



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE
DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA



Avaliação do uso de aditivos no PET reciclado grau alimentício

Autor: Elisângela Pires Bueno

Orientador: Profº. Dr. Pedro Juarez Melo

Porto Alegre, julho de 16

Sumário

Sumário	ii
Agradecimentos	iv
Resumo	v
Lista de Figuras	vi
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Lista de Abreviaturas e Siglas	x
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 O poli (tereftalato de etileno) (PET)	2
2.2 Processo de reciclagem de PET pós-consumo	3
2.3 PET pós-consumo reciclado grau alimentício	4
2.3.1 Diretrizes e regulamentos	4
2.3.2 Tecnologias	6
2.3.3 Caracterização do Mercado do PET PCR grau alimentício	7
2.3.4 Características do PET PCR grau alimentício	8
2.4 Aditivos	9
2.4.1 <i>Masterbatch</i>	9
2.4.2 Corante	10
2.4.3 Branqueador Óptico	11
2.5 Colorimetria	12
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Materiais	14
3.2 Metodologia	14
3.2.1 Preparação das amostras	14
3.2.2 Pesquisa e Levantamento de dados	14

3.2.3	Medidas de cor em resina PET PCR grau alimentício	15
4	Resultados	16
4.1	Caracterização da reciclagem de PET no Brasil	16
4.1.1	Fatores que afetam a qualidade do resíduo reciclado	17
4.1.2	Fatores de qualidade que influenciam a demanda	18
4.2	Materiais considerados impurezas ou contaminantes	19
4.3	Colorimetria	19
4.3.1	Calorimetria para amostras com aditivo corante	20
4.3.2	Calorimetria para amostras com aditivos corante e branqueador óptico	23
4.3.3	Discussão dos resultados da calorimetria	29
5	Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros	32
6	Referências	33
7	Apêndice A	36

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao Fabiano Piassarollo pelo apoio diário, disponibilidade e paciência, e aos meus pais e familiares, pelo apoio e por entenderem a ausência muitas vezes necessária durante esta etapa da minha vida.

À equipe da MaxiQuim Assessoria de Mercado, pelo aprendizado proporcionado e pelas oportunidades profissionais; em especial aos engenheiros João Luiz Zuñeda, Maurício Jaroski e à engenheira Solange Stumpf;

Aos profissionais Alexandre Rocha, Paulo Carvalho e Irineu Bueno pela atenção e auxílio neste trabalho de diplomação e principalmente por compartilharem seus conhecimentos;

Às pesquisadoras de pós-doutorado e doutorado, Naira Poerner Rodrigues e Eveline Bischoff, pela atenção e apoio durante os experimentos;

Ao Professor Dr. Pedro Juarez Melo pelo suporte e orientação para produção deste trabalho e pela paciência e sabedoria compartilhada;

E por fim, agradeço às amigadas construídas durante a graduação e que continuarão pela vida pessoal e profissional. Em especial à engenheira Bruna dos Santos, pelo auxílio para a concretização deste estudo.

Resumo

Este trabalho identificou e caracterizou a atual situação da reciclagem de garrafas PET pós-consumo geradas e a utilização da resina PET pós-consumo reciclada, produzida através das tecnologias *superclean* e *bottle-to-bottle*, para produção de novas embalagens de alimentos e bebidas. O PET é atualmente a resina mais reciclada no Brasil. A resina PET pós-consumo reciclada grau alimentício deve apresentar os requisitos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária e todas as embalagens que utilizam a resina devem conter a expressão “PET-PCR” impressa de forma indelével.

Através de pesquisa realizada pelo método do tipo *Survey*, utilizado para descrever as características de um grupo de interesse, identificou-se que cerca de 54% das garrafas PET pós-consumo geradas são efetivamente recicladas e 46% das garrafas ainda são descartadas. Para aplicações em embalagens de alimentos e bebidas, a coloração amarelada que a resina PET PCR grau alimentício apresenta é um ponto fraco em comparação com o PET virgem, pois é associada com sujeira ou envelhecimento. No estudo foram citados os principais materiais considerados contaminantes do processo de reciclagem do PET presentes nos resíduos.

O estudo também avaliou uma alternativa para corrigir o aspecto amarelado da resina e melhorar sua aceitação no mercado, através da utilização de aditivos corante e branqueador óptico na resina PET pós-consumo reciclada grau alimentício. Utilizando a calorimetria e a metodologia da *Comission International de l'Eclairage* (CIE) através da fórmula CIELab e dos parâmetros L^* , a^* e b^* , foi possível comprovar que pequenas adições de corante já proporcionam um grande efeito no sentido de minimizar a coloração amarelada, a adição de apenas 0,5% em massa de aditivo corante já deslocou o parâmetro b^* para valores negativos. A adição de branqueador óptico, embora também tenha efeito de minimizar o aspecto amarelado da resina PET pós-consumo reciclado grau alimentício, os resultados obtidos foram mais discretos.

Lista de Figuras

Figura 1: Reação de esterificação direta para produção de PET, adaptado de ROMÃO <i>et. al.</i> (2009).	2
Figura 2: Esquema do ciclo de reciclagem de garrafas PET no Brasil.	3
Figura 3: Produção de PET PCR grau alimentício pelo processo com descontaminação do pellet, adaptado de Welle (2011).	6
Figura 4: Produção de PET PCR grau alimentício pelo processo com descontaminação do <i>flake</i> (adaptado de Welle, 2011).	7
Figura 5: Estrutura química da classe de corantes do grupo antraquinona (CHRISTIE, 1994).	11
Figura 6: Espectros de refletância de (a) polímero branco ideal; (b) polímero branco sem aditivo branqueador óptico; (c) polímero branco com branqueador óptico (CHRISTIE, 1994).	11
Figura 7: Estrutura química da classe de branqueadores ópticos do grupo bis(benzoxanol-2-yl (CHRISTIE, 1994).	12
Figura 8: Diagrama tridimensional e parâmetros L*, a* e b* para análise colorimétrica (SILVA, 2010) apud (CIE, 1985).	12
Figura 9: Espectrofotômetro ColorQuest XE da HunterLab com o suporte para a amostra.	15
Figura 10: Ciclo de reciclagem de garrafas PET no Brasil em 2014.	16
Figura 11: Amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de corantes, especificadas na tabela 3.	20
Figura 12: Amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de branqueador óptico e corante, especificadas na tabela 3.	20
Figura 13: Diagrama da evolução dos parâmetros L*, a* e b* para as amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de corante.	21
Figura 14: Parâmetro b* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR grau alimentício e diferentes adições de corante.	22

