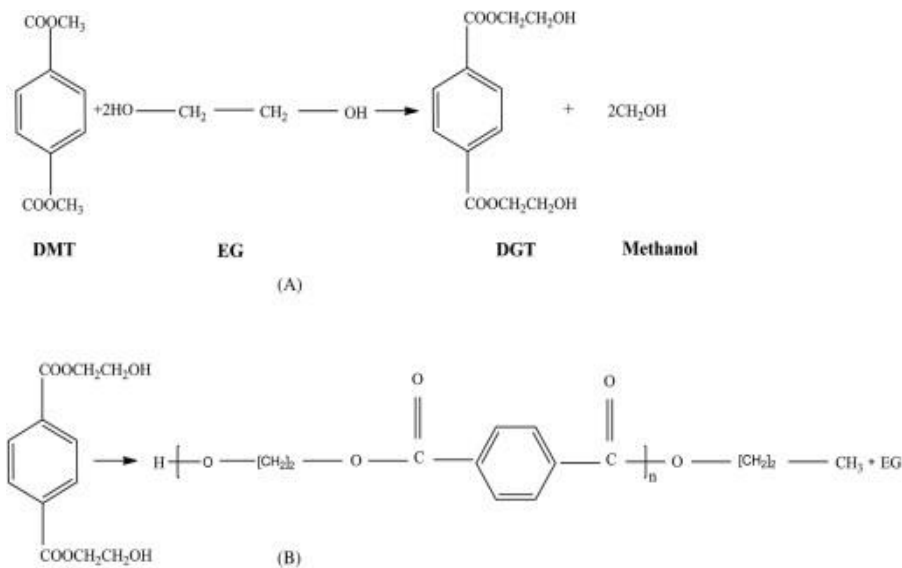
O Poli (Tereftalato de Etileno) é um poliéster termoplástico que possui excelentes propriedades mecânicas, elétricas e térmicas. Além disso, tem ótima transparência, estabilidade dimensional e baixa absorção de umidade (Thomas et al., 2018). Sua regularidade química resulta na capacidade de cristalização, que por sua vez, proporciona temperatura de transição vítrea alta. Esta propriedade advém da presença de um grupo aromático na cadeia principal, que confere rigidez à cadeia polimérica (Rabello, 2021). No entanto, entre os grupos rígidos, existem grupos flexíveis, constituídos pelo conjunto de grupamentos ésteres e etil, que promovem movimentos de rotações moleculares. Dessa forma, pode-se considerar uma molécula como a do PET formada por dois blocos distintos – um bloco rígido (de grupos volumosos),

responsável pela Tg principal do polímero, e um bloco flexível, com movimentação abaixo da Tg, mas limitada pelo blocorígido, que garantem a faixa de temperaturas responsável pela mobilidade do polímero com o acréscimo de temperatura. Desta forma, essas características moleculares influenciam diretamente em uma maior temperatura de trabalho, juntamente com propriedades mecânicas com maior módulo, dureza, rigidez, resistência química e à tração (Demirel et al., 2016; Rabello, 2021).

Devido suas excelentes características e propriedades o PET é extensivamente empregado na indústria de embalagens, sendo esta sua maior aplicação mercadológicas (Kim et al., 2020; Nisticò, 2020). Este poliéster termoplástico sintético é fabricado por policondensação do tereftalato de dimetila (DMT) com etilenoglicol (EG) e/ou ácido tereftálico (TPA) com etilenoglicol. Duas abordagens distintas podem ser realizadas, com base em um processo de esterificação ou reação de transesterificação (Figura 1). O processo de esterificação do PET envolve uma reação entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol (EG) a uma temperatura de 240°C a 260°C com pressão que varia de 300 a 500 kPa. Durante o processo de transesterificação, o Dimetil Tereftalato (DMT) reage com oEG de 180°C a 210°C e 100 kPa. Uma mistura de bis (hidroxietil) tereftalato (BHET) e oligômeros são os produtos imediatos produzidos por ambas as reações. Realizar outras reações e destilar o etilenoglicol resultará na formação de PET (Awaja e Pavel, 2005; Shojaei et al., 2020).

As estimativas atuais sugerem que das 359 milhões de toneladas de plásticos produzidas anualmente em todo o mundo, 150 a 200 milhões de toneladas se acumulam em aterros ou no ambiente natural após serem utilizados. Desta estatística, 70 milhões de toneladas referem-se ao PET usado em têxteis e embalagens. De acordo com estimativa da ABIPET (Associação Brasileira da Indústria do PET), no Brasil em 2016, foram produzidas 840 kton de material, contudo apenas 274 kton destinaram-se à reciclagem (ABIPET, 2016; Tournier et al., 2020), sendo o restante em sua maioria descartada de forma inadequada.

Figura 1 - Reações de síntese de PET: (A) Transesterificação e (B) Reação de condensação



Fonte: Shojaei *et al.* (2020).

A reciclagem representa uma saída viável para minimizar os impactos ambientais causados pelo descarte inadequados de resíduos plásticos, reduzir consumo de petróleo bruto virgem e gás natural, mitigar as emissões associadas de dióxido de carbono e economizar energia empregada na produção (Benevides *et al.*, 2018; Wei *et al.*, 2019; Wuet *al.*, 2019). As garrafas de PET são as mais recicladas de todas as embalagens plásticas consumidas no mundo, podendo também ser despolimerizadas (por ex. via metanólise) para reverter o polímero a monômeros que podem ser então repolimerizados. O PET recuperado tem grande demanda para aplicações de fibra de enchimento, tecidos, termoformados, fitas e embalagens (Twede e Ron Goddard, 2010). Em 2011, a Empresa Coca-Cola Brasil lançou a Bottle-to-Bottle, uma garrafa produzida com 20% de PET reciclado pós-consumo grau alimentício (PET PCR) e 80% de PET virgem, o processo foi validado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

Um dos mercados mais abrangentes para aplicação de plásticos é a indústria de embalagens, porém para produzir uma embalagem com matéria prima reciclada e com a qualidade e segurança desejada, deve-se estabelecer o protocolo adequado de pré- tratamento, reciclagem e processamento. O pré-tratamento compreende os processos de separação e lavagem do material, para retirada de contaminantes. Esta etapa tem grande influência no grau de mistura e presença de compostos de baixo peso molecular, aspectos diretores de grande importância para qualidade do produto final (Aznar *et al.*, 2006; Sinha, 2008; Krehula *et al.*, 2013). O aspecto mais relevante é o grau de degradação, esse está diretamente ligado ao método

de reciclagem e ao processamento do material pós reciclado (Alsewailem et al., 2018).

Os dois processos geralmente empregados para reciclagem de poli tereftalato de etileno pós consumo (PET-PCR) são os métodos químico e mecânico, respectivamente. O primeiro, é alcançado através da despolimerização total, em monômeros, ou parcial, em oligômeros. As propriedades do polímero recuperado por este método são similares às do material virgem, sendo uma desvantagem desta operação o alto custo. A reciclagem mecânica, por sua vez, consiste na remoção da contaminação por separação seguida das etapas de lavagem, secagem e processamento por fusão do PET-PCR. É um processo considerado de baixo custo, mas que apresenta propriedades do polímero final inferiores, quando comparadas à resina virgem. A redução das propriedades está associada às reações de degradação e presença de resíduos da aplicação anterior, contaminantes, entre outros. (Awaja e Pavel, 2005; Ragaert et al., 2017; Thiounn et al., 2020).

O PET é amplamente utilizado em produtos como garrafas, instrumentos elétricos e eletrônicos, produtos automotivos, utensílios domésticos, produtos de iluminação, ferramentas elétricas, produtos têxteis e artigos esportivos. Para obtenção de cada um desses produtos, um tipo de processamento é empregado, a fim de alcançar as propriedades requeridas. Os principais tipos de processamento de PET são extrusão e a moldagem por injeção (Awaja e Pavel, 2005; Sadeghi et al., 2021).

A moldagem por injeção é extensivamente abordada na literatura, sendo o processo preferido para fabricação de embalagens de PET (Callister et al., 2000; Bach et al., 2012). Pode ser caracterizada por um processo cíclico de duas etapas: (a) fusão do material por um parafuso rotativo ou pistão, e (b) preenchimento do molde com o polímero fundido. O material é mantido no molde sob alta pressão até que venha a adquirir estabilidade dimensional suficiente para permitir a sua ejeção. Outra forma de processamento empregada para embalagens de PET é a moldagem por injeção-sopro, estacionária com a injeção da resina em um molde frio para produzir uma pré-forma amorfa. Como trata-se de um processo de estágio único, a pré-forma é transferida diretamente para uma unidade de sopro de ar onde a mesma é esticada e soprada em um molde de garrafa (Fu et al., 2020; Khosravani et al., 2020).

A injeção possui parâmetros de processo que são determinantes na qualidade do produto, nas propriedades de barreira e na taxa de difusão, que por sua vez, são fortemente influenciados pelo grau de cristalinidade e orientação das cadeias poliméricas (Rosato, 2012; Bach et al., 2012; Rabello, 2021). Além disso, este processo possui variáveis-chave

com alto grau de controle, como a temperatura de secagem da resina, pressão de injeção, tempo e pressão de recalque, entre outras que, permitem a redução de variações desnecessárias,

otimizando a qualidade das peças, minimizando a degradação do PET e maximizando a capacidade produtiva (Ogorodnyk et al., 2018).

Como já mencionado, os parâmetros e variáveis de processo afetam a qualidade e a segurança⁵ dos alimentos envasados nos produtos finais fabricados a partir de uma resina PET, especialmente quando a resina é do tipo pós consumo (PET-PCR), o que tornamais difícil a manufatura em escala industrial. Entretanto, para que seja efetivado um material como seguro para contato com os alimentos, devem ser avaliadas as características intrínsecas deste, o tipo de processamento empregado, como as variáveis deste processo afetam as propriedades finais do polímero e, por fim, o atendimento às legislações aplicáveis. Desta forma, foi avaliado neste trabalho, a introdução de PET-PCR obtido via reciclagem química, no processo fabril de pré-formas injetadas e a influência dos parâmetros de processo empregados na qualidade e segurança do produto final.

3.2 PROCESSO DE INJEÇÃO DO PET

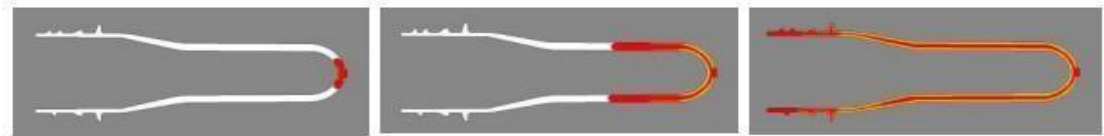
O processo de injeção de materiais plásticos consiste na fusão do polímero num cilindro e sua transferência, por meio de pressão, para o interior das cavidades de um molde, onde este material moldado será resfriado (adquirindo estabilidade dimensional) e extraído, por meio da abertura e acionamento do sistema de extração/ejeção do molde.

A moldagem por injeção inicia com a alimentação dos granulados do PET no silo alimentador que por sua vez, são transferidos para secador com tempo e temperatura definidos para cada processo em específico, a fim de extrair a umidade da resina e evitar cisões hidrolíticas. Em seguida, os grânulos são conduzidos por gravidade para o funil de alimentação que conduz o PET até um cilindro aquecido onde os grânulos são cisalhados e fundidos por meio de um parafuso giratório (rosca) ou pistão. A fusão completa atinge temperaturas entre 250°C a 320°C. O parafuso ou pistão impulsiona a massa fundida através do bico injetor em um molde bipartido que define a pré-forma. A unidade de plastificação, que consiste em um cilindro aquecido por um conjunto de resistências e uma rosca (ou pistão) responsável pelo cisalhamento, é aquecida na temperatura de processamento do polímero (Groover, 2007; Fernandes, 2020).

O molde é mantido numa condição suficiente de temperatura que permita o fluxo do polímero no seu interior e também a solidificação da peça que foi injetada, obtendo-se assim ciclos rápidos de processamento. Quando o molde é preenchido com a quantidade pré-programada de massa fundida, este é fechado pela força de fixação hidráulica, gerada por um

motor elétrico e uma bomba hidráulica. O molde é mantido unido por tempo suficiente para garantir o resfriamento da peça e garantir a sua estabilidade dimensional. O molde possui sistema de resfriamento externo para garantir a solidificação rápida e homogênea da peça. Conforme a massa fundida atinge as paredes frias do molde, o fundido em contato direto com a parede congela e forma uma camada limite (Figura 2).

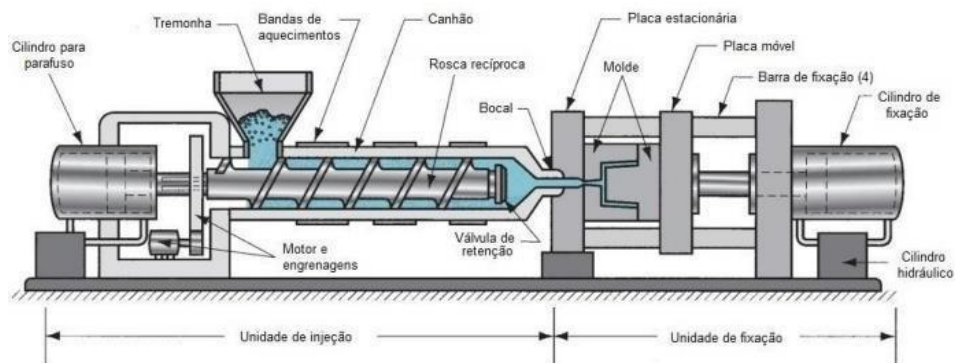
Figura 2 - Diagrama de enchimento da cavidade do molde.



Fonte: Fernandes (2020)

Após o resfriamento, os produtos finais são extraídos do molde com auxílio de pinos ejetores que empurram a pré-forma (com auxílio de ar comprimido). O molde é então reaberto e está pronto para reiniciar o ciclo de injeção. As partes componentes da máquina injetora são mostradas na Figura 3, sendo as principais: Silo de alimentação, canhão, rosca recíproca ou pistão, bico de injeção e molde. (Souza et al., 2015; Marwah et al., 2017).

Figura 3 - Esquema de uma máquina de moldagem por injeção de PET

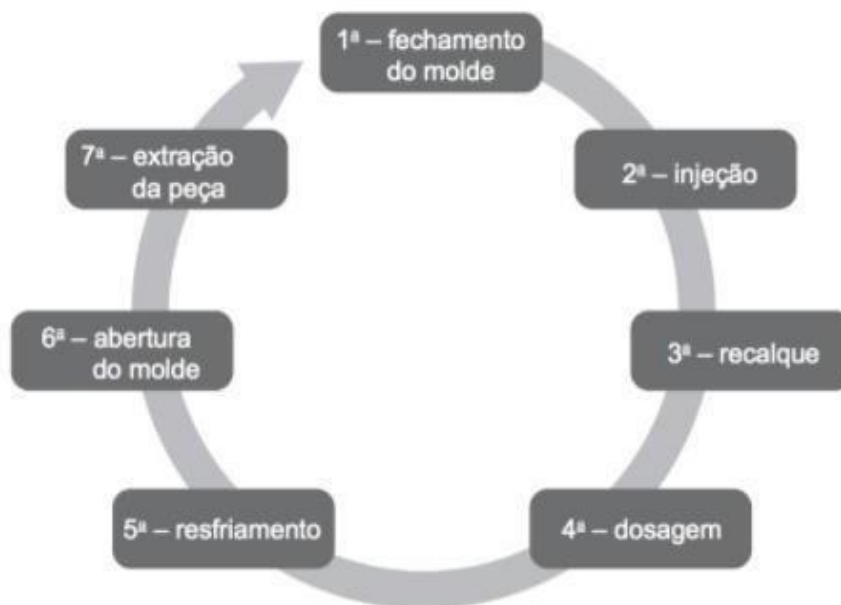


Fonte: Groover (2007).

3.2.1 Ciclo de injeção

Segundo Souza e Almeida (2015) para ocorrer a injeção de uma peça plástica, a máquina injetora executa uma série de etapas sucessivas denominadas de ciclo de injeção (Figura 4). Um ciclo é a sequência de repetição completa de operações em um processo ou parte de um processo. Um tempo de ciclo é o período entre um certo ponto em um ciclo e o mesmo ponto no próximo ciclo (Rosato, 2012).

Figura 4 - Ciclo de injeção



Fonte: Souza e Almeida (2015).

O primeiro estágio do ciclo de injeção consiste no fechamento do molde (1ª etapa). A próxima etapa, que é considerada a mais importante, é a injeção propriamente dita do plástico (2ª etapa) que já se encontra no estado fundido no interior do cilindro de injeção e será transferido para o interior da cavidade do molde, devendo ser finalizada quando todas as cavidades do molde estiverem preenchidas e devidamente pressurizadas. A seguir é aplicada a denominada pressão de recalque (3ª etapa), que mantém a resina fundida compactada no interior do molde, compensando a contração do mesmo e sua compressibilidade. Este ponto de transição entre pressão de injeção e pressão de recalque é chamado de ponto de comutação, sendo análogo à 2ª etapa e considerado muito importante para a manutenção da qualidade da peça a ser produzida, pois evita que o

polímero fundido retorne em direção ao fuso, para não haver espaços sem preenchimento

no molde.

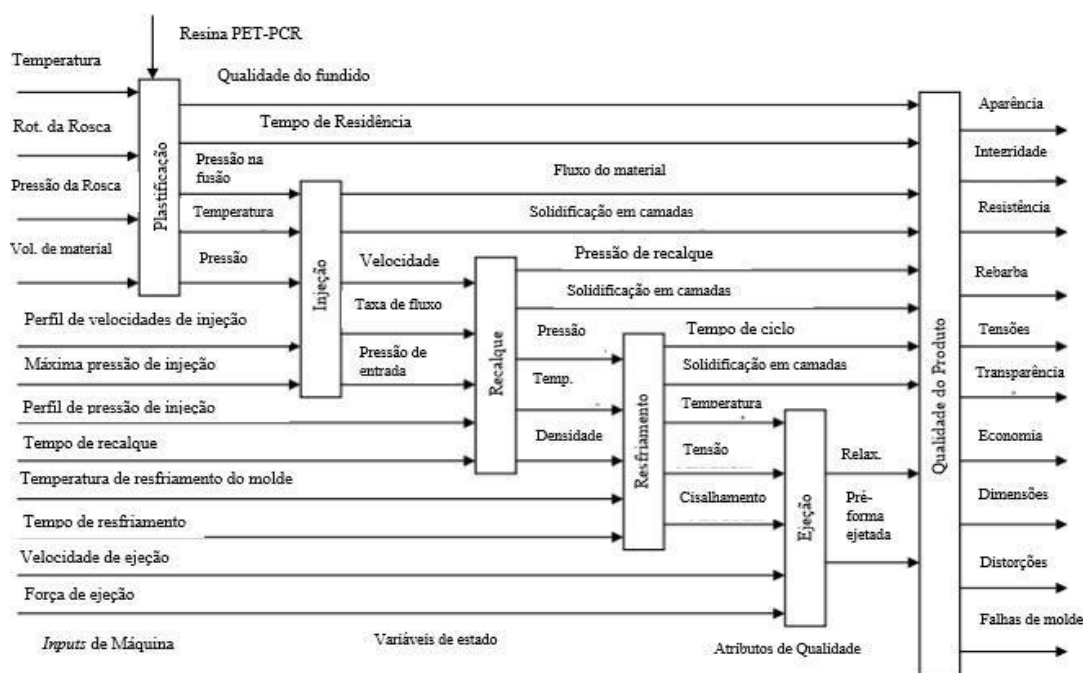
Seguindo as fases do ciclo, há a dosagem (4^a etapa), onde a rosca de plastificação (parafuso ou pistão) irá girar, fazendo com que o material, no estado sólido, seja introduzido no cilindro de injeção através de um funil. Ao mesmo tempo também a rosca de plastificação se direcionará no sentido oposto ao da injeção, ou seja, ela recuará. Como recuo, a rosca de plastificação desloca o material em direção ao bico de injeção e, pela ação do atrito, pressão e temperatura o material plástico que estava no estado sólido (pó ou grânulos) funde-se (plastifica), preparando a máquina para o próximo ciclo. O resfriamento no ciclo de injeção ocorre desde o final da injeção da peça, passando pela abertura do molde (6^a etapa), até a sua extração (7^a etapa), ou seja, o processo finaliza quando o produto adquire rigidez suficiente, (estabilidade dimensional) para ser extraído sem prejudicar seu aspecto e geometria.

Finalizada a etapa de resfriamento, o molde é aberto e ocorre o acionamento dos extratores, responsáveis por expulsar a peça injetada do molde. Feita a extração o ciclo é finalizado. Estas etapas ocorrem em ordem lógica de execução e podem ser modificadas em seus parâmetros, que são: tempos, temperaturas, pressões, velocidades e cursos (Harada, 2004; Manrich, 2013; Souza e Almeida, 2015).

3.2.2 Principais parâmetros do processo

As principais regulagens dos parâmetros do processo estão relacionadas às temperaturas da máquina isto é, resfriamento do molde, zonas do cilindro (barril), bico de injeção e canais quentes do molde, às pressões de preenchimento, de recalque, de fechamento e de retorno da rosca, às velocidades de injeção e da rotação da rosca, entre outras (Blasio, 2007). Outro importante parâmetro é a dosagem, pois a viscosidade da massa varia de acordo com o fluxo de material dosado, variando conseqüentemente a qualidade do produto injetado. Todos os parâmetros do processo de injeção que influenciam na qualidade do produto final estão dispostos na Figura 5.

Figura 5 - Parâmetros de injeção



Fonte: Adaptado de Awaja e Pavel (2005).

3.2.3 Morfologia durante processamento

Estabelecer relações entre o processamento e os fatores estruturais do polímero que afetam a migração dos compostos e o grau de sorção é fundamental para modelar e entender os aspectos ligados à segurança dos alimentos. Para os fatores estruturais do polímero, têm-se: cristalinidade, orientação, densidade de energia coesiva e temperatura de transição vítrea; para o processamento, os parâmetros mais relevantes são: temperatura e pressão (Konkol, 2004).

Cristalinidade: O PET é um polímero de cristalização lenta que pode ser obtido com diferentes graus de cristalinidade (variando de 0% a 50%) como resultado de especificidades térmicas e/ou mecânicas a que é submetido, de forma que apresenta uma configuração típica: uma superfície amorfa altamente orientada, uma camada intermediária cristalizada por cisalhamento e um núcleo amorfo interno. Este estado morfológico complexo reflete a importância da cristalização induzida por cisalhamento durante moldagem por injeção. Dependendo das condições de processamento, esses materiais podem desenvolver diferentes morfologias. Se as taxas de resfriamento aplicadas durante o processamento forem elevadas, eles vitrificam; caso contrário, podem se cristalizar, e isto ocorre devido sua regularidade molecular, pela massa molar e conformação dos grupos volumosos. Desta forma, para adequar morfologia e conseguir a resistência mecânica adequada, os principais parâmetros de injeção,

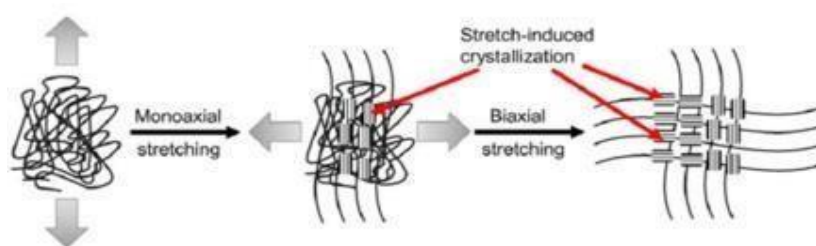
visando propriedades de cristalização, são portanto, a temperatura do molde e taxa de fluxo de injeção (Viana et al., 2004; Rabello, 2021);

- Orientação: A orientação consiste em um sistema controlado de alongamento de moléculas termoplásticas unidirecionalmente (UD) ou com direção biaxial (BD) visando melhorar sua resistência, rigidez, propriedades ópticas, elétricas, entre outras. Durante a moldagem por injeção, orientações acidentais aceitáveis podem ocorrer. As moléculas nas regiões amorfas estão enoveladas; aqueles em regiões cristalinas seguem o modelo de lamela dobrada. Durante o processamento, as moléculas tendem a ser mais orientadas do que relaxadas, particularmente quando o fundido é sujeito a uma ação cisalhante excessiva. Depois que a temperatura e a pressão são aplicadas ao longo do tempo e o fundido passa por restrições (*sprue*, *gate*, etc.), as moléculas tendem a ser esticadas e alinhadas em uma forma paralela. Isso pode levar a mudanças indesejáveis nas propriedades imediatamente após o processamento e/ou tardiamente, quando em uso se ocorrer relaxamento de tensão. A orientação dos plásticos amorfos afeta a mobilidade molecular e a permeabilidade de maneiras semelhantes; a permeabilidade diminui na direção da orientação e aumenta perpendicularmente a ela (Rabello, 2021).
- Densidade de energia coesiva: Para análise da solubilidade de polímeros não é válida a análise clássica, por via de produto de solubilidade de íons, pois a solubilização de polímeros não envolve mecanismos iônicos, mas sim fenômenos relativos à interação intermolecular. A densidade de energia coesiva da molécula, experimentalmente corresponde à energia requerida para evaporar o líquido utilizado na solubilização. Mas seu conceito foi estendido para a energia de coesão total, que relaciona o contributo parcial de energia de vaporização que cada tipo de interação intermolecular confere para a unidade de volume molar: interações por dipolo, interações por dipolos permanentes e interações por ligação de hidrogênio (Alentiev et al., 2002).
- Temperatura de transição vítrea: Em temperaturas suficientemente baixas, as moléculas poliméricas não possuem mobilidade suficiente para que ocorram rotações nas ligações químicas da cadeia principal, ou seja, a energia interna é insuficiente para romper a barreira de energia para a rotação. Com o acréscimo de temperatura, a energia interna supera a barreira de energia para rotação e, assim, os segmentos moleculares adquirem mobilidade. A temperatura (ou faixa de temperaturas) em que ocorre essa alteração é a temperatura de transição vítrea (T_g). Assim, a T_g demarca uma transição térmica das fases amorfas, de vítrea para borrachosa durante o aquecimento e de borrachosa para vítrea durante o resfriamento. Como a transição vítrea define o comportamento geral do

polímero, a T_g é considerada também uma referência para a temperatura limite de aplicação (Rabello, 2021).

As características acima mencionadas têm relação direta com os parâmetros do processamento empregado, principalmente com a temperatura e pressão de injeção, visto que os grânulos de resina PET, após processo de síntese (manufatura) são cristalizados termicamente e assumem forma esferulítica, que refletem a luz, portanto, tendo coloração branco opaco. Após o processo de injeção, a pré-forma é resfriada rapidamente para evitar cristalização (estado amorfo), suas cadeias moleculares não mostram orientação e o PET se apresenta na forma translúcida. Na etapa de sopro e reaquecimento, o PET pode ser biaxialmente orientado pois a pré-forma é forçada em uma direção pela haste de estiramento e o ar comprimido é soprado para orientar na direção axial e circular, formando pequenos cristais induzidos por deformação, conforme demonstrado na Figura 6 (Fernandes, 2020).

Figura 6 - Cristalização induzida por deformação na produção de uma garrafa PET



Fonte: Fernandes (2020)

Após o processamento, é importante ainda estabelecer um controle preciso de temperatura visto que, se uma peça produzida no estado amorfo através de resfriamento brusco, for aquecida lentamente acima de sua temperatura de transição vítrea, as moléculas adquirem progressiva mobilidade e podem iniciar um processo de cristalização, envolvendo nucleação e crescimento. Conhecido como cristalização a frio, esse fenômeno altera a estrutura interna do material (formação de cristais), e causa o aumento na resistência à tração e módulo elástico e redução na elongação (Rabello, 2021).