Figura 15: Diagrama da evolução dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* em amostras de PET PCR grau alimentício e 1,5% de corante com adição de aditivo branqueador óptico.	25
Figura 16: Diagrama da evolução dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* em amostras de PET PCR grau alimentício, 0,5% ou 1,0% em massa de aditivo corante e variação do aditivo branqueador óptico.	25
Figura 17: Parâmetro b^* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR grau alimentício contendo 2,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante.	26
Figura 18: Parâmetro b^* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR B contendo diferentes adições de aditivo branqueador óptico e corante.	27
Figura 19: Curva de refletância das amostras de PET PCR B, 1,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante (gerada pelo espectrofotômetro ColorQuest XE).	28
Figura 20: Curva de refletância das amostras de PET PCR B, 2,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante (gerada pelo espectrofotômetro ColorQuest XE).	29
Figura 21: Mudança na luminosidade em função da espessura da amostra e do fundo preto ou branco, segundo Grillo <i>et. al.</i> (2011).	30

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classificação de diferença de cor da indústria de tintas de impressão.	13
Tabela 2: Impurezas que afetam a qualidade do PET PCR grau alimentício.	19
Tabela 3: Identificação e composição das amostras produzidas e analisadas.	19
Tabela 4: Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* para as amostras de PET PCR e diferentes concentrações de aditivo corante (média \pm desvio padrão).	21
Tabela 5: Diferença de cor ΔE^* e diferença Δb^* para as amostras contendo diferentes concentrações de corante.	23
Tabela 6: Parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* (média \pm desvio padrão) para amostras de PET PCR e diferentes concentrações de aditivo corante e aditivo branqueador óptico.	24
Tabela 7: Diferença de cor ΔE^* e diferença Δb^* para as amostras contendo diferentes concentrações de corante e aditivo branqueador óptico.	27

Lista de Símbolos

Δa^* - diferença de valores de b^* entre amostra e padrão

Δb^* - diferença de valores de a^* entre amostra e padrão

ΔE^* - diferença de cor total

ΔL^* - diferença de valores de L^* entre amostra e padrão

a^* - parâmetro referente ao eixo a^* do sistema CIELab

b^* - parâmetro referente ao eixo b^* do sistema CIELab

CO₂ – Dióxido de Carbono

L^* - parâmetro referente ao eixo L^* do sistema CIELab

m/m – massa do constituinte sobre a massa da amostra

T – temperatura

Lista de Abreviaturas e Siglas

ABS – acrilonitrila butadieno estireno

AESA - *European Food Safety Authority*

ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária

BHET - tereftalato de bis (2-hidroxi-etileno)

BO – masterbatch branqueador óptico

C – masterbatch corante

CIE - *Comission International de l'Eclairage*

EG - etileno glicol

FDA - *Food and Drug Administration*

PCR - pós-consumo reciclado

PET - poli (tereftalato de etileno)

PET PCR A - PET pós consumo reciclado grau alimentício do fornecedor A

PET PCR B - PET pós consumo reciclado grau alimentício do fornecedor B

ppm – partes por milhão

PS - poliestireno

PVC - policloreto de vinila

RSIN - componente especular incluído (Reflectance Specular Included)

SSP - polimerização no estado sólido

TPA- ácido tereftálico

UV – ultravioleta

1 Introdução

O polietileno tereftalato (PET) é um termoplástico muito usado em embalagens de alimentos, principalmente como garrafas para bebidas, sendo atualmente a resina mais reciclada no Brasil. Como a resina PET pós-consumo reciclada (PET PCR) não tinha autorização para ser utilizada em embalagens de alimentos, as garrafas PET recicladas eram utilizadas em outras aplicações como na produção de embalagens de produtos de limpeza, cordas, fibras e fitas de arquear, por exemplo.

Em 2008, com a consolidação de novos processos de reciclagem, o PET PCR obteve autorização para ser utilizado na produção de embalagens de alimentos e bebidas. Assim, a garrafa PET pode ser reciclada e reutilizada na produção de novas garrafas PET. Para a resina ser classificada como PET PCR grau alimentício, as empresas devem seguir os requisitos estabelecidos pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária, tais como: obter homologação para produção e uso, utilizar tecnologia de reciclagem aprovada e identificar todas as embalagens que utilizam a resina com a expressão “PET-PCR” impressa de forma indelével. As tecnologias mais utilizadas, capazes de descontaminar o PET independente do sistema de coleta são denominadas de *superclean* e *bottle-to-bottle*.

Embora a tecnologia para reciclagem da resina PET PCR grau alimentício proporcione características mais próximas das encontradas no PET virgem e que permitem sua utilização para produção de garrafas, alguns aspectos ainda necessitam de mais estudos e melhor controle para aumentar a qualidade e a aceitação da resina pelo mercado. A resina reciclada pode apresentar aspecto amarelado ou escurecido devido à presença de contaminantes no resíduo e do processo de reciclagem propriamente dito.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo descrever os fatores que afetam a qualidade do PET PCR grau alimentício no Brasil e verificar a utilização de aditivos capazes de minimizar a coloração amarelada que a resina pode apresentar. Os objetivos específicos são pesquisar as condições de reciclagem e que afetam a qualidade da resina PET PCR grau alimentício encontradas no Brasil através de contato com empresas do setor e estudar através da análise colorimétrica os efeitos da adição de corante e branqueador ótico nas características e qualidade da resina.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 O poli (tereftalato de etileno) (PET)

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um termopolímero semicristalino, da família dos poliésteres. Comercialmente existem duas classificações de resinas PET no mercado, o PET têxtil e o PET garrafa. Segundo Al-Sabagh *et al.* (2015), a garrafa PET foi patenteada em 1973 por Nathaniel Wyeth e começou a ser industrialmente utilizada como embalagem de refrigerantes na década de 1980.

As garrafas PET são utilizadas para diversos tipos de bebidas, como líquidos carbonatados, isotônicos, sucos, vinho e água mineral; porque não quebram, são mais leves que as garrafas de vidro do mesmo volume e possuem boas propriedades de barreira ao CO₂ em comparação com outros plásticos (DOMBRE *et al.*, 2014). O PET também é muito utilizado em embalagens termoformadas para alimentos prontos e como substituto do policloreto de vinila (PVC) em embalagens para alimentos líquidos, como o óleo, vinagre e molho para salada (DOMBRE *et al.*, 2014; ISOLDI, 2003).

A rota mais utilizada para a produção de PET é a esterificação direta, uma reação heterogênea, sem catalisadores, onde o ácido tereftálico (TPA) reage com etileno glicol (EG), para a produção do oligômero tereftalato de bis (2-hidroxietileno) (BHET), conforme apresentado na figura 1. O BHET obtido segue para a etapa de policondensação, onde é aquecido a 280°C, em um reator com pressão menor que 1,3x10² Pa. Segundo Romão *et al.* (2009), estas duas etapas produzem o PET grau têxtil, que tem um custo inferior e massa molecular em torno de 33.000 g.mol⁻¹, pois o aumento da viscosidade dificulta a difusão do EG e reduz a taxa de reação.