3.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE EMBALAGENS INJETADAS

Existem três interações polímero-alimento, cujos mecanismos podem afetar a

integridade do alimento e / ou polímero. O primeiro deles, é a permeação de gases, especificamente dióxido de carbono e oxigênio através da embalagem. As outras duas formas de interação, são a migração de substâncias da embalagem para os alimentos e a sorção de substâncias do alimento para a embalagem:

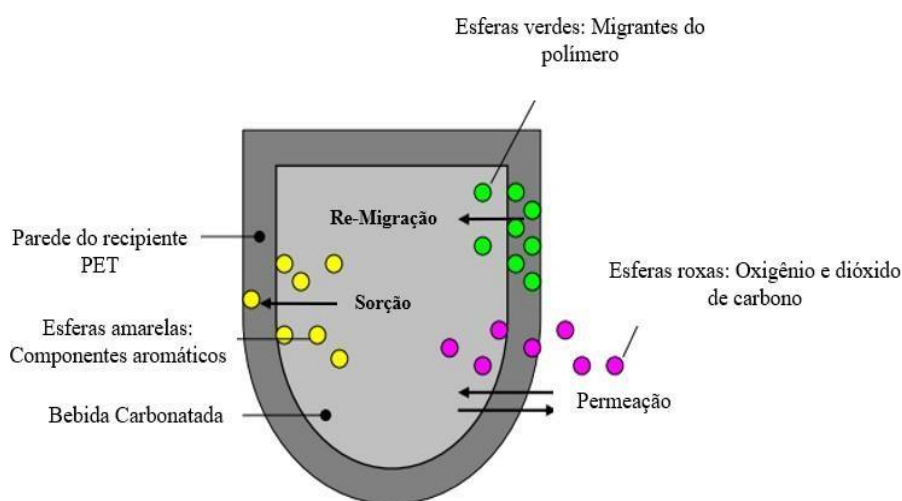
a) **Permeação a gases:** Alta orientação e cristalização induzida pela deformação do processo de moldagem por injeção e sopro, fornece ao material uma barreira à permeação de gases melhorada em relação ao PET amorfo e PET não orientado. A cristalização induzida por tensão e a orientação da fase amorfa transmitida pelo processo de sopro fornecem a permeabilidade à gás reduzida das garrafas em comparação com o PET amorfo, pois a cristalização reduz a fração de volume da fase amorfa permeável disponível para transporte de gás. Sendo assim, a densidade da fase amorfa permeável reflete a quantidade de orifícios com volume livre disponível para sorção e difusão de moléculas de gás. A orientação do PET sem cristalização aumenta a densidade amorfa, reduzindo assim a permeabilidade. No entanto, é bem conhecido que a fase amorfa do PET prontamente densifica durante a cristalização, aumentando assim a permeabilidade da fase amorfa e mitigando, em certa medida, os outros efeitos de orientação e cristalização (Liu et al., 2004).

b) **Migração de substâncias da embalagem:** migração é a transferência de componentes do material em contato com alimentos para estes produtos (Figura 7). A migração depende de inúmeros fatores, como: composição e processo de fabricação, concentração da substância no material, composição do alimento, afinidade dos componentes do alimento pela substância, além de tempo e temperatura de contato. Durante o processo de manufatura, a presença de componentes de baixo peso molecular no PET e outros compostos residuais podem ter alta difusibilidade e, portanto, potencial de migrar para os alimentos passando aleatoriamente por vazios microscópicos criados pelo movimento de cadeias de polímero (Konkol, 2004; Widén et al., 2004, ANVISA, 2020).

c) **Sorção:** O sorbato é muito utilizado como conservante na indústria alimentícia, sua adsorção configura um dos mecanismos de interação polímero-matriz, que pode ter um impacto sobre a integridade do meio de contato, onde este e outros compostos de aroma do produto alimentício podem ser absorvidos pelo PET, afetando as propriedades organolépticas da bebida. Além disso, os componentes sorvidos podem atuar como contaminantes migratórios (Figura 7), se a garrafa for reciclada ou reutilizada para aplicações de contato com alimentos (re-migração). O grau de sorção depende da forma do composto, tamanho, polaridade e concentração, bem como morfologia do polímero e características químicas, como polaridade, cristalinidade, orientação axial, densidade de energia coesiva, empacotamento de cadeias de polímero, grau de

ligações cruzadas e temperatura de transição vítrea. As propriedades físicas do polímero, como espessura de parede e área de superfície, e fatores externos, como temperatura e tempo de armazenamento, também influenciam essa absorção (Reynier et al. 2001; Mohammadzadeh-Aghdash, 2019). Antes do PET ser empregado em aplicações de contato com alimentos, pesquisas devem ser realizadas para reforçar a segurança e a adequação do polímero como um item de embalagem de alimentos (Konkol, 2004).

Figura 7 - Interações Polímero-Alimento



Fonte: Konkol (2004)

3.4 MIGRAÇÃO NAS EMBALAGENS E MIGRANTES POTENCIAIS

3.4.1 Limites de regulação

O conceito de que existe um nível de exposição a uma determinada substância abaixo da qual nenhum risco significativo espera-se que exista, foi amplamente aceita, e o estabelecimento de ingestões diárias aceitáveis é baseado nesse conceito. A Food and Drug Administration (FDA) avaliou e definiu todas as substâncias, que se tornarão ou poderão ser componentes de um alimento ou que afetam suas características como aditivos alimentares. Esta definição também inclui aditivos alimentares indiretos, ou seja, substâncias que são utilizadas na fabricação de materiais que entram em contato com alimentos e podem migrar, tornando-se componentes de alimentos (Kroes, 2002).

A preocupação com migração em embalagens fabricadas a partir de compostos virgens iniciou os estudos de migração para este segmento, porém, um cenário ainda mais relevante em

termos de migração de compostos é requerido para embalagens recicladas. Para garantir que os contaminantes no PET reciclado não induzem efeitos tóxicos, o FDA considerou os dados de toxicidade de uma grande variedade de compostos, a partir dos quais estabeleceu um nível limite para contaminantes no PET. O nível limite é aquele que, após a inclusão de um fator de segurança de 200 a 2.000 vezes, pode resultar em um efeito tóxico. A conformidade com o “limite de regulamentação” significa efetivamente que os contaminantes no recipiente não excedam a concentração dietética de 0,5 µg / kg (0,5 ppb) quando em contato com o alimento (Konkol, 2004).

Os potenciais migrantes para o PET virgem incluem compostos que são adicionados para ajudar na formação de polímero ou melhorar as propriedades finais do do mesmo (a exemplo de aditivos, catalisadores e materiais de partida) e compostos que resultam das condições extremas do processo de polimerização (por exemplo, monômeros, oligômeros, produtos de reação, acetaldeído e produtos de decomposição de aditivos). Não existe nenhuma literatura que sugira que a migração de PET-PCR segue outras leis de difusão além das já estabelecidas para o PET virgem. No entanto, há uma lacuna no conhecimento sobre os níveis de concentração e identidades de contaminantes típicos em PCR PET, especialmente no que diz respeito às substâncias introduzidas pelo uso indevido de garrafas PET para o armazenamento doméstico de solventes, combustíveis, pesticidas, e etc. (Franz et al., 2004).

3.4.2 Monômeros e oligômeros PET

A migração dos materiais de embalagem para os produtos estão geralmente relacionadas a constituintes menores que influenciam a qualidade do produto, devido a riscos sensoriais e/ou toxicológicos. Os monômeros e oligômeros: ácido tereftálico, ácido isoftálico e monoetilenoglicol (PTA, IPA e MEG, respectivamente) são compostos de baixo peso molecular que possuem os limites de migração estabelecidos de 30 mg/kg, 5 mg/kg e 7.5 mg/kg (em ordem), e apesar de possuir esses limites regulamentados, a migração para estes compostos é muito baixa e de pouco interesse prático (Bach et al., 2012; Farhoodi et al., 2017).

3.4.3 Vestígios de metais

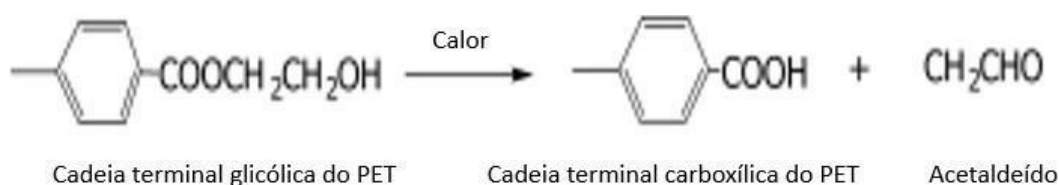
O PET é manufaturado com auxílio de catalisadores à base de antimônio, titânio ou germânio. Os catalisadores de titânio podem permitir que a resina PET seja formada em temperaturas mais altas e não existem diretrizes regulatórias para este composto, também não existem diretrizes regulatórias para o germânio, embora seus efeitos gerais sobre a saúde

humana sejam discutíveis. Mas como os catalisadores à base de germânio são mais caros do que os catalisadores à base de antimônio, estes últimos respondem por mais de 90% do PET fabricado no mundo todo. O Antimônio é regulamentado como um contaminante porque pode causar efeitos para a saúde, como náuseas, vômitos e diarreia, quando a exposição exceda o limite de migração por períodos relativamente curtos. A exposição a longo prazo pode levar ao aumento do colesterol e diminuição do açúcar no sangue. Segundo a diretiva da União Europeia (UE) o Limite de Migração Específica (LME) do Sb é 0,04 mg/kg (Westerhoff et al., 2008; Bach et al., 2012).

3.4.4 Compostos de carbonila

Durante o processamento do PET sob temperatura e cisalhamento elevados, as reações de degradação geram os subprodutos, que podem lixiviar, seja por evaporação, se forem voláteis, ou por difusão no conteúdo líquido após o envase. Entre os produtos voláteis, o formaldeído (CH₂O) e acetaldeído (CH₃CHO) se destacam. O acetaldeído é formado durante a degradação térmica do PET, a partir de reações termoquímicas conforme mostrado na Figura 8 (Choodum et al., 2007).

Figura 8 - Reação de formação do acetaldeído



Fonte: Adaptado de Choodum et al. (2007)

As quantidades de formaldeído e acetaldeído na parede da pré-forma PET dependem das características da matéria-prima (condições de síntese e/ou processo de reciclagem), do peso molecular e do processamento. Uma vez que um alto nível de acetaldeído pode adicionar ou mudar o sabor dos alimentos e é um provável cancerígeno humano é de extrema importância o seu controle quantitativo em embalagens alimentícias. Os valores dos LME regulamentados (UE, 2011) para formaldeído e acetaldeído são: 15 mg / kg e 6 mg / kg, respectivamente (Choodum et al., 2007; Bach, 2012).

3.4.5 Anti oxidantes

Pequenas quantidades desses aditivos podem ser adicionadas ao polímero antes do processamento para coibir ou reduzir a oxidação da resina. No entanto, as garrafas PET são geralmente fabricadas sem antioxidantes (Zweifel, 2001).

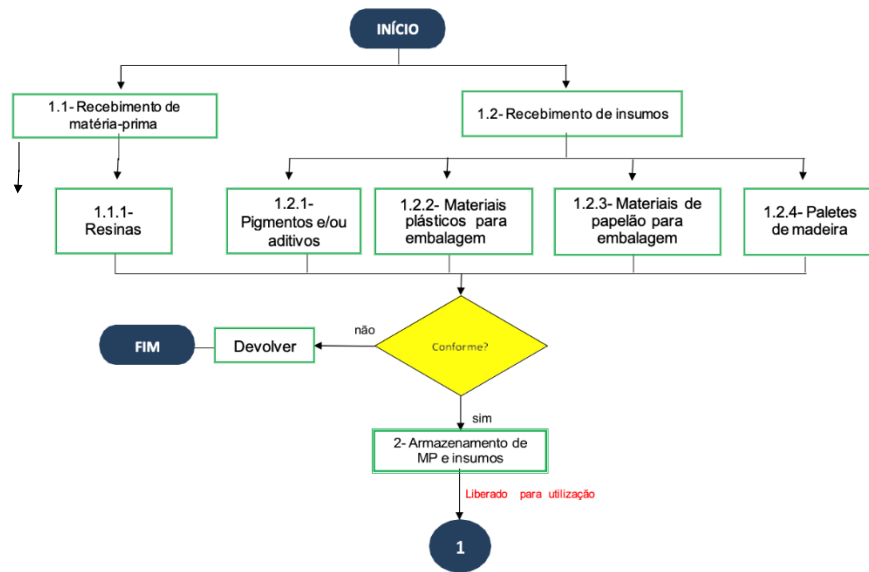
3.4.6 Processos de Manufatura

Dentro da indústria, várias etapas devem ser seguidas a fim de garantir que o processo seja seguro e o material alcance a qualidade necessária. Estas etapas são determinadas de acordo com o layout das instalações, o número de colaboradores, volume de insumos e matérias-primas disponíveis, espaço para armazenamento, entre outros. Além disso, a avaliação das matérias-primas e insumos (Figura 9) é primordial para que se estabeleça a estabilidade do processo.

Grandes indústrias operam normalmente através de acordos de qualidade assegurada, onde a avaliação é feita através da análise do laudo emitido pelo fornecedor. Para avaliar o recebimento do PET-PCR, a ANVISA (2008) estabelece que a resina deve

ser submetida a um processo de remoção de substâncias contaminantes potencialmente presentes nos mesmos, através de descontaminação proveniente de tecnologias de reciclagem física e/ou química validadas, a tais níveis que seu uso não implica em risco sanitário para o consumidor, nem modificam a qualidade sensorial dos alimentos. Desta forma, o laudo de qualidade emitido pelo fornecedor deve atestar a conformidade com as legislações vigentes. No ato do recebimento da resina na indústria, é realizada uma avaliação das condições de inocuidade para que o material seja aceito, em caso de aprovação do material, este segue para armazenamento em local coberto, protegido das intempéries e da luz, umidade e calor.

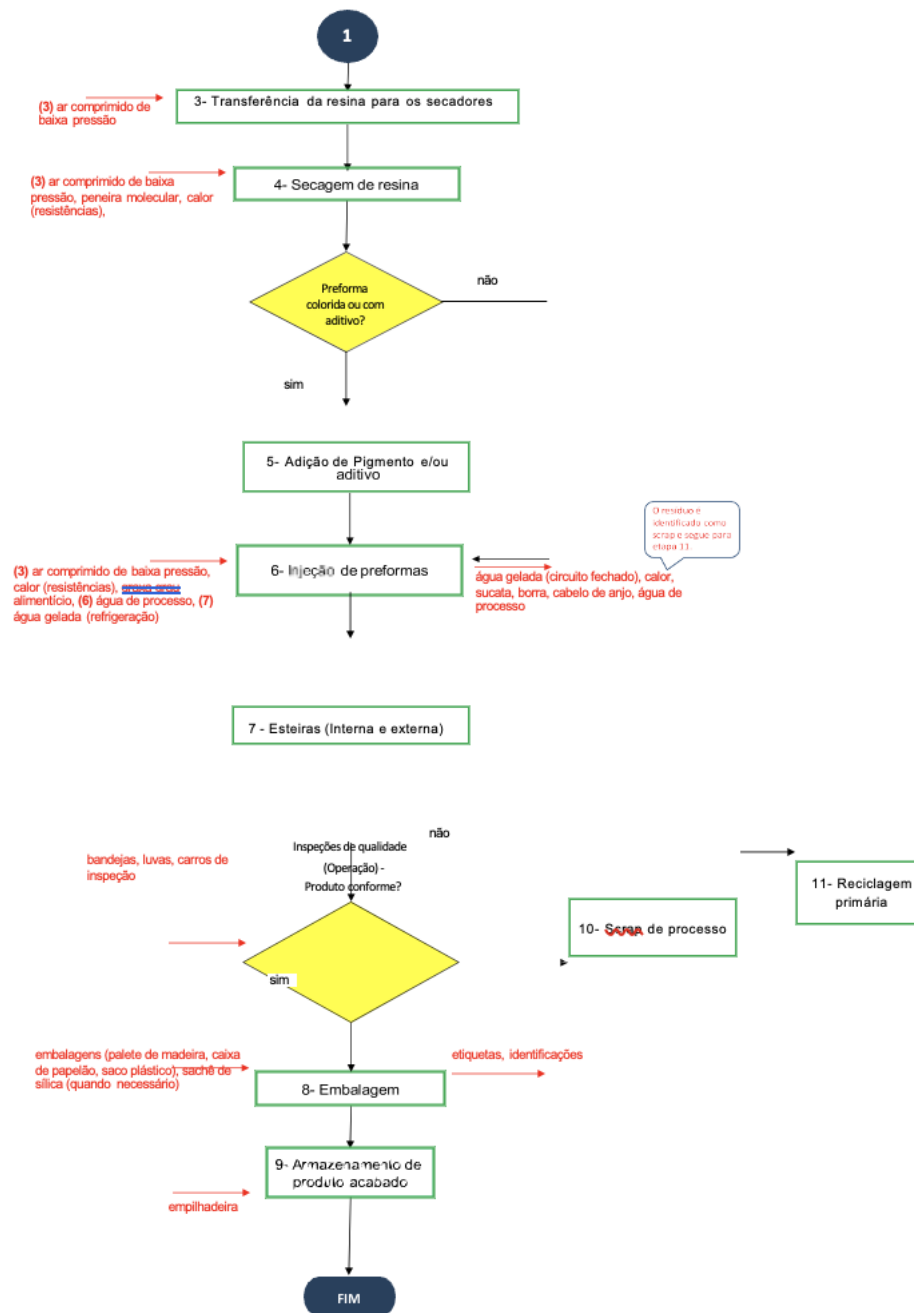
Figura 9 - Fluxograma de recebimento de materiais



Fonte: Autora (2023).