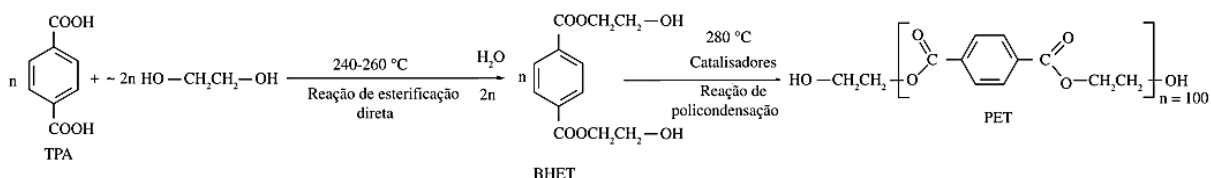


Figura 1: Reação de esterificação direta para produção de PET, adaptado de ROMÃO *et al.* (2009).

Segundo os autores, para se obter o PET grau garrafa com elevada massa molecular, é necessária a etapa de polimerização no estado sólido (SSP) realizada a uma temperatura entre a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão (entre 220°C e 230°C) por um período de 10 a 30 horas, onde ocorre um aumento do grau de cristalinidade e da viscosidade do material. As propriedades de barreira e a

taxa de difusão no PET são diretamente influenciadas pelo grau de cristalinidade e pela orientação das cadeias do polímero, o que é muito importante para uso em garrafas de bebidas gaseificadas.

Para a produção de garrafas PET, o processo mais utilizado é injeção, onde são produzidas as pré-formas, em formato de tubos com rosca. As pré-formas passam pelo processo de moldagem por sopro para atingir o formato e o volume final da garrafa PET. Já para as embalagens termoformadas, o PET passa pelo processo de extrusão onde são produzidas chapas que são encaminhadas para o processo de termoformagem, onde o material ganha a forma final. Aditivos como plastificantes e antioxidantes não são necessários, mas corantes podem ser adicionados.

2.2 Processo de reciclagem de PET pós-consumo

A reciclagem mecânica de plásticos é a prática mais utilizada no Brasil para minimizar o acúmulo de embalagens de PET pós-consumo. Os primeiros esforços para a reciclagem de garrafas pós-consumo de PET no mundo foram em 1977 (AL-SABAGH *et al.*, 2015).

O ciclo de reciclagem de garrafas PET pós-consumo no Brasil, esquematizado na figura 2, inicia com o descarte de embalagens e com a coleta seletiva dos resíduos urbanos, realizada pelos municípios através da coleta seletiva, por organizações e cooperativas, por catadores ou através de entrega voluntária do resíduo nos postos de entrega voluntária.

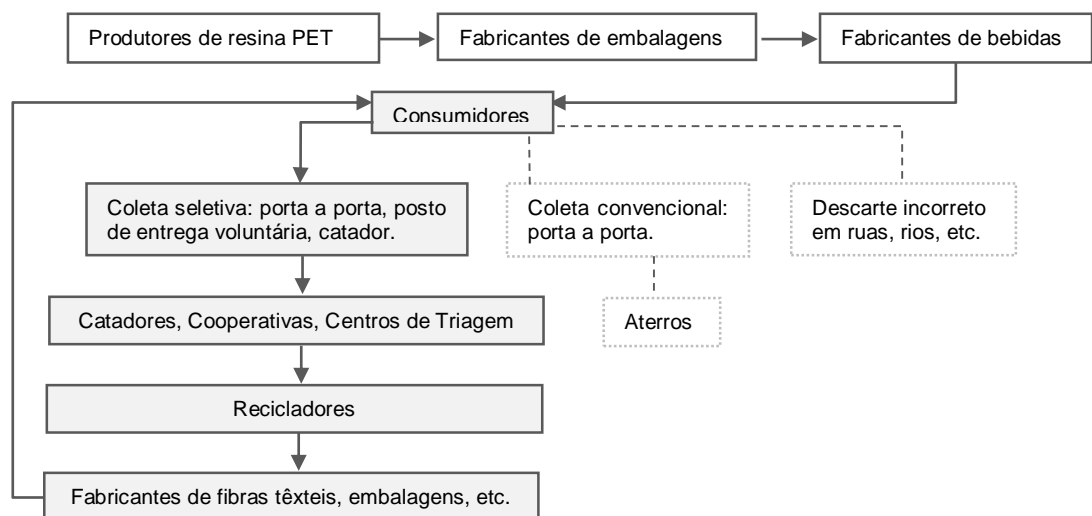


Figura 2: Esquema do ciclo de reciclagem de garrafas PET no Brasil.

Após a coleta, o material é destinado a cooperativas de triagem para a separação do material. As cooperativas vendem as garrafas PET separadas em fardos para as recicladoras. No processo de reciclagem tradicional as garrafas de PET são separadas das tampas e rótulos, posteriormente são moídas e passam por um processo de lavagem e secagem; o material moído (denominado *flake*) segue para o processo de extrusão para a produção de PET na forma de grânulos (denominado *pellet*).

As recicladoras vendem o PET reciclado pós-consumo (PCR) na forma de *flake* ou *pellet*, mas existem recicladoras verticalizadas na produção de produtos, como cerdas para vassouras, por exemplo. A maior parte da resina reciclada segue para a indústria transformadora de plásticos, que produzem novos produtos. O maior mercado do PET PCR é o de embalagens de produtos de limpeza, seguido pelo segmento têxtil, onde são produzidos cordas, fibras e multifilamentos a partir da resina reciclada.

2.3 PET pós-consumo reciclado grau alimentício

Segundo Isoldi (2003), o uso do PET reciclado para aplicações nobres, como na produção de garrafas para bebidas, requer que a resina tenha um baixo índice de degradação e um alto grau de pureza. Quanto maior a viscosidade intrínseca maior será a possibilidade de transformação mecânica da resina durante o processo de injeção, extrusão e sopro das embalagens.

Para a produção do PET PCR grau alimentício utiliza-se um processo de reciclagem mecânica capaz de garantir a descontaminação do material e a manutenção de características que a resina precisa para ser utilizada na produção de novas garrafas e embalagens termoformadas para alimentos.

2.3.1 Diretrizes e regulamentos

Segundo Welle (2011), o órgão governamental americano responsável pelo controle dos alimentos *Food and Drug Administration* (FDA) discute o uso de plásticos pós-consumo em aplicações com contato com alimentos nos Estados Unidos desde o final dos anos 80. As diretrizes para aprovação de plásticos PCR em geral foram publicados em 1992 pela FDA, com orientações sobre como determinar a eficiência de descontaminação do processo de reciclagem, através de um procedimento denominado *Challenge Test*, com limites de concentrações de contaminantes e

critérios para a avaliação dos resultados. Uma atualização desta regulamentação foi publicada em 2006. A maior parte das aprovações da FDA sobre o uso de resinas recicladas para contato com alimentos está relacionada com a resina PET.