Antes de ser iniciada a produção, a resina segue o fluxo, conforme Figura 10, desde o momento em que é recebido até sua expedição final. O recebimento da resina, geralmente em *big bag*, tem como etapa seguinte a sucção para o silo, por meio de tubulação a vácuo. A partir deste ponto, a resina é transferida para o secador através de tubulações com ar comprimido, onde tem o tempo de secagem definido conforme a higroscopicidade do material. Para o PET-V, o tempo de residência é estabelecido, geralmente, em 4 horas, para secador com capacidade para 3 toneladas de material. Para o PET-PCR, este aspecto é avaliado após a injeção, pois trata-se de um dos parâmetros críticos para a estabilidade da pré-forma.

Figura 10 - Etapas fabris para processamento de PET por injeção



Fonte: Autora (2023).

Após a secagem, a resina é transportada, por gravidade, para o silo alimentador da máquina injetora onde iniciará os processos de plastificação, injeção e extração da pré-forma produzida. Em caso de inserção de aditivos e/ou corantes, estes são adicionados no ato da injeção, através de bombas hidráulicas. Após a injeção das pré-formas estas são movimentadas por esteiras até a bica de expulsão. Neste momento, é realizada a inspeção de qualidade e caso as pré-formas obtidas estejam de acordo com os padrões de qualidade, o material segue para

armazenamento, caso contrário, este é declarado como *scrap* e o processo da máquina deve ser reavaliado. Se o material for aprovado, este é embalado e estocado até a expedição para o cliente final.

4 METODOLOGIA

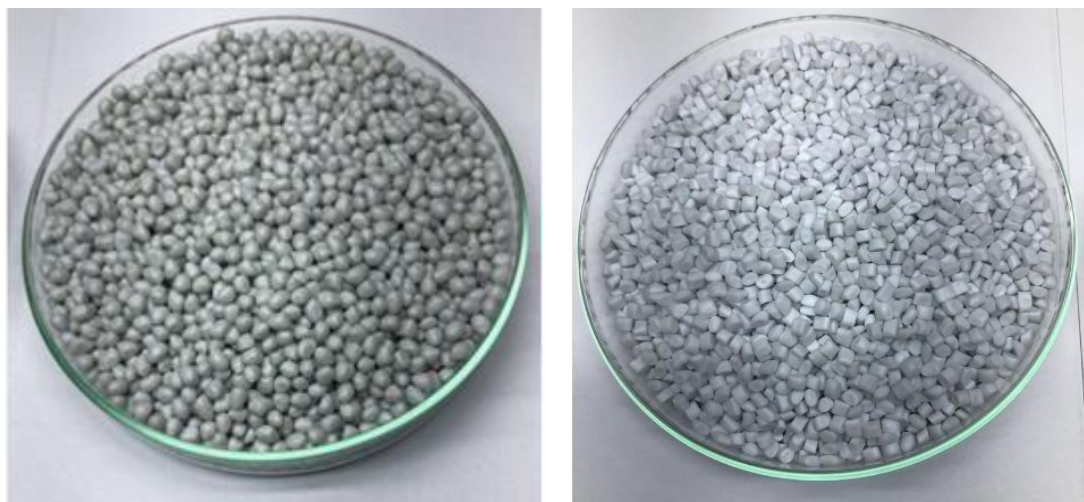
4.1 MATERIAIS

Poli (tereftalato de etileno) – PET pós-consumo reciclado via química (PET- PCR), adquirido com o grupo Globalpet (SP - Brasil) na forma de grânulos, de nome comercial Incolor 4T Globalpet IV82 (Figura 11 (a)). De viscosidade intrínseca (η), de aproximadamente 0,82 dL/g, segundo fornecedor. Sua aplicação é recomendada para embalagens para contato com alimentos, entretanto o fornecedor sugere utilização de corantes e tonalizantes devido à coloração amarelada da resina reciclada.

Para fins de comparação foi utilizado o PET virgem (PET-V), grau garrafa, de nome comercial RAMAPET® MAX™ obtido comercialmente do Grupo Indorama (PE

- Brasil) na forma de grânulos (Figura 11 (b)). Segundo fornecedor, este material tem viscosidade intrínseca de 0,84 dL/g e é indicado para fabricação de embalagens sopradas para o setor de alimentos. A recomendação do fornecedor, é a utilização do material para bebidas carbonatadas com utilização de corantes, devido a coloração da resina e seus níveis de acetaldeído.

Figura 11 - Aspecto visual das resinas: (a) PET-PCR e (b) PET-V



a) PET-PCR

b) PET-V

Fonte: Autora (2023)

Aditivo corante Verde Transparente, obtido comercialmente do grupo PolyOne (SP - Brasil) na formulação de 0,04% em massa para o PET-V e 0,07% em massa para PET-PCR para compensar a coloração mais escura da resina. De acordo com informações do fabricante, este é um material que pode ser legalmente utilizado como componente de artigos plásticos que entrarão em contato com alimentos, observadas as restrições previstas nas legislações aplicáveis. A viscosidade dinâmica segundo fornecedor é de 10.000 cP e a densidade é de 1,08 g/cm³.

As definições da formulação de resina *versus* pigmento foram testadas *in loco* sendo o percentual final, a concentração mais assertiva para mitigar o amarelamento da pré-forma final e também evitar aglomerados de pigmento pós processamento. É importante destacar que, concentrações de pigmento diferentes podem modificar a viscosidade do material plastificado e influenciar a processabilidade e a qualidade final, contudo os parâmetros adotados podem compensar estas divergências.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Plano de Inspeção

Para avaliação do processo de injeção foram injetadas as resinas, com aditivo corante verde transparente com 0,04% em massa para PET-V e 0,07% para PET-PCR, em uma máquina injetora Husky com um molde de 48 cavidades. Os parâmetros de injeção foram ajustados de acordo com as características da resina e os requisitos de qualidade da pré-forma moldada. As etapas do recebimento até a expedição do produto seguem o mesmo fluxo para ambos os produtos, diferindo apenas nos parâmetros de injeção. Para avaliar a efetividade do processo de injeção e consequente qualidade do produto, estabeleceu-se o plano de inspeção conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Plano de Inspeção de Amostras

Análise	Frequência	Tamanho da amostra
Inspeção visual	A cada 30 minutos	1 <i>shot</i> ⁵ completo
Peso individual	4 horas	1 <i>shot</i> completo (48 cavidades)
Análise de viscosidade	4 horas	5 cavidades aleatórias
Análise de DSC	4 horas	5 cavidades aleatórias
Análise de acetaldeído	4 horas	5 cavidades aleatórias
Colorimetria	4 horas	5 cavidades aleatórias
Ensaio de migração	1x durante o teste	5 cavidades aleatórias

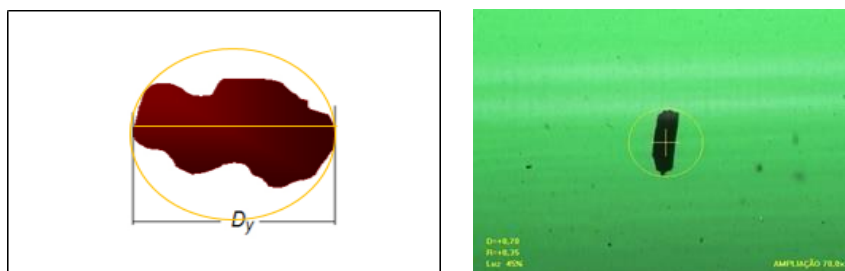
Fonte: Autora (2023).

4.2.2 Métodos de Avaliação de Qualidade

Inspeção Visual: A avaliação visual foi realizada a cada 30 minutos de produção, em um *shot* completo, ou seja, todas as cavidades do molde foram analisadas e os critérios de aprovação e caracterização de defeitos foram baseados na norma ABNT NBR 15588 Pré-forma de PET para sopro de embalagem para alimentos e bebidas – Requisitos e métodos de ensaio, que qualifica os defeitos de injeção em pré-formas de PET. A análise foi conduzida com auxílio de uma lupa de bancada com lente de aumento de 10x, realizando uma rotação de 360° na pré-forma e observando a área do *finish*, corpo e ponto de injeção. Para medição de *black specks* (pontos pretos) utilizou-se Projetor de Perfil Smartscope MVP com aumento de 70,0x. Toda a pré-forma foi analisada e os pontos pretos foram mensurados pelo diâmetro do círculo na região, conforme Figura 12.

⁵ Quantidade de pré-formas geradas em um único ciclo de injeção, de todas as cavidades do molde.

Figura 12 - Método de medição de pontos pretos



Fonte: Autora (2023).

Peso Individual: A análise de peso individual de pré-forma seguiu procedimento interno confidencial da organização onde o estudo foi conduzido, consistindo basicamente em utilizar uma balança semi-analítica para pesar as pré-formas individualmente. A avaliação consistiu em avaliar o *shot* completo de produção, a cada 4 horas de máquina em produção.

Análise de Viscosidade: A análise de viscosidade foi realizada nas resinas PET-V e PET-PCR, e nas pré-formas oriundas do processo de injeção destas. Esta análise seguiu a metodologia padrão para determinar a viscosidade intrínseca (η) do Poli (Tereftalato de Etileno) (PET) por viscosímetro capilar de vidro, descrita na norma ASTM D4603-03. Após seleção das amostras, as pré-formas foram cortadas e os fragmentos postos em um recipiente de vidro, para pesagem em balança analítica até obtenção de 0,125g de material. Em seguida, foram adicionados 30 mL de Fenol - 1,1,2,2 - Tetracloroetano e o conjunto foi submetido a agitação (200 rpm) em chapa magnética à temperatura de 110°C durante 40 minutos. Após total dissolução, as amostras foram resfriadas à temperatura ambiente, a solução foi então disposta em um viscosímetro capilar de vidro para obtenção da velocidade de escoamento relativa, através da comparação com a velocidade de escoamento do solvente.

Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC): Foi utilizado um calorímetro diferencial de varredura Perkin Elmer (DSC). As amostras passaram por dois ciclos de aquecimento. Foi empregada aproximadamente 7 mg para cada amostra e estas foram colocadas em porta amostras de alumínio. O conjunto foi aquecido partindo da temperatura de 30°C até atingir 290°C a uma taxa de 10°C / min, mantida em isoterma a 290°C por 3 minutos para obtenção gráfica do histórico térmico. As amostras foram submetidas a resfriamento brusco até equilibrar em 30°C novamente. Após este processo, o material foi reaquecido a uma taxa de 10°C/min até 290°C. Todas as medidas de DSC foram realizadas sob atmosfera de nitrogênio (N₂) a uma vazão de 50 ml/min.

Análise de acetaldeído por cromatografia gasosa: O sistema de análise consistiu em

duas partes: preparação da amostra e análise. A parte de preparação da amostra consistiu em cortar e moer a pré-forma em um Moinho RETSCH ZM 200. Após obtido o pó de PET, este foi pesado em 0,5g e acondicionado em um recipiente de vidro de 20 mL. O recipiente com amostra polimérica foi inserido em um Injetor de Headspace – G1888 com aquecimento de 170 °C durante 40 min. O aquecimento teve a finalidade de acelerar a liberação de acetaldeído que, por sua vez, foi transferido para o Cromatógrafo de gás (GC) 6890N por bomba de vácuo. Uma Coluna capilar de cromatografia DB-XXL 30°C

- 340°C (360 °C): 30 m x 320 µm x 0.5 µm, foi usada para análise. As amostras preparadas (cinco amostras de cada material) foram incubadas com aquecimento de 170°C por 40 minutos (citado acima). Após o aquecimento, foi introduzido o gás de arraste no recipiente e purgado diretamente através da coluna para obter uma linha de base e detectado com um detector de ionização de chama fornecendo o sinal. O tempo de análise para cada amostra foi de aproximadamente 7,0 min.

Análise de Cor CIELab: Colorimetria triestímulo foi feita em amostras de resina para as amostras de PET-V e PET-PCR usando um colorímetro HunterLab LabScan XE, e as medidas foram convertidas pelo instrumento para valores de escala de cores $L^* a^* b^*$. As coordenadas de cores CIELAB fornecem uma representação independente de dispositivo e transformam o espectro em um espaço de cores que reflete a resposta não linear do olho humano. O cálculo das coordenadas de cores CIELAB é realizado em duas etapas. Primeiro, os valores triestímulo são determinados por uma transformação linear do espectro. Em seguida, uma transformação não linear é aplicada aos valores triestímulo produzindo as coordenadas de cor CIELAB. A escala CIELAB auxilia, com as informações de coordenadas isentas de erros de observação, a decidir sobre diferenças significativas em dois materiais (Wübbeler et al., 2017). No PET, as unidades de terminação insaturadas e carboxiladas formadas pela degradação de grupos éster são importantes na colorização, por este motivo, a escala CIELAB é usada para caracterizar as cores dos produtos obtidos durante a manufatura. O valor L^* representa a claridade da amostra, onde o branco perfeito tem um valor L^* de 100, enquanto um preto perfeito tem valor zero. As quantidades a^* e b^* , definem o grau de amarelamento (b^* positivo), azul (b^* negativo), vermelhidão (a^* positivo) e verde (a^* negativo). Para cada tipo de resina, cinco amostras foram medidas e os valores de cor calculados. As resinas foram postas em uma célula de quartzo e sofreram incidência da radiação luminosa cinco vezes para cada leitura.