Em 2008, a Comissão Europeia publicou o Regulamento nº 282/2008 que estabeleceu as diretrizes para a reciclagem de plásticos para aplicações em contato com alimentos (UE, 2008). Pelo regulamento, a *European Food Safety Authority* (EFSA) é responsável por publicar as diretrizes e avaliar as petições de reciclagem. Assim como nos EUA, a maior parte dos pedidos na Europa está relacionado ao PET.

No Brasil, devido à falta de conhecimento sobre a contaminação das garrafas PET durante sua utilização e sobre a eficiência da descontaminação dos processos de reciclagem, a Resolução nº 105/1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) estabeleceu que a resina PET reciclada não tinha permissão para ser utilizada para produção de novas garrafas ou outros objetos que teriam contato com alimento. No entanto, o aumento da quantidade de garrafas PET produzidas e recolhidas para reciclagem incentivou o desenvolvimento de processos de reciclagem de PET que permitem a reutilização na produção de novas garrafas de bebidas, pois os mercados tradicionais de PET reciclado, como o de fibras têxteis, não possuem condições de absorver o aumento da quantidade de garrafas.

Em 2008, a ANVISA aprovou a Resolução RDC nº 20, de 26 de março de 2008, autorizando a utilização do PET PCR grau alimentício para produção de embalagens de alimentos. A Resolução da ANVISA também definiu o PET PCR grau alimentício como sendo o material proveniente de resíduo pós-consumo, obtido por meio de uma tecnologia de reciclagem física ou química de alta eficiência de descontaminação e que pode ser utilizada na elaboração de embalagens em contato direto com os alimentos. Este material precisa de autorização especial de uso validado pela ANVISA e deve seguir também a legislação referente às substâncias autorizadas (RDC nº56/2012), procedimentos para análise de migração (RDC n. 51/2010), aditivos (RDC nº17/2008) e corantes e pigmentos (RDC nº52/2010).

As embalagens produzidas com PET PCR grau alimentício devem conter a identificação do produtor, o número de lote e a expressão “PET-PCR” impressa de forma indelével. A decisão da ANVISA de reavaliar a utilização da resina fundamenta-se em novas tecnologias que tem a capacidade de descontaminar o PET,

independentemente do sistema de coleta. As tecnologias utilizadas atualmente são denominadas *superclean* e *bottle-to-bottle* (ROMÃO *et. al.*, 2009).

2.3.2 Tecnologias

Embora existam diferentes tecnologias comercialmente disponíveis, os processos de reciclagem de PET para produção de PET PCR grau alimentício seguem tipicamente alguns passos para diminuir a concentração de substâncias indesejáveis, como tratamento a alta temperatura, tratamento com gás inerte ou vácuo e tratamento de superfície com produtos químicos não perigosos.

A alternativa utilizada para melhorar a qualidade do PET reciclado e permitir sua utilização em aplicações mais nobres, como embalagens de alimentos, é aumentar a massa molar da resina através do processo tradicional utilizado na obtenção do PET virgem grau garrafa, denominado processo de polimerização em estado sólido (ISOLDI, 2003).

Os processos *superclean* e *bottle-to-bottle*, descritos por Cruz *et al.* (2011), Romão *et al.* (2009) e Welle (2011) possuem alta eficiência de limpeza. A figura 3 descreve as principais etapas da tecnologia para a produção de PET PCR grau alimentício em escala comercial.

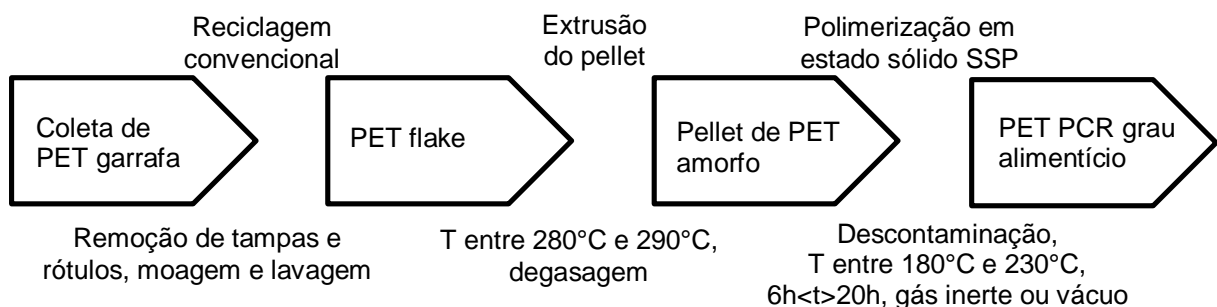


Figura 3: Produção de PET PCR grau alimentício pelo processo com descontaminação do pellet, adaptado de Welle (2011).

O processo inicia com o PET moído, onde os *flakes* são lavados e posteriormente passam pelo processo de extrusão, que produz os pellets. Os pellets são purificados mais profundamente através da tecnologia de polimerização em estado sólido (SSP), que é utilizada para aumentar a viscosidade de PET PCR e permitir sua reutilização para produção de garrafas PET. Tipicamente, o tempo de

residência da reação SSP é entre 6 e 20 horas, dependendo da temperatura aplicada e do aumento da viscosidade desejado para o material. As temperaturas estão na faixa de 180°C a 230°C, quanto mais elevada a temperatura, mais curto é o tempo de permanência mínima no processo SSP.

Outra opção de processo está descrita na figura 4 e inicia com uma etapa de descontaminação do PET *flake*, com um tempo de 1 a 2 horas, dependendo da temperatura aplicada. Posteriormente, o PET *flake* passa pelo processo de extrusão onde são formados os *pellets*. Os *pellets* passam pela reação de polimerização em estado sólido, utilizada para aumentar a viscosidade do PET PCR. Além disso, uma etapa de filtração também é necessária e pode ser realizada na etapa de extrusão do *pellet* ou durante a produção do pré-molde.

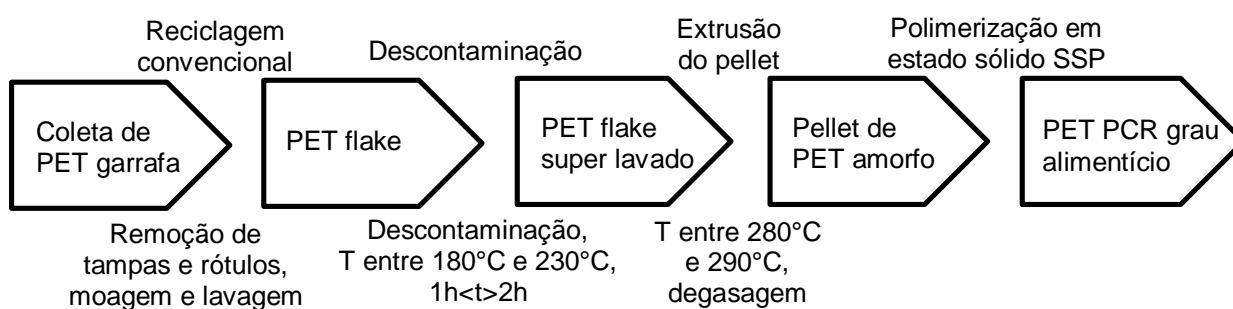


Figura 4: Produção de PET PCR grau alimentício pelo processo com descontaminação do *flake* (adaptado de Welle, 2011).

Este processo possui algumas desvantagens, a viscosidade do polímero não pode aumentar de forma significativa pois os tempos de residência tipicamente aplicados são muito curtos para um aumento significativo da viscosidade no material. A eficiência dos processos *superclean* para o PET é descrita na literatura por Franz *et. al.* (1998) e Franz e Welle (1999).

2.3.3 Caracterização do Mercado do PET PCR grau alimentício

A ANVISA divulga em seu portal uma lista atualizada de empresas que possuem registro de resina, pré-forma ou embalagens destinadas ao contato com alimentos (ANVISA, 2016). Das empresas com registro, 57,2% possuem autorização para produção de embalagens para alimentos e bebidas, como embalagens de vinagre, óleo e bebidas carbonatadas, por exemplo. Cerca de 22,8% das empresas

listadas tem autorização para produção da resina PET PCR grau alimentício e 20% são empresas com autorização para produção de pré-forma.

A AMBEV foi a primeira empresa no Brasil a produzir garrafa PET com resina PET 100% reciclada. Segundo o Relatório Anual de 2014 da empresa (AMBEV, 2014), cerca de 43% das garrafas PET das marcas Guaraná Antarctica, Soda Antarctica e H2OH! eram produzidas a partir de PET 100% reciclada em 2014. A Brasil Kirin divulgou em seu Relatório de Sustentabilidade (BRASIL KIRIN, 2014) que 17% das embalagens produzidas para os refrigerantes Schin utilizavam como matéria-prima a resina PET PCR grau alimentício.

A Coca-Cola, em seu Relatório de Sustentabilidade (COCA-COLA, 2013) declarou que utiliza 20% de PET PCR grau alimentício em algumas garrafas, mas para aumentar o percentual deste material usado nas embalagens, a empresa necessita de um aumento na oferta da resina no mercado. A empresa informou que para atingir o objetivo inicial de utilizar como matéria-prima 20% de PET reciclado em todas as garrafas comercializadas seriam necessárias 40 mil toneladas por ano de resina.

2.3.4 Características do PET PCR grau alimentício

O PET PCR grau alimentício deve apresentar comportamento semelhante ao do material virgem, com as propriedades mais próximas possíveis, para ser empregado em aplicações como garrafas, que exige que o PET tenha uma elevada massa molar. A maior parte das propriedades características do PET virgem é facilmente alcançada com as tecnologias de reciclagem existentes.

Diversos estudos sobre migração de contaminantes foram realizados, como os estudos apresentados por Oliveira *et al.* (2014) e Bayer (2002), utilizando-se uma metodologia desenvolvida pelo FDA para comprovar a eficiência do processo de descontaminação denominada "*Challenge Test*" (FDA, 2006). Segundo concluiu Welle (2013) em seu estudo, a utilização do processo *superclean* para a descontaminação dos resíduos de garrafa PET é eficiente, mesmo quando as garrafas de PET são esporadicamente utilizadas para armazenar produtos não alimentares e acabam no fluxo de reciclagem de PET PCR grau alimentício.

A etapa de separação é muito importante, pois os níveis de impurezas e contaminantes no resíduo destinado à reciclagem influenciam as características finais

da resina reciclada. De acordo com Spinacé e De Paoli (2005) o PET sofre um processo autocatalítico onde os grupos hidroxílicos terminais reagem formando grupos carboxílicos que aceleram a hidrólise e formam pontos pretos no produto, devido à presença de impurezas como PVC, detergentes alcalinos, adesivos, etc. Segundo os autores, é importante limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% m/m; a contaminação acima de 50 ppm de PVC torna o PET fora das especificações para fabricação de filmes. Depois da separação os resíduos devem ser moídos e peneirados, para que o resíduo tenha dimensões uniformes e para que a fusão ocorra uniformemente, pois a presença de pó proveniente da moagem faz o material fundir antes, dificultando o escoamento do material nos equipamentos de processo.

A propriedade mais difícil de controlar é a cor do material, proveniente das impurezas, contaminações e do processo de reciclagem propriamente dito. O produto virgem é transparente e incolor, mas o PET PCR grau alimentício adquire um aspecto amarelado, o que é um critério de exclusão para a maioria dos consumidores que relacionam o amarelo com sujeira ou envelhecimento. Uma série de mecanismos para a formação de cor no PET podem ser encontrados na literatura, como nos trabalhos de Zimmerman (1980), MacDonald (2002) e Ciolacu *et. al.* (2006).

2.4 Aditivos

Segundo Veloso (2012), pigmentos e branqueadores ópticos são compostos complexos e é difícil determinar uma fórmula química para eles. Assim, a nomenclatura química usual não é comumente utilizada, sendo usados preferencialmente os nomes comerciais.

Um aditivo será selecionado para uma aplicação específica em determinado polímero com base em seu desempenho técnico, considerações toxicológicas e custo.

2.4.1 Masterbatch

Segundo Christie (1994), corantes e branqueadores ópticos podem ser adicionados em polímeros por uma variedade de métodos. A utilização do aditivo em pó requer um equipamento de dispersão de elevado cisalhamento, por isso a utilização de *masterbatch* muitas vezes é a opção da indústria, pois os concentrados são facilmente incorporados no polímero, em uma etapa adequada do processo.

Masterbatch é um concentrado composto por pigmentos, corantes ou outros tipos de aditivos em uma resina veículo compatível com a resina onde será incorporado o aditivo. Podem ser encontrados na forma de granulado, pó ou líquido. O *masterbatch* granulado possui algumas vantagens sobre outras formas de adição de pigmentos e aditivos. Devido à sua granulometria similar a resina a ser transformada, o *masterbatch* granulado pode ser usado sem o uso de dosadores, facilitando a dosagem, o manuseio e a estocagem. É um produto seco, possui excelente dispersão e proporciona uniformidade de cor.

2.4.2 Corante

Para neutralizar a aparência escurecida ou amarelada do polímero reciclado, corantes podem ser adicionados ao PET para proporcionar melhor controle de cor e aspecto de clareza. A adição de corante no PET PCR grau alimentício deve considerar aspectos toxicológicos e deve seguir a Resolução da ANVISA RDC nº 52/2010 (ANVISA, 2010) que dispõe sobre corantes em embalagens e equipamentos plásticos destinados a estar em contato com alimentos. A resolução estabelece os requisitos que os corantes devem cumprir, assim como a metodologia analítica para controle, inclusive requisitos para ensaios de migração de substâncias que conferem cor e de metais e outros elementos. A empresa deve manter a documentação que comprove que a embalagem atende aos requisitos de limite de migração a disposição das autoridades.