Ensaio de Migração Total: O PET-V não foi submetido a teste de migração, pois o fornecedor possui declaração de conformidade de matéria prima. Os valores de migração 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 ANVISA, com base na RDC N° 51 de 26 de novembro de 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. O simulante utilizado foi uma solução aquosa de ácido acético a 3% e 240 horas de contato com temperatura de 40°C. O ensaio objetiva o contato com os materiais plásticos e os simulantes, nas condições de tempo e temperatura que correspondem, de modo a reproduzir as condições normais ou previsíveis de elaboração, fracionamento, armazenamento, distribuição, comercialização e consumo do alimento.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE INJEÇÃO

Os insumos após recebimento na indústria são armazenados e utilizados, geralmente sem pré-tratamento ou modificação, entretanto a resina PET trata-se de um material higroscópico e deve ser submetida a processo de secagem para que haja ausência de umidade. Por isso, após o recebimento, ambas as resinas passaram pela etapa de secagem antes da injeção.

Para realizar a injeção do material, vários testes fabris foram realizados a fim de obter os parâmetros adequados para injeção satisfatória. Os parâmetros finais de injeção utilizados estão dispostos no Tabela 1.

Tabela 1- Principais parâmetros de injeção

Principais Parâmetros	Valores Empregados	
	PET-V	PET-PCR
Temperatura de Secagem	160°C	170°C
Temperatura de entrada de resina	160°C	170°C
Tempo de Rotação da Rosca	5,30 s	4,8 s
Velocidade da Rosca	45 rpm	39 rpm
Dosagem da injeção	77,9 mm	82,2 mm
Tempo de injeção	0,98 s	0,93 s
Pressão Máxima de injeção	2400 psi	2900 psi
Pressão de recalque	380 psi	600 psi
Tempo de recalque	4,20 s	4,20 s
Temperatura média da zona de extrusão	289°C	290°C
Temperatura do molde	8°C	8°C

Fonte: Autora (2023).

A presença de água reduz o peso molecular e conseqüentemente a viscosidade durante o processamento do polímero devido às reações de hidrólise. Awaja e Pavel (2005) citam que a contaminação por umidade deve ser inferior a 0,02% para evitar este decréscimo de peso

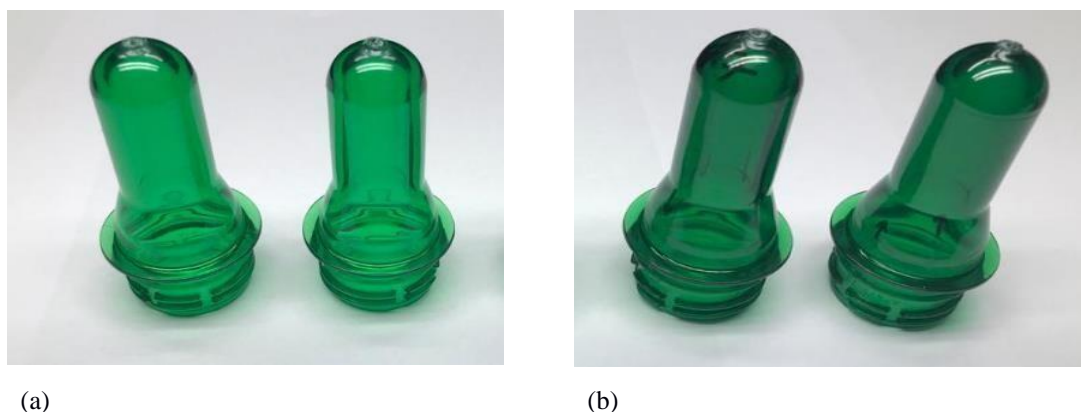
molecular. Para o PET-PCR a maior parte do conteúdo de água vem do processo de lavagem em flocos, mas pode ser reduzido substancialmente por meio de secagem adequada. Desta forma, foi necessário aumentar a temperatura de secagem do PET-PCR em 10°C em relação ao PET-V para garantir a retirada eficiente de água (presença de umidade causa um defeito visual chamado cristalização, o aumento de temperatura em 10°C solucionou o desvio). A temperatura empregada na secagem é a mesma temperatura de entrada da resina na máquina injetora. Submeter PET-PCR à temperatura e cisalhamento elevados estabelece as condições necessárias para iniciar as reações de cisão de cadeias, principalmente em ligações de éster, ou seja, entre ligações fracas C-O, ou aquelas localizadas na posição I de C = O, que se submetem à clivagem térmica formando grupos terminais de ácido e vinil (Gornall, 2011).

Desta forma, o tempo de rotação e a velocidade da rosca foram menores para o PET-PCR, visto que há uma predisposição desta resina às reações de degradação devido à presença de contaminantes e sua história térmica. A dosagem, pressão máxima e tempo de injeção foram maiores para o PET-PCR, o que é facilmente justificável pois a viscosidade deste polímero é menor do que o PET-V, exigindo valores superiores para preenchimento adequado da cavidade do molde.

5.2 INSPEÇÃO VISUAL

Baseando-se na norma NBR 15588:2008, foram avaliadas as características visuais das pré-formas manufaturadas. Uma pré-forma é considerada conforme quando não apresenta desvios de qualidade críticos ou maiores (de acordo com a mesma norma). Exemplos de defeito críticos que estão contemplados são: falta de material ou ovalização na área do *finish*, contaminação externa ou contaminação por pontos pretos (*black specks*), rebarbas na área de fechamento, degradação da pré-forma, cristalização em torno do ponto de injeção, entre outros. Na Figura 13, é possível verificar as pré-formas produzidas e observar a variação de cor entre elas, essa dissimilaridade é proposital visto que foram utilizadas diferentes formulações de aditivo corante (0,04% para PET-V e 0,07% para PET-PCR) justificadas pela coloração escura da resina PET-PCR de entrada.

Figura 13 - Pré-formas produzidas: (a) PET-V, (b) PET-PCR

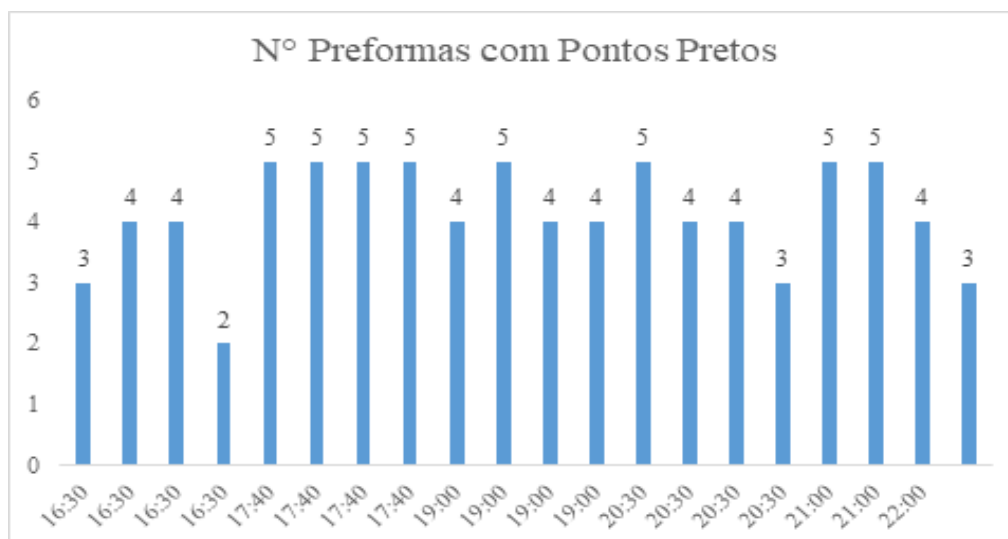


Fonte: Autora (2023)

Avaliando as pré-formas injetadas, nas condições de processamento empregadas não houve incidência de defeitos de moldagem, entretanto a presença de pontos pretos foi frequente para o PET-PCR. De acordo com a literatura, a presença de pontos pretos é praticamente inerente a este tipo de polímero, devido a presença de contaminantes difíceis de segregar como o Poli (Cloro de Vinila) – PVC, durante o processo de reciclagem. O PVC possui densidade próxima ao PET, o que torna difícil a separação de ambos. Durante o processamento, as temperaturas empregadas, que são relativamente elevadas, tendem a carbonizar o PVC resultando na carbonização deste, como consequência temos a contaminação do PET por pontos pretos, os chamados *black specks* (Pielichowski e Njuguna, 2005). Além disso, caso a massa polimérica fique aderida na rosca, iniciará outras reações simultâneas de degradação e após desprendimento estas podem se difundir no polímero em cisalhamento, tendo a aparência de *black specks*.

A análise visual e a quantificação de pontos pretos foi conduzida a cada 30 minutos durante o processo de injeção, exceto na partida da máquina, cuja amostragem foi feita às 16:30h, avaliando quatro *shots*, conforme o Quadro 2 da metodologia. Neste período, o PET-PCR apresentou contaminação por pontos pretos, conforme Figura 14 abaixo, que mostra o número de pré-formas com presença de pontos pretos e a Tabela 2, mostra o percentual de contaminação por *shot*. É importante ressaltar que o PET-V não apresentou incidência de contaminação.

Figura 14 - Quantificação de black specks por shot



Fonte: Autora (2023)

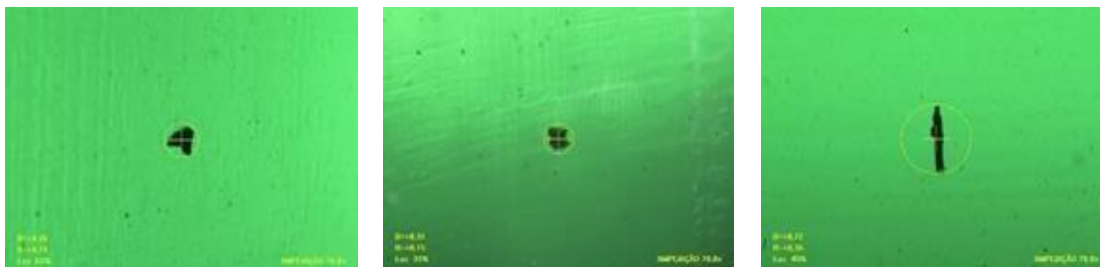
Tabela 2 - Percentual de contaminação por shot

Tempo de teste (min.)	Percentual de contaminação/shot (%)	Tempo de teste (min.)	Percentual de contaminação/shot (%)
30	4,2	330	5,6
60	5,6	360	5,6
90	5,6	390	6,9
120	2,8	420	5,6
150	6,9	450	5,6
180	6,9	480	4,2
210	6,9	510	6,9
240	6,9	540	6,9
270	5,6	570	5,6
300	6,9	600	4,2

Fonte: Autora (2023)

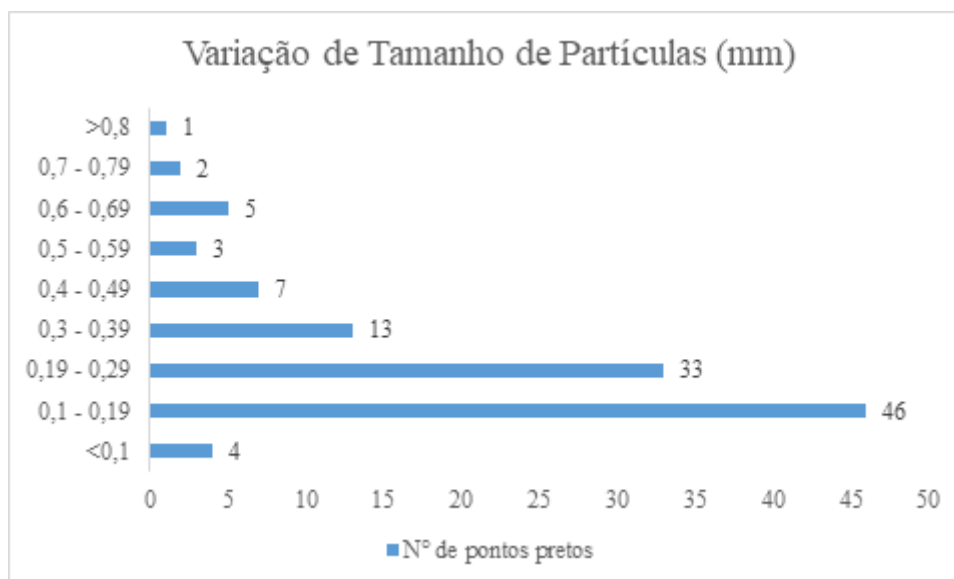
Na Figura 15, podem ser observadas as medições dos *black specks* de tamanho mais significativo encontrados, os valores dos tamanhos foram registrados e computados para avaliar a distribuição de tamanho de partícula (Figura 17). Percebe-se que a maior parte dos pontos pretos encontrados estão na faixa de 0,1 – 0,29 mm. Porém, nesta dimensão estas partículas são visíveis a olho nu, podendo ser percebidos pelo cliente final e prejudicar a aparência da embalagem. Além de um defeito estético e que pode comprometer o processo posterior de sopro, a presença de *black specks* pode ser um indicativo de que as condições de reciclagem podem não ter sido eficientes o suficiente para eliminar possíveis contaminantes adsorvidos pelo material ou formados pela degradação do polímero. A literatura sugere que o PET-PCR possui um decréscimo (em relação ao PET-V) nas propriedades mecânicas devido a degradações termomecânicas, entretanto para confirmar que a presença de *black specks* não afeta essa propriedade, agindo como concentradores de tensão, devem ser realizadas análises mecânicas posteriores (Wu et al., 2019).

Figura 15 - Medições de black specks no Smartscope MVP



Fonte: Autora (2023)

Figura 16 - Distribuição de tamanho de partículas



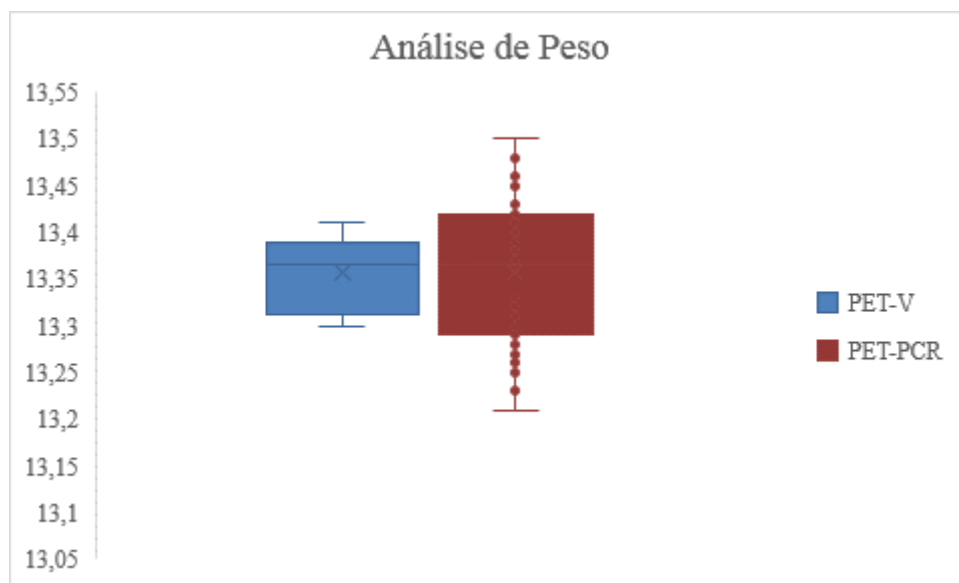
Fonte: Autora (2023)

Desta forma, a ANVISA no informe técnico N° 71, de 11 de fevereiro de 2016, determina que o uso de materiais plásticos reciclados contaminados pode implicar em transferência (migração) de substâncias nocivas à saúde para o alimento, assim para que a presença de pontos pretos comprovadamente não traga riscos à segurança do alimento a ser envasado, é necessário realizar um estudo posterior de migração.

5.3 PESO INDIVIDUAL

Estudos demonstraram que 97,7% da variabilidade no peso médio das pré-formas injetadas em moldes de 48 cavidades, estão relacionadas à pressão e tempo de recalque; isto é, essas duas variáveis representam quase toda a variação no peso médio das pré-formas (Dodd et al., 2002; Daver et al., 2012). Os parâmetros utilizados para a pressão e tempo de recalque para o PET-V foram de 380 psi e 4,2s, respectivamente. Para o PET-PCR, há um aumento 37% no valor empregado para a pressão de recalque (600 psi) entretanto, o tempo de recalque permaneceu inalterado. Observando os resultados demonstrados na Figura 17, é possível notar que há uma maior variabilidade para o PET-PCR, isto pode ser explicado devido a viscosidade declarada desta resina ser menor, ou seja, são requeridas condições de processo mais agressivas para que o polímero se mantenha na cavidade.

Figura 17 - Resultados da análise de peso individual



Fonte: Autora (2023)

Segundo Demirel et al. (2011), durante o resfriamento brusco de materiais poliméricos no interior da cavidade, há uma contração devido aos processos de cristalização, que ocorrem em polímeros semicristalinos após sofrerem aquecimento acima da Tg. Desta forma, para que os resultados de peso se mantenham estáveis é necessário compensar este encolhimento. Conforme resultados das inspeções visuais, nãohouveram defeitos de falha de injeção, indicando assim que o material está sendo injetado de forma eficaz, entretanto para mitigar a variabilidade do processo, um aumento no tempo de recalque pode ser a solução, visto que a pressão de recalque utilizada para o PET-PCR é muito superior em relação ao PET-V, sendo assim o parâmetro que provavelmente influenciou a variação foi o tempo (que foi similar para as duas resinas), contudo para que se conclua efetivamente, testes posteriores devem ser realizados. Blasio(2007) conclui que dependendo da atuação da pressão de recalque, resultará em maior ou menor encolhimento da peça. Se houver variações na pressão de recalque, pode haver diferentes fluxos de massa fundida para o interior do molde. Ou seja, se a peça encolher mais, receberá maior quantidade de massa e consequentemente, irá sofrer variações no peso da pré-forma obtida, da mesma forma, se esta deixar de contrair, podendo estes eventos comprometer a peça.

5.4 ANÁLISE DE VISCOSIDADE

A Tabela 3 fornece a viscosidade intrínseca média, $[\eta]$ do PET-V e do PET-PCR antes e após a moldagem por injeção. Antes do processamento, o PET-V possuía um valor de $[\eta]$ próximo aos do PET-PCR pois a viscosidade requerida pelas indústrias de injeção, requerem valores de

viscosidade entre 0,74 e 0,8 dl/g (Torres et al., 2000). Entretanto, após a injeção houve um decréscimo na viscosidade para ambas as resinas. Sendo mais significativa para o PET-PCR cerca de 0,043 dl/g.

Entretanto, apesar da redução da viscosidade para o PET-PCR, este decréscimo não inviabiliza a utilização para manufatura de garrafas, já que a viscosidade da resina para produção deste material deve ser entre 0,74 e 0,84 dl/g.

Tabela 3 - Valores de viscosidade para PET-V e PET-PCR

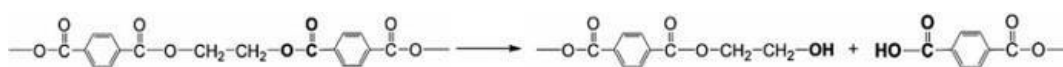
	[η] dl/g
<i>Pellets</i> PET-V	0,830
<i>Pellets</i> PET-PCR	0,831
Pré-formas PET-V	0,814
Pré-formas PET-PCR	0,788

Fonte: Autora (2023)

Esses resultados demonstram que o PET-PCR é mais sensível à degradação térmica e hidrolítica do que a resina virgem. Ou seja, durante o processamento estão ocorrendo reações de degradação que diminuem a massa molar e a viscosidade, essas reações podem ser relacionadas à cisão hidrolítica, devido à presença de umidade e de contaminantes, como PVC, colas e adesivos (Pielichowski e Njuguna, 2005). Esses contaminantes geram compostos ácidos, como o ácido clorídrico e ácido acético, que durante o processamento catalisam a cisão hidrolítica da ligação éster para produzir a terminais de ácido carboxílico (Figura 18).

Torres et al. (2000) obtiveram resultados similares, concluindo que a presença de umidade e as impurezas induzem os processos de cisão da cadeia que levam a uma redução na viscosidade intrínseca das resinas recicladas, ressaltando a importância do processo de limpeza que antecede a reciclagem.

Figura 18 - Cisão hidrolítica do PET



Fonte: Dubelley et al. (2017)

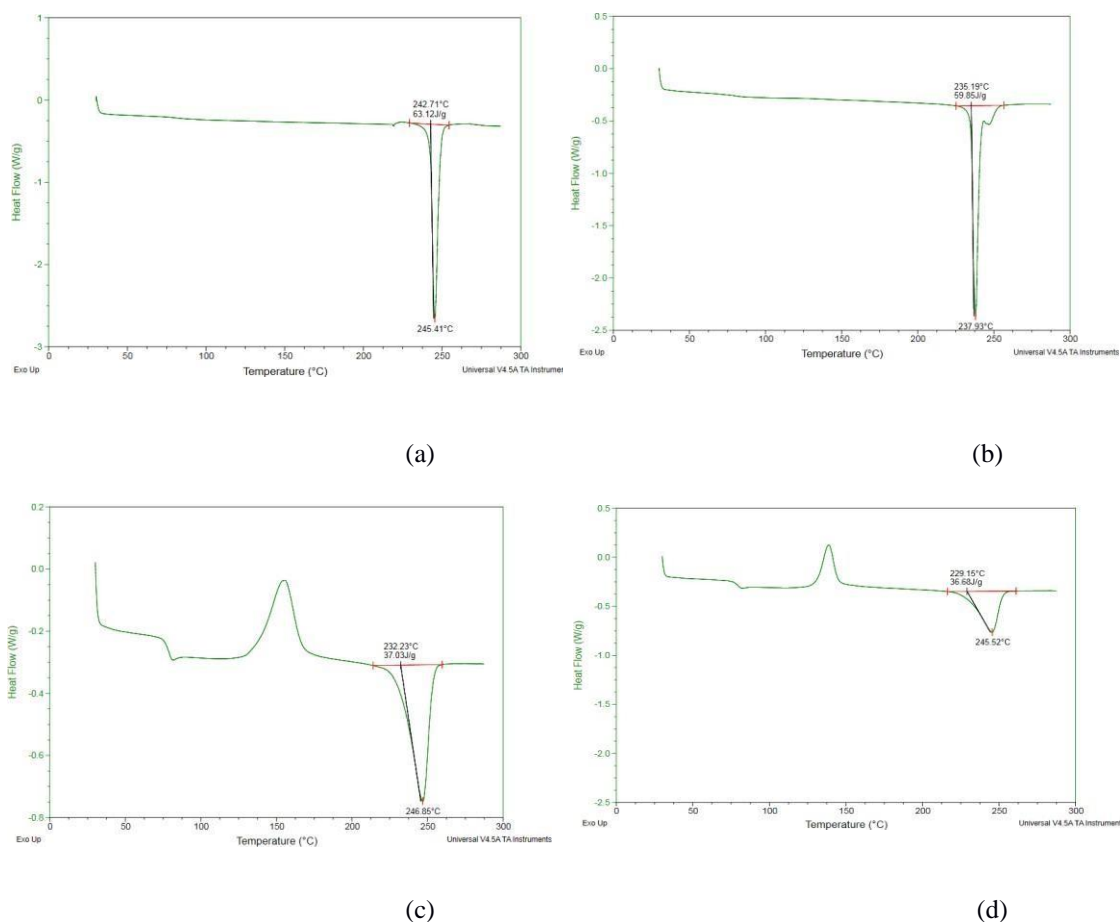
5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

Analisando os termogramas do PET-V e PET-PCR, percebe-se durante o primeiro aquecimento, um pico endotérmico associado à fusão da fração cristalina a cerca de 242°C para o PET-V e a 235°C para o PET-PCR, menores temperaturas de fusão também podem ser associadas a uma menor massa molecular do PET-PCR, pois cadeias menores facilitam a fusão e fazem com que haja uma tendência a menores temperaturas, deslocando o pico para a esquerda. Entretanto, as cadeias maiores fundem mais tardiamente, sendo esta a razão da abertura no final do pico (Callister, 2000).

Durante o segundo ciclo de aquecimento do PET-V e PET-PCR, os termogramas mostram (Figura 19 – (c e d)):

1. A temperatura de transição vítrea, T_g , cerca de 80°C para PET-V e PET-PCR;
2. Um pico exotérmico conhecido como “cristalização a frio” decorrente da cristalização da fase amorfa. Este fenômeno é típico de polímeros como PET, pois devido sua estrutura há uma fraca mobilidade de núcleos benzênicos planares (hibridização sp^2 de carbono) e pode ser facilmente explicado: cadeias sendo congeladas, o aquecimento envolve uma mobilidade crítica principal para a reorganização da estrutura. O pico de cristalização de PET-PCR aparece em uma temperatura menor (138,77°C, conforme tabela 4) isso sugere que as impurezas presentes nas amostras podem atuar como agentes nucleantes, favorecendo a nucleação heterogênea e facilitando a cristalização, diferente do que ocorre como PET-V, cuja temperatura de cristalização foi 155,38°C (Torres et al., 2000).
3. Por fim, há o surgimento de pico endotérmico associado à fusão da fração cristalina, a temperatura de fusão inicial do PET-V é 245,41°C e para o PET-PCR é 237,93°C, sugerindo uma maior cristalinidade do primeiro.

Figura 19 - Termogramas do 1º aquecimento para: (a) PET-V, (b) PET-PCR e do 2º



Fonte: Autora (2023)

Tabela 4 - Valores de T_g , T_c e T_m para PET-V e PET-PCR

Resina	T_g (°C)	T_c (°C)	T_m (°C)
PET-V	81,34	155,53	245,41
PET-PCR	80,65	138,77	237,93

Fonte: Autora (2023)

Além disso, percebe-se que a temperatura de cristalização do PET reciclado é mais baixa em relação ao PET virgem. Isso é causado pela presença de contaminantes como PVC e agentes nucleantes no PET.

5.6 AVALIAÇÃO DE ACETALDEÍDO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

A tabela 5 fornece o valor de acetaldeído (AA) do PET-V e do PET-PCR antes e após a moldagem por injeção. Antes do processamento, o PET-V possui um valor de AA superior ao do PET-PCR, pelo tipo de resina avaliada. Após processo de injeção, percebe-se que há um aumento de 9,59 ppm para o PET-V e 7,6 ppm para o PET-PCR. Ou seja, o PET-PCR possui menores valores de AA que o PET-V, estando este resultado possivelmente associado às condições de processamento mais brandas empregadas para esta resina. Warsiki (2020) determina que a taxa de formação de acetaldeído depende de vários fatores e condições experimentais, como concentração de oxigênio, teor de umidade e número de terminais ácidos da cadeia, desta forma o PET-PCR deveria apresentar um resultado de acetaldeído maior, pois devido ter sido submetido a vários processos térmicos, suas cadeias possuem são menores, com maior índice de terminais, porém, apesar dessas características o desempenho deste material foi superior ao do PET-V.

Tabela 5 - Valores de acetaldeído para PET-V e PET-PCR

Material	[AA] ppm
<i>Pellets</i> PET-V	1,09
<i>Pellets</i> PET-PCR	0,51
Pré-formas PET-V	10,63
Pré-formas PET-PCR	8,10

Fonte: Autora (2023)

Fernandes (2020) explicita que além de características intrínsecas do material, a geração do AA está condicionada a alguns parâmetros do processo de injeção considerados críticos como: temperatura de fusão, temperatura de secagem e as condições de processamento como velocidade e tempo. No tópico 5.1 foi visto que as condições utilizadas durante o processamento foram: 289°C, 160°C, 45 rpm e 5,3s respectivamente para o PET-V e 290°C, 170°C, 39 rpm e 4,8s. Como as temperaturas empregadas foram superiores para o PET-PCR, o aumento dos valores de AA no PET-V pode ser atribuído, neste caso, à velocidade e tempo de cisalhamento, visto que é a etapa responsável pela quebra de ligações para fusão do material e é mais suscetível a reações de degradação.

Apesar disto, ambos os valores se encontram em conformidade com a norma NBRABNT 15588, que determina o valor máximo de 15 ppm para embalagem em bebidas carbonatadas.