De acordo com Stefanelli (2013), os corantes utilizados em embalagens PET incluem corantes orgânicos e inorgânicos, sendo os corantes mais comuns os pertencentes ao grupo das ftalocianina e antraquinona.

Segundo Trindade et. al. (2011) e Christie (1994), a classe de corantes mais utilizados em plásticos são os corantes denominados corantes solventes. Estes compostos são sintéticos de natureza orgânica e com caráter não iônico, sendo moléculas aromáticas com poucos substituintes, característica estrutural que garante boa solubilidade em meios orgânicos. Corantes do tipo solvente possuem, em sua estrutura básica, grupos cromóforos responsáveis pela coloração; as cores vermelha, violeta, verde e azul são fornecidos pelo grupo antraquinona, onde a classificação segue as normas estabelecidas pelo Colour Index.

A figura 5 apresenta a estrutura química do grupo antraquinona.

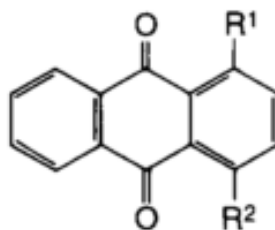


Figura 5: Estrutura química da classe de corantes do grupo antraquinona (CHRISTIE, 1994).

Christie (1994) também cita em seu estudo que corantes orgânicos geralmente possuem baixo índice de refração, pois são partículas muito finas, característica que proporciona mínima dispersão da luz. Assim, os corantes orgânicos são muito utilizados em plásticos quando a ausência de centros de dispersão de luz que proporcione alta transparência é um requisito.

2.4.3 Branqueador Óptico

Branqueadores ópticos são aditivos que quando adicionados ao polímero absorvem na região da radiação UV e a reemitem com tom azulado/violeta, na região do visível, que compreende a faixa entre 400 e 500nm. Os branqueadores ópticos não são considerados pigmentos, pois não incorporam cor à resina; são utilizados para remover o aspecto amarelado de resinas, fornecendo um aspecto de brancura. Os branqueadores ópticos comumente utilizados em escala industrial são derivados estilbênicos, distirilobifenila ou benzoxazol-tiofenina, entre outros (VELOSO, 2012).

Segundo Christie (1994), o material branco ideal exibiria 100% de refletância na região visível do espectro, como é possível observar na curva (a) da figura 6.

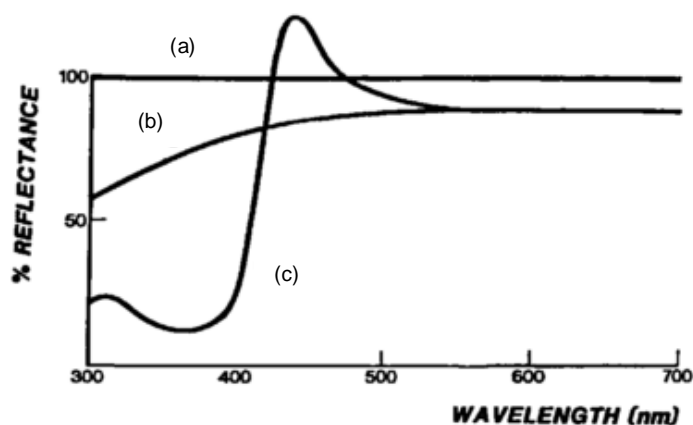
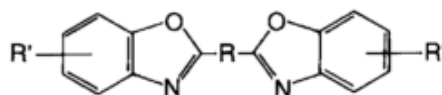


Figura 6: Espectros de refletância de (a) polímero branco ideal; (b) polímero branco sem aditivo branqueador óptico; (c) polímero branco com branqueador óptico (CHRISTIE, 1994).

No entanto, os materiais brancos normalmente apresentam uma banda de absorção na região UV do espectro (figura 6, curva b). O branqueador óptico absorve a radiação UV e reemite a energia, por meio de fluorescência, na região azul ou azul/violeta da região visível (figura 6, curva c). O resultado é um branco brilhante com tom azulado.

Ainda, segundo o autor, as principais aplicações dos branqueadores ópticos estão nos segmentos têxtil, de papel e de detergentes. As aplicações em plásticos não são representativas e apenas alguns tipos de branqueadores ópticos possuem as propriedades necessárias para a utilização em polímeros, geralmente características estruturais da classe de corantes solventes, como os derivados de bis(benzoxazol-2-yl), apresentado na figura 7.



Bis (benzoxazol – 2– yl) FBA
(R = aromatic, heterocyclic or alkene group; R' = H, alkyl)

Figura 7: Estrutura química da classe de branqueadores ópticos do grupo bis(benzoxanol-2-yl) (CHRISTIE, 1994).

2.5 Colorimetria

Um dos sistemas mais utilizados em análise colorimétrica é a metodologia da *Comission International de l'Eclairage* (CIE) através da fórmula CIELab e dos parâmetros L^* , a^* e b^* , que representam eixos de um diagrama tridimensional representado na figura 8.

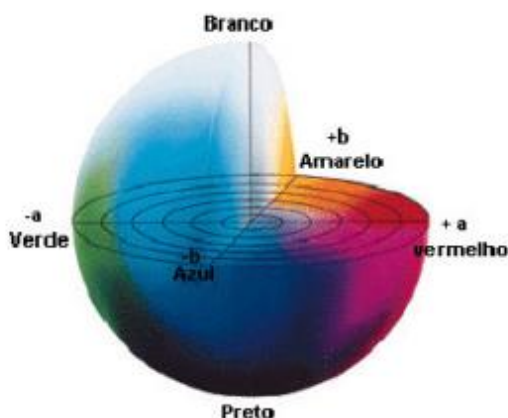


Figura 8: Diagrama tridimensional e parâmetros L^* , a^* e b^* para análise colorimétrica (SILVA, 2010) apud (CIE, 1985).

O eixo referente ao parâmetro a^* indica cores do verde no sentido negativo (-) ao vermelho no sentido positivo (+) do eixo, o eixo b^* indica cores do azul (-) para o amarelo (+) e o eixo L^* indica variação de preto (0) ao branco (100). O parâmetro b^* pode ser utilizado para análise da coloração da resina PET PCR grau alimentício e do aspecto amarelado, quanto mais positivo o parâmetro b^* mais amarelada é a resina, quanto mais negativo o parâmetro b^* mais a resina desloca-se para o azul, conforme observado na figura 8.