5.7 AVALIAÇÃO DE COR L* a* b*

Os dados colorimétricos para o PET-V e PET-PCR estão listados na Tabela 6. Os dados obtidos sugerem que PET-PCR é mais amarelo (maior valor de b *) e mais opaco (menor valor L *), a avaliação visual corroborou com as informações obtidas. Hossain (2018) mostra que quanto menor o valor da cor L* (mais próximo do zero) mais ineficaz foi a remoção de contaminação do PET-PCR nos processos anteriores a reciclagem, para os valores da cor b* mais positivos (acima de zero) podem ter ocorrido deposições de produtos químicos de lavagem a quente na superfície do polímero e uma remoção ineficaz de contaminação por cola durante a lavagem a quente e por fim, para a cor a*, se esta retornar valores mais positivos (acima de zero), mais ineficiente o processo de descontaminação.

Tabela 6 - Valores de acetaldéido para PET-V e PET-PCR

Resina	Cor L*	Cor a*	Cor b*
PET-V	79,40	-0,30	-4,47
PET-PCR	70,47	-1,79	1,25

Fonte: Autora (2023)

Avaliando os valores obtidos, percebe-se que para a cor L* e cor a*, o PET-PCR encontra-se próximo do PET-V, inferindo um processo de retirada de contaminantes eficiente, porém para a cor b*, há uma grande divergência, podendo ser atribuída a resíduos de cola ou deposição de produtos químicos, conforme demonstrado por Hossain (2018), porém para confirmar a presença destes, análises de termogravimetria (TGA) e Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) podem ser realizadas.

5.8 ENSAIO DE MIGRAÇÃO

A aprovação de uma resina para utilização no setor alimentício, deve seguir os critérios determinados pela ANVISA no informe técnico N° 71 de 11 de fevereiro de 2016. Entretanto, foi possível verificar que não há restrições de processo ou resultados de qualidade que inviabilizam a produção industrial, sendo a única limitação a qualidade da resina reciclada e sua

conformidade com as legislações. Para isto, a ANVISA estabelece que um ensaio de migração deve ser realizado para quantificar migrantes potenciais. Os resultados de migração obtidos estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultado do ensaio de migração específico.

Elemento	PET-PCR (mg/kg)	LME normatizados (mg/kg)⁶
Zinco (Zn)	0,4	25,00
Bário (Ba)	0,3	1,00
Flúor (F)	ND ⁷	0,5
Boro (B)	ND	0,5
Antimônio (Sb)	0,04	0,04
Prata (Ag)	0,01	0,05
Chumbo (Pb)	0,01	0,01
Estanho (Sn)	ND	1,20
Arsênio (As)	ND	0,01
Cobre (Cu)	0,04	5,00
Mercúrio (Hg)	ND	0,005
Cromo (Cr)	0,005	0,05
Cádmio (Cd)	ND	0,005

Fonte: Autora (2023)

⁶ LME - Limite de Migração Específico com base no disposto na RDC N° 52 de 26 de novembro de 2010

⁷ ND - Não Determinado.

Após avaliação de todos os resultados obtidos, percebe-se que apesar de apresentar um percentual de contaminação por pontos pretos, a resina PET-PCR após injetada, possui grande potencial para o mercado de embalagens além de estar em conformidade com a legislação vigente.

6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos podem ser visualizados e considerados conforme abaixo:

- Presença de *black specks* pode indicar que as condições de reciclagem podem não ter sido suficientes para eliminar possíveis contaminantes adsorvidos pelo material ou formados pela degradação do polímero;
- Mudança de parâmetros de recalque possivelmente trariam maior estabilidade de processo e constância de resultados;
- Decréscimo de viscosidade modifica desempenho da pré-forma mas não inviabiliza o uso;
- Cadeias com menor peso molecular para PET-PCR cuja temperatura de fusão apresenta valores mais baixos do que o PET-V, isto pode facilitar a degradação da resina sob temperatura e aumentar a presença de *black specks*;
- Termogramas de resfriamento mais nítidos e deslocados para temperaturas mais altas quando há reprocessamento, indicando que o processo de cristalização ocorre mais cedo para as amostras expostas a mais ciclos de extrusão;
- Valores de acetaldeído do PET-PCR inferiores ao PET-V, sendo atribuído as condições brandas aplicadas durante fase de cisalhamento, no ciclo de injeção. Porém, ambos os resultados estão em conformidade com a legislação para envase de bebidas carbonatadas.
- Resultados da avaliação de cor demonstram um amarelamento na resina PET-PCR em comparação ao PET-V, possivelmente ligada a resíduos de cola ou produtos químicos adsorvidos na superfície;
- Ensaio de migração específico demonstra que todos os potenciais migrantes avaliados, encontram-se abaixo dos LME determinados pela ANVISA.

Assim, através de uma avaliação macroscópica do processo empregado, percebe-se que não há restrições para o uso de PET-PCR na indústria alimentícia, visto que não houveram não conformidades que afetassem a segurança dos alimentos envasados (bebidas carbonatadas). A presença de *black specks* não interfere no processo ou na aplicação, sendo um desvio estético cuja solução pode estar na pigmentação utilizada ou no processo de rotulagem do produto final.

REFERÊNCIAS

ALENTIEV, A. Yu; YAMPOLSKII, Yu P. Meares equation and the role of cohesion energy density in diffusion in polymers. **Journal of Membrane Science**, [s. l.], v. 206, n. 1-2, p. 291-306, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738801007773>. Acesso em: 03 fev. 2021.

ALLMAN, Andrew *et al.* Food packaging simulant failure mechanisms in next generation steel packaging. **Packaging Technology and Science**, [s. l.], v. 32, n. 9, p. 441-455, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/333700205_Food_packaging_simulant_failure_mechanisms_in_next_generation_steel_packaging. Acesso em: 04 fev. 2021.

ALSEWAILEM, Fares D.; ALREFAIE, Jamal K. Effect of contaminants and processing regime on the mechanical properties and moldability of postconsumer polyethylene terephthalate bottles. **Waste Management**, [s. l.], v. 81, p. 88-93, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X18305932?via%3Dihub>. Acesso em: 03 fev. 2021.

ARVANITOYANNIS, Ioannis S.; BOSNEA, Loulouda. Migration of substances from food packaging materials to foods. **Critical reviews in food science and nutrition**, [s. l.], v. 44, n. 2, p. 63-76, 2004. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408690490424621>. Acesso em 05 fev. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PET. **Décimo censo da reciclagem de PET no Brasil**. São Paulo: ABIPET, 2016. Disponível em: <https://pt.scribd.com/document/342287986/Decimo-Censo-Da-Reciclagem-de-PETno-Brasil>. Acesso em: 03 fev. 2021.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 15588**: Pré-forma de PET para sopro de embalagem para alimentos e bebidas – Requisitos e métodos de ensaio. São Paulo: ABNT, 2008. 10 p.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 22000**: Sistemas de gestão de segurança de alimentos - Requisitos para qualquer organização na cadeia produtiva de alimentos. 2. ed. São Paulo: ABNT, 2019. 45 p.

AWAJA, Firas; PAVEL, Dumitru. Recycling of PET. **European polymer journal**, [s. l.], v. 41, n. 7, p. 1453-1477, 2005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305705000728>. Acesso em: 05 fev. 2021.

AZNAR, M.P.; CABALLERO, M.A.; SANCHO, J.A.; FRANCS, E. Plastic waste elimination by co-gasification with coal and biomass in fluidized bed with air in pilot plant. **Fuel Processing Technology**, [s. l.], v. 87, n. 5, p. 409–420, 2006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S037838200500189X>. Acesso em: 05 fev. 2021.

BACH, Cristina *et al.* Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: a source of controversy reviewed. **Water research**, [s. l.], v. 46, n. 3, p. 571-583, 2012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135411007548?via%3Dihub>. Acesso em 10 jan 2021.

BLASIO, Carlos Anibal de. Injeção de termoplásticos. *In*: BLASIO, Carlos Anibal de. **Solução de Defeitos na Moldagem por Injeção de Termoplásticos**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007. 174 f. Disponível em: <https://repositorio.unicamp.br/acervo/detalhe/399376>. Acesso em: 10 jan. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Gerência Geral de Alimentos. **Informe Técnico nº 71/2016, de 11 de fevereiro de 2016**. Uso de PET reciclado em embalagens e outros materiais destinados ao contato com alimentos. Brasília, DF: GGALI; ANVISA, 2016. Disponível em: <https://www.gov.br/anvisa/pt-br/assuntos/alimentos/informes-anexos/71de2016/arquivos/397j-son-file-1>. Acesso: 13 out. 2023.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Diretoria Colegiada. Resolução nº 80/2006, de 11 de maio de 2006. Dispõe sobre Fracionamento de Medicamentos. **Diário Oficial da União**: seção 1, Brasília, DF, n. 91, p. 42, 2006. Disponível em: https://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2006/rdc0080_11_05_2006.htm . Acesso em: 12 jan. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Diretoria Colegiada. Resolução nº 166/2017, de 24 de agosto de 2017. Dispõe sobre a validação de métodos analíticos e dá outras providências. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, n. 141, 25 jul. 2017. Disponível em: https://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2721567/RDC_166_2017_COMP.pdf/d5fb92b3-6c6b-4130-8670-4e3263763401. Acesso em: 05 jan. 2021.

BRASIL. Ministério da Saúde. ANVISA. Diretoria Colegiada. Resolução nº 20/2008, de 26 de março de 2008. Dispõe sobre o Regulamento Técnico sobre embalagens de polietilenotereftalato (PET) pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União**: Brasília, DF, n. 59, 27 mar. 2008. Disponível em: http://antigo.anvisa.gov.br/documents/10181/2718376/%282%29RDC_20_2008_.pdf/0948e2d0-b56a-46e6-884f-7c33ca1ee521. Acesso em: 05 jan. 2021.

CALLISTER, William D. **Fundamentals of materials science and engineering**. London: John Wiley & Sons, 2000. Disponível em: https://www.ifba.edu.br/professores/iarasantos/QUI%20541_Qu%C3%ADmica%20de%20pol%C3%ADmeros/Fundamentals%20of%20Materials%20Science%20and%20Engineering%20-%20William%20D%20Callister%20Jr%20%20047139551X.pdf . Acesso em: 10 jan. 2021.

CHEN, Zhuozhi *et al.* Efficient biodegradation of highly crystallized polyethylene terephthalate through cell surface display of bacterial PETase. **Science of The Total Environment**, [s. l.], v. 709, p. 136138, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969719361340>. Acesso em: 05

jan. 2021.

CHOODUM, Aree; THAVARUNGKUL, Panote; KANATHARANA, Proespichaya. Acetaldehyde residue in polyethylene terephthalate (PET) bottles. **Journal of Environmental Science and Health**, [s. l.], v. 42, n. 5, p. 577-583, 2007. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/6275454_Acetaldehyde_residue_in_polyethylene_terephthalate_PET_bottles. Acesso em: 10 jan. 2021.

COLES, R.; KIRWAN, M. J.; MCDOWELL, D. **Food packaging technology**. Oxford: Blackwell; CRC Press, 2003. Disponível em: <https://polymerinnovationblog.com/wp-content/uploads/2017/02/Food-Packaging-Technology.pdf>. Acesso em: 21 jan. 2021.

DAVER, Fugen; DEMIREL, BİLAL. A simulation study of the effect of preform cooling time in injection stretch blow molding. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 212, n. 11, p. 2400-2405, 2012. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/257345434_A_simulation_study_of_the_effect_of_preform_cooling_time_in_injection_stretch_blow_molding. Acesso em: 20 jan. 2021.

DEMIREL, B.; YARAŞ, A.; ELÇİÇEK, H. Crystallization behavior of PET materials. **Balıkesir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi**, Turquia, v. 13, p. 26-35, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/290429725_Crystallization_Behavior_of_PET_Materials. Acesso em: 20 jan. 2021.

DODD, Kevin *et al.* Improvement in preform weights from a 48-cavity PET injection molder. **Quality Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 3, p. 501-511, 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/239427725_Improvement_in_Preform_Weights_from_a_48Cavity_PET_Injection_Molder. Acesso em: 10 jan. 2021.

DUBELLEY, Florence *et al.* The hygrothermal degradation of PET in laminated multilayer. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 87, p. 1-13, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0014305716307911?via%3Dihub>. Acesso em: 10 jan. 2021.

FANN, Daw - Ming; HUANG, Steve K.; LEE, Jiunn - Yih. Kinetics and thermal crystallinity of recycled PET. II. Topographic study on thermal crystallinity of the injection - molded recycled PET. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 61, n. 2, p. 261-271, 1996. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/%28SICI%291097-4628%2819960711%2961%3A2%3C261%3A%3AAID-APP8%3E3.0.CO%3B2-N>. Acesso em: 10 jan. 2021.

FARHOODI, Mehdi *et al.* Migration kinetics of ethylene glycol monomer from pet bottles into acidic food simulant: effects of nanoparticle presence and matrix morphology. **Journal of Food Process Engineering**, [s. l.], v. 40, n. 2, p. 12383, 2017. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpe.12383>. Acesso em: 10 jan. 2021.

FRANZ, R.; MAUER, A.; WELLE, F. European survey on post-consumer poly (ethylene terephthalate) (PET) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET. **Food Additives and Contaminants**,

[s. l.], v. 21, n. 3, p. 265-286, 2004. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/8512989_European_survey_on_post-consumer_polyethylene_terephthalate_PET_materials_to_determine_contamination_levels_and_maximum_consumer_exposure_from_food_packages_made_from_recycled_PET. Acesso em: 10 jan. 2021.

FU, Hongbo *et al.* Overview of injection molding technology for processing polymers and their composites. **ES Material & Manufacturing**, [s. l.], v. 8, p. 3-23, 2020. Disponível em:
https://www.espublisher.com/uploads/article_pdf/esmm5f713.pdf. Acesso em: 11 jan. 2021.

GORNALL, Tina. **Catalytic Degradation of Waste Polymers**. 2011. Tese (Doutorado em Filosofia) - Centre for Materials Science, University of Central Lancashire, Preston, Reino Unido, 2011. Disponível em:
<https://clou.uclan.ac.uk/4886/2/Gornall%20Tina%20Final%20e-Thesis%20%28Master%20Copy%29.pdf>. Acesso em 10 jan. 2021.

GROOVER, M. P. **Fundamentals of Modern Manufacturing**: materials, processes, and systems. 5. ed. United States of America: Editora Wiley, 2007. Disponível em:
<https://industri.fatek.unpatti.ac.id/wp-content/uploads/2019/03/246-Fundamentals-of-Modern-Manufacturing-Materials-Processes-and-Systems-Mikell-P.-Groover-Edisi-5-2012.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2021.

HAN, Jia- Wei *et al.* Food packaging: A comprehensive review and future trends. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 860-877, 2018. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/325152681_Food_Packaging_A_Comprehensive_Review_and_Future_Trends. Acesso em: 10 jan. 2021.

HARADA, J. **Moldes para injeção de termoplásticos**: projetos e princípios básicos. São Paulo: Artliber, 2004. 308 p.

HOSSAIN, Md Shahadat *et al.* Post consumer polyethylene terephthalate (PET) recycling in Bangladesh through optimization of hot washing parameters. **American Scientific Research Journal for Engineering, Technology, and Sciences**, [s. l.], v. 40, n. 1, p. 62-76, 2018. Disponível em:
https://asrjetsjournal.org/index.php/American_Scientific_Journal/article/view/3815. Acesso em: 10 jan. 2021.

JANKAUSKAITE, Virginija; MACIJAUSKAS, Gintaras; LYGAITIS, Ramūnas. Polyethylene terephthalate waste recycling and application possibilities: a review. **Materials Science (Medžiagotyra)**, [s. l.], v. 14, n. 2, p. 119-127, 2008. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/279597077_Polyethylene_Terephthalate_Waste_Recycling_and_Application_Possibilities_a_Review. Acesso em: 10 jan. 2021.

JIN, Kaiyan *et al.* Nanofibrillated cellulose as coating agent for food packaging paper. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 168, p. 331-338, 2021. Disponível em:
https://www.researchgate.net/publication/347910420_Nanofibrillated_cellulose_as_coating_agent_for_food_packaging_paper. Acesso em: 10 jan. 2021.

KIM, Ji Won *et al.* Functional expression of polyethylene terephthalate-degrading enzyme (PETase) in green microalgae. **Microbial cell factories**, [s. l.], v. 19, p. 1-9, 2020. Disponível em: <https://microbialcellfactories.biomedcentral.com/articles/10.1186/s12934-020-01355-8>. Acesso em: 10 jan. 2021.

KONKOL, Lidia *et al.* Contaminant levels in recycled PET plastic. **Environment**, [s. l.], 2004. Disponível em: <https://researchbank.swinburne.edu.au/file/8d2bf8a8-a10b-486d-a87e-12ab7c0d9abd/1/Lidia%20Konkol%20Thesis.pdf>. Acesso em: 11 jan. 2021.

KIRWAN, Mark J.; STRAWBRIDGE, John W. Plastics in food packaging. **Food packaging technology**, [s. l.], v. 1, p. 174-240, 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/228049321_Plastics_in_Food_Packaging. Acesso em: 11 jan. 2021.

KREHULA, Ljerka Kratofil *et al.* Cleaning efficiency of poly (ethylene terephthalate) washing procedure in recycling process. **Journal of Elastomers & Plastics**, [s. l.], v. 45, n. 5, p. 429-444, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/258150856_Cleaning_efficiency_of_polyethylene_terephthalate_washing_procedure_in_recycling_process. Acesso em: 11 jan. 2021.

KROES, Robert; KOZIANOWSKI, Gunhild. Threshold of toxicological concern (TTC) in food safety assessment. **Toxicology Letters**, [s. l.], v. 127, n. 1-3, p. 43-46, 2002. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/11320405_Threshold_of_toxicological_concern_TTC_in_food_safety_assessment. Acesso em: 11 jan. 2021.

KHOSRAVANI, Mohammad Reza; NASIRI, Sara. Injection molding manufacturing process: Review of case-based reasoning applications. **Journal of Intelligent Manufacturing**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 847-864, 2020. Disponível em: https://ideas.repec.org/a/spr/joinma/v31y2020i4d10.1007_s10845-019-01481-0.html. Acesso em: 12 jan. 2021.

LIU, R. Y. F. *et al.* Crystallinity and oxygen transport properties of PET bottle walls. **Journal of applied polymer science**, [s. l.], v. 94, n. 2, p. 671-677, 2004. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/227694992_Crystallinity_and_oxygen_transport_properties_of_PET_bottle_walls. Acesso em: 12 jan. 2021.

NCUBE, Lindani Koketso *et al.* An overview of plastic waste generation and management in food packaging industries. **Recycling**, [s. l.], v. 6, n. 1, p. 12, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2313-4321/6/1/12>. Acesso em 12 jan. 2021.

MANDAL, Suranjana; Dey, Ayan. PET Chemistry. *In*: SABU, Thomas *et al.* **Recycling of Polyethylene Terephthalate Bottles**. [S. l.]: William Andrew Publishing, 2018. p. 1-22. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/328529417_Recycling_of_Polyethylene_Terephthalate_Bottles_1st_Edition_httpswwwelseviercombooksrecycling-of-polyethylene-terephthalate-bottlesthomas978-0-12-811361-5. Acesso em 11 jan. 2021.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. 1. ed. São Paulo, SP: ArtLiber, 2005. Disponível em: <https://pdfcoffee.com/processamento-de-termoplasticos-livro-pdf-free.html>. Acesso em: 11 jan. 2021.

MARWAH, O. M. F. *et al.* Evaluation of Injection Molding Process Parameters for Manufacturing Polyethylene Terephthalate. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON MECHANICAL AND MANUFACTURING ENGINEERING*, 8., 2017, Malaysia. **Anais** [...]. Disponível em: https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/pdf/2017/49/mateconf_icme2017_00037.pdf. Acesso em: 05 fev. 2021.

MOHAMMADZADEH-AGHDASH, Hossein *et al.* Molecular and technical aspects on the interaction of serum albumin with multifunctional food preservatives. **Food chemistry**, [s. l.], v. 293, p. 491-498, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814619307915?via%3Dihub>. Acesso em: 05 fev. 2021.

NISTICÒ, Roberto. Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry. **Polymer Testing**, [s. l.], p. 106707, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941820310333>. Acesso em: 05 fev. 2021.

NOVIELLO, Mirella *et al.* Synthetic zeolite materials from recycled glass and aluminium food packaging as potential oenological adjuvant. **Food Packaging and Shelf Life**, [s. l.], v. 26, p. 100572, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/344402049_Synthetic_zeolite_materials_from_recycled_glass_and_aluminium_food_packaging_as_potential_oenological_adjuvant. Acesso em: 05 fev. 2021.

OGORODNYK, Olga; MARTINSEN, Kristian. Monitoring and control for thermoplastics injection molding a review. **Procedia Cirp**, [s. l.], v. 67, p. 380-385, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/323925214_Monitoring_and_Control_for_Thermoplastics_Injection_Molding_A_Review. Acesso em: 05 fev. 2021.

RECYCLING. Belgium: Plastics Europe, [2024?]. *Site*. Disponível em: <https://plasticseurope.org/sustainability/circularity/recycling/>. Acesso em: 05 fev. 2021.

PIELICHOWSKI, Krzysztof; NJUGUNA, James. **Thermal degradation of polymeric materials**. [S.l.]: Smithers Rapra Publishing, 2005. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259214585_Thermal_Degradation_Of_Polymeric_Materials. Acesso em: 05 fev. 2021.

RAGAERT, Kim; DELVA, Laurens; VAN GEEM, Kevin. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. **Waste Management**, [s. l.], v. 69, p. 24-58, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0956053X17305354>. Acesso em: 05 fev. 2021.

RABELLO, Marcelo Silveira. **Estrutura e Propriedades de Polímeros**. Campina Grande: Câmara Brasileira do Livro, 2021. 267 p. Disponível em:

<https://pt.scribd.com/document/543874070/Estrutura-e-Propriedades-de-Polimeros-Marcelo-Rabello>. Acesso em: 06 fev. 2021.

REGULATIONS: Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come in contact with food. **Official Journal of the European Commission**. 2011. Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:012:0001:0089:en:PDF>. Acesso em: 03 jan. 2021.

REYNIER, A.; DOLE, P.; FEIGENBAUM, A. Additive diffusion coefficients in polyolefins II. Effect of swelling and temperature on the $D=f(M)$ correlation. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 82, p. 2434-2443, 2001. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/230280345_Additive_diffusion_coefficients_in_polyolefins_II_Effect_of_swelling_and_temperature_on_the_D_fm_correlation. Acesso em: 05 fev. 2021.

RILEY, A. Plastics manufacturing processes for packaging materials. In: RILEY, A. **Packaging Technology**. Reino Unido: Woodhead Publishing, 2012. p. 310-360. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/284506324_Plastics_manufacturing_processes_for_packaging_materials. Acesso em: 05 fev. 2021.

ROSATO, Dominick; ROSATO, Donald; ROSATO, Marlene. **Injection molding handbook**. Oklahoma: Editora Springer, 2012. ISBN-10 1461370779. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=15jqDRauKNYC&printsec=frontcover&hl=pt-BR&source=gbs_book_other_versions_r&cad=4#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 09 jan. 2021.

SADEGHI, Banafsheh *et al.* Recent studies on recycled PET fibers: production and applications: a review. **Materials Circular Economy**, [s. l.], v. 3, n. 1, p. 1-18, 2021. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/348694136_Recent_Studies_on_Recycled_PET_Fibers_Production_and_Applications_a_Review. Acesso em: 05 fev. 2021.

ŠIMON, Peter; CHAUDHRY, Qasim; BAKOŠ, Dušan. Migration of engineered nanoparticles from polymer packaging to food--a physicochemical view. **Journal of Food & Nutrition Research**, [s. l.], v. 47, n. 3, 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/259216247_Migration_of_engineered_nanoparticles_from_polymer_packaging_to_food_-_A_physicochemical_view. Acesso em: 05 fev. 2021.

SINHA, Vijaykumar; PATEL, Mayank R.; PATEL, Jigar V. Pet waste management by chemical recycling: a review. **Journal Of Polymers And The Environment**, [s. l.], v. 18, n. 1, p.8-25, 3 set. 2008. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/225472325_Pet_Waste_Management_by_Chemical_Recycling_A_Review. Acesso em: 05 fev. 2021.

SHOJAEI, Behrouz; ABTAHI, Mojtaba; NAJAFI, Mohammad. Chemical recycling of PET: A stepping- stone toward sustainability. **Polymers for Advanced Technologies**, [s.l.], v. 31, n. 12, p. 2912-2938, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pat.5023>. Acesso em: 05 fev. 2021.

SOUZA, Wander Burielo de; ALMEIDA, Gustavo Spina Gaudêncio de. **Processamento de polímeros por extrusão e injeção: conceitos, equipamentos e aplicações**. São Paulo: Editora Saraiva, 2015. ISBN-10 8536513179. Disponível em: <https://bookinfometadados.com.br/books/view/9788536513171>. Acesso em: 06 jan. 2021

SRITHEP, Y.; JAVADI, A.; PILLA, S.; TURNG, L. S.; GONG, S.; CLEMONS, C.; PENG, J. Processing and characterization of recycled poly (ethylene terephthalate) blends with chain extenders, thermoplastic elastomer, and/or poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 51, n. 6, p. 1023-1032, 2011. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/227725579_Processing_and_Characterization_of_Recycled_Polyethylene_terephthalate_Blends_With_Chain_Extenders_Thermoplastic_Elastomer_andor_Polybutylene_adipate-co-terephthalate. Acesso em: 03 jan. 2021.

TORRES, N.; ROBIN, J. J.; BOUTEVIN, B. Study of thermal and mechanical properties of virgin and recycled poly (ethylene terephthalate) before and after injection molding. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 36, n. 10, p. 2075-2080, 2000. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/237878174_Study_of_thermal_and_mechanical_properties_of_virgin_and_recycled_polyethylene_terephthalate_before_and_after_injection_molding. Acesso em: 05 fev. 2021.

TOURNIER, V. *et al.* An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. **Nature**, [s. l.], v. 580, n. 7802, p. 216-219, 2020. Disponível em: <https://hal.science/hal-02545880>. Acesso em: 05 fev. 2021.

THIOUNN, Timmy; SMITH, Rhett C. Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. **Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 58, n. 10, p. 1347-1364, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/pol.20190261>. Acesso em: 05 fev. 2021.

THOMAS, Sabu *et al.* **Recycling of polyethylene terephthalate bottles**. [S. l.]: Elsevier, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/328529417_Recycling_of_Polyethylene_Terephthalate_Bottles_1st_Edition_httpswwwelseviercombooksrecycling-of-polyethylene-terephthalate-bottlesthomas978-0-12-811361-5. Acesso em: 06 jan. 2021

TWEDE, Diana; GODDARD, Ron. **Materiais para embalagens**. São Paulo: Editora Blucher, 2010. Disponível em: https://books.google.com.br/books/about/Materiais_para_embalagens.html?id=gpK6DwAAQBAJ&redir_esc=y. Acesso em: 03 jan. 2021.

ÜGDÜLER, Sibel *et al.* Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis. **Green Chemistry**, [s. l.], v. 22, n. 16, p. 5376-5394, 2020. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/343240002_Towards_closed-loop_recycling_of_multilayer_and_coloured_PET_plastic_waste_by_alkaline_hydrolysis. Acesso em: 05 fev. 2021.

VENKATESAN, R.; RAJESWARI, N. Preparation, mechanical and antimicrobial properties of SiO₂/poly (butylene adipate-co-terephthalate) films for active food packaging. **Silicon**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 2233-2239, 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/287982452_Preparation_Mechanical_and_Antimicrobial

[obial_Properties_of_SiO_2_Polybutylene_adipate-co-terephthalate_Films_for_Active_Food_Packaging](#). Acesso em: 05 fev. 2021.

VIANA, Júlio C.; ALVES, Natália M.; MANO, João F. Morphology and mechanical properties of injection molded poly (ethylene terephthalate). **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 44, n. 12, p. 2174-2184, 2004. Disponível em: <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/17466/1/file.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2021.

VLACHOPOULOS, John; STRUTT, David. Polymer processing. **Materials science and technology**, v. 19, n. 9, p. 1161-1169, 2003. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/233556032_Polymer_processing. Acesso em: 05 fev. 2021.

WEI, Ren *et al.* Biocatalytic degradation efficiency of postconsumer polyethylene terephthalate packaging determined by their polymer microstructures. **Advanced Science**, [s. l.], v. 6, n. 14, p. 1900491, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/advs.201900491>. Acesso em: 06 jan. 2021.

WELLE, Frank. Twenty years of PET bottle to bottle recycling: an overview. **Resources, Conservation and Recycling**, [s. l.], v. 55, n. 11, p. 865-875, 2011. Disponível em: <https://ideas.repec.org/a/eee/recore/v55y2011i11p865-875.html>. Acesso em: 06 fev. 2021.

WU, Hao *et al.* The study of the thermomechanical degradation and mechanical properties of PET recycled by industrial-scale elongational processing. **Polymer Testing**, [s. l.], p. 1-23, Abr. 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0142941818319640?via%3Dihub> . Acesso em: 05 jan. 2021.

ZANIN, Maria; MANCINI, Sandro Donnini. **Resíduos plásticos e reciclagem: aspectos gerais e tecnologia**. São Paulo: SciELO-EdUFSCar, 2015. Disponível em: <https://books.scielo.org/id/x6mh4>. Acesso em: 05 jan. 2021.