Diferenças de cor entre duas amostras podem ser calculadas com exatidão maior do que a análise visual através da Norma DIN 6174 do Instituto Alemão Para Normatização (1979), onde a diferença de cor (ΔE) entre duas amostras é calculada pela distância entre dois pontos no espaço tridimensional relacionado ao eixo L^* (ΔL), ao eixo a^* (Δa) e ao eixo b^* (Δb), conforme equação 1:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)} \quad (1)$$

Para a análise da diferença de cor ΔE entre duas amostras, pode-se utilizar a classificação de tolerância utilizada pela indústria de tintas de impressão, exemplificada na tabela 1, que considera que a percepção do olho humano percebe diferenças de cor entre duas amostras como cores diferentes para valores de ΔE maiores que 0,5 (DIN 6174, 1979).

Tabela 1: Classificação de diferença de cor da indústria de tintas de impressão.

Diferenças de cor (ΔE)	Classificação
0 a 0,2	Imperceptível
0,2 a 0,5	Muito pequena
0,5 a 1,5	Pequena
1,5 a 3,0	Distinguível
3,0 a 6,0	Facilmente distinguível
Mais de 6,0	Muito grande

Fonte: Norma DIN 6174 (1979).

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

Para os experimentos foram utilizadas resinas PET PCR grau alimentício sem aditivos, fornecidas por duas recicladoras que possuem homologação da ANVISA para a produção desta resina. Os aditivos corante e branqueador óptico, também fornecidos por uma empresa nacional produtora de *masterbatch*, foram incorporados à resina em forma de *masterbatch*. O corante utilizado no *masterbatch* foi o corante denominado Solvente Violeta 13 (S.V.13), com Colour Index nº 60725 e CAS Number 81-48-1. O branqueador óptico utilizado foi o benzoxazol.

Neste estudo serão identificadas as resinas PET PCR grau alimentício proveniente de diferentes recicladoras como “PET PCR A” e “PET PCR B”. Para os aditivos serão utilizadas as abreviaturas “C” para o *masterbatch* corante e “BO” para o *masterbatch* branqueador óptico.

3.2 Metodologia

3.2.1 Preparação das amostras

As amostras foram produzidas em uma injetora Battenfeld modelo Plus 350 do Laboratório de Polímeros Avançados do Instituto de Química da UFRGS. Para os experimentos foram produzidos amostras no formato de corpos de prova do tipo I (gravatas), com 3mm de espessura, contendo diferentes concentrações de aditivos *masterbatch* corante e branqueador óptico em resina 100% PET PCR grau alimentício. Como o PET é um material higroscópico, as resinas foram secas em estufa a 60°C por cerca de 24h.

3.2.2 Pesquisa e Levantamento de dados

O presente trabalho inclui informações sobre a qualidade da resina PET PCR grau alimentício e fatores que influenciam a escolha pela utilização da resina, fornecidas por cooperativas, recicladores e transformadores que fornecem embalagens para as principais marcas que usam PET PCR grau alimentício.

O método de levantamento de dados utilizado foi o método do tipo *Survey*, utilizado para descrever as características de um grupo de interesse. O levantamento das características do grupo avaliado é realizado através de aplicação de questionários, elaborados pelo próprio pesquisador. Conforme destacado por

Carnevalli et al. (2012), a amostra da pesquisa *Survey* é não causal, ou seja, a escolha da amostra é intencional, escolhida conforme o público de interesse do estudo.

A amostra foi definida com base na lista divulgada pela ANVISA de empresas autorizadas a produzir a resina e embalagens de PET PCR grau alimentício, a fim de identificar os fatores que afetam a qualidade do polímero e as características que influenciam sua escolha. A amostra inclui cooperativas de triagem, produtoras de PET *flake* pelo processo *superclean*, recicladoras de PET PCR grau alimentício e produtores de pré-forma para grandes marcas de bebidas carbonatadas. O questionário elaborado foi aplicado através de contato por telefone e respondido pelo proprietário da empresa, membro da diretoria ou engenheiro. O questionário é formado por questões comuns à todas as empresas e pode ser visto no apêndice A. As respostas foram analisadas através da estatística descritiva.

3.2.3 Medidas de cor em resina PET PCR grau alimentício

Para complementar o estudo foram realizadas análises das resinas recicladas antes e após a adição de aditivos, para avaliar e otimizar o uso de aditivo *masterbatch* contendo corante e branqueador óptico. Para as medidas foi utilizado o espectrofotômetro ColorQuest XE da HunterLab do Laboratório de Tecnologia e Processos em Alimentos do Departamento de Engenharia Química da UFRGS. O equipamento foi calibrado e ajustado para medir refletância em uma área de medida selecionada de 9,5mm com o componente especular incluído (RSIN), componente que inclui a dispersão da luz que é refletida. Foram determinados os parâmetros L^* , a^* e b^* através do diagrama tridimensional CIELab. As medidas foram realizadas com o iluminante D65, que representa a luz do dia, e com um observador padrão 10° , que representa o campo visual do olho humano de um observador padrão, ambos recomendados pela CIE. Na figura 9 podemos visualizar o equipamento e o suporte para a amostra utilizado no experimento.



Figura 9: Espectrofotômetro ColorQuest XE da HunterLab com o suporte para a amostra.

4 Resultados

Inicialmente, através da pesquisa com um público alvo selecionado, foi possível analisar a dinâmica de reciclagem de garrafas PET no Brasil e identificar os fatores que afetam a qualidade do PET PCR grau alimentício. Em seguida, foram realizados experimentos para análise do uso de aditivos no PET PCR grau alimentício.

4.1 Caracterização da reciclagem de PET no Brasil

O levantamento de dados atingiu um total de 16 empresas contatadas, entre elas 10 cooperativas de triagem de garrafas PET, 4 empresas de reciclagem que produzem o PET PCR grau alimentício, uma empresa que produz e comercializa o PET *flake* que passou pelo processo *superclean* e uma empresa produtora de pré-forma de PET.

O público-alvo da pesquisa de levantamento de dados foi atingido, visto que foram efetivamente contatadas as empresas do setor que movimentam mais de 70% do volume de PET PCR grau alimentício produzido hoje no Brasil. Esta avaliação foi possível devido à análise da amostra contatada para aplicação do questionário e levantamento de dados, definida com base na lista divulgada pela ANVISA, que informa todas as empresas autorizadas a produzir a resina e embalagens de PET PCR grau alimentício. Logo, pode-se considerar que a população do estudo é representativa. Com os dados informados, foi possível descrever o cenário da reciclagem de garrafas PET no Brasil em 2014, conforme esquematizado na figura 10.

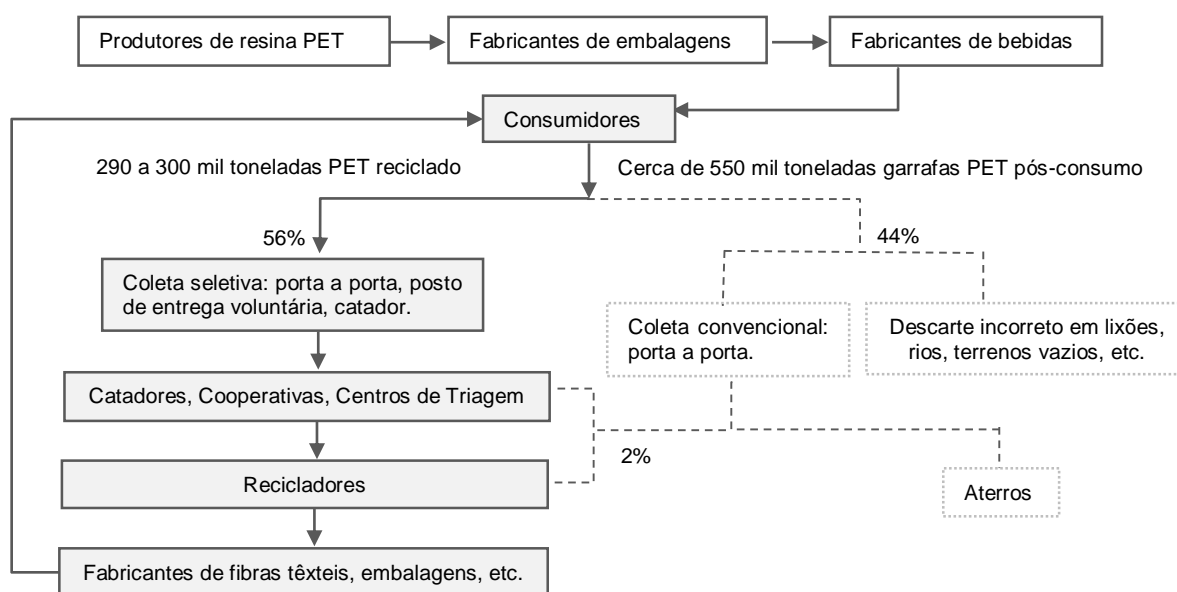


Figura 10: Ciclo de reciclagem de garrafas PET no Brasil em 2014.

Os dados de produção de garrafas PET relatados são referentes à 2014, pois estes são os últimos dados informados pelas instituições que acompanham o setor. Assim, mesmo com o volume informado de garrafas recicladas em 2015, só foi possível esquematizar a quantidade de garrafas produzidas que são recicladas para o ano de 2014. Como observado na figura 10, em 2014, cerca de 54% das garrafas PET pós-consumo geradas foram efetivamente recicladas e em torno de 46% das garrafas foram destinadas à aterros ou outros tipos de descarte incorreto.

Segundo as cooperativas de triagem, o material a ser reciclado geralmente é proveniente de coleta seletiva, catadores, ponto de entrega voluntária ou convênio com empresas e comerciantes. A separação nas recicladoras é na maior parte dos casos manual. Existem somente duas Centrais de Triagem Mecanizada no Brasil, ambas localizadas em São Paulo.

Parte das garrafas provenientes de cooperativas passa por duas empresas de reciclagem, a primeira realiza o processo *superclean*, onde o PET passa por moagem e descontaminação, então o *flake* denominado PET “super lavado” é destinado à segunda recicladora que produz o PET PCR grau alimentício. No entanto, o maior volume é reciclado diretamente pelas recicladoras autorizadas pela ANVISA, que realizam todo o processo, da garrafa até o pellet de PET. As recicladoras que fornecem resina PET PCR grau alimentício totalizam, em 2016, uma capacidade de produção de 114 mil toneladas por ano de resina, porém existe capacidade ociosa.

4.1.1 Fatores que afetam a qualidade do resíduo reciclado

Os dados consideram a perspectiva da reciclagem de garrafas PET para produção de resina reciclada autorizada a produzir embalagens de alimentos e bebidas, ou seja, PET PCR grau alimentício. Os resíduos são separados nas cooperativas em fardos contendo somente garrafas, de preferência verdes e incolor. Geralmente é mantido a tampa e o rótulo, porque não compensa para as cooperativas separar as tampas e rótulos das garrafas. Estes materiais provenientes de tampas e rótulos são retirados nas recicladoras, por este motivo muitas recicladoras de PET oferecem também outras resinas, como o polipropileno das tampas.

Na etapa de triagem ocorrem as maiores perdas de resíduos, ou seja, materiais que não são destinados à reciclagem. A maior parte deste material é rejeitado por exigência das recicladoras, pois são materiais que podem diminuir a

qualidade da resina reciclada. Entre os materiais rejeitados, foram citados garrafas PET de cores não tradicionais, como vermelho e azul; bandejas termoformadas de alimentos; garrafas PET de bebidas energéticas quando possuem invólucro de PVC e garrafas PET multicamadas (PET + alumínio, por exemplo). As garrafas de PET provenientes de óleos vegetais são separadas em fardos exclusivos, pois estas garrafas não são aceitas na reciclagem de PET PCR grau alimentício, mas podem ser recicladas para outras aplicações.

As recicladoras de PET PCR grau alimentício, em geral, fazem parcerias com seus fornecedores e realizam treinamentos e orientações sobre a triagem e a qualidade do fardo. Com este trabalho de conscientização e fiscalização, as recicladoras recebem fardos de garrafa PET com menos de 1% de materiais contaminantes. Mesmo assim, as recicladoras realizam novo processo de triagem para separação dos materiais que são considerados contaminantes, principalmente para separação do PVC que é o material mais persistente. A maior parte das recicladoras possuem equipamentos de triagem que utilizam tecnologia de separação óptica, onde os sensores identificam os objetos em movimento e realizam a triagem de acordo com o tipo e cor do material.

4.1.2 Fatores de qualidade que influenciam a demanda

Para aplicações em embalagens de alimentos e bebidas, a principal resina concorrente é o PET virgem. A coloração amarelada da resina PET PCR grau alimentício é citada por todos os recicladores como um ponto fraco da resina em comparação com a resina virgem, inclusive, a coloração pode ser um fator decisivo mais importante que o custo. Mesmo com a garantia de qualidade e descontaminação da resina PET PCR grau alimentício, a coloração amarelada ou escurecida pode ser associada visualmente com sujeira pelos clientes.

Assim, as recicladoras costumam acrescentar corante azul para minimizar a coloração amarelada das resinas, conforme indicação do fornecedor do aditivo. Todas as recicladoras de PET PCR grau alimentício possuem equipamentos de controle de qualidade e verificam regularmente o desempenho dos principais equipamentos de reciclagem. Triagem e remoção precoce de materiais considerados contaminantes são os passos principais para garantir a qualidade do material.

4.2 Materiais considerados impurezas ou contaminantes

Na tabela 2 estão listados, em ordem de ocorrência na pesquisa, os principais materiais que são considerados contaminantes pois afetam a qualidade da resina PET PCR grau alimentício, principalmente em relação à coloração.

Tabela 2: Impurezas que afetam a qualidade do PET PCR grau alimentício.

Material	Origem	Motivo
PVC	Filme termoencolhível para bebidas energéticas, chás, etc. Blister e bandejas termoformadas para alimentos.	Normalmente são partículas finas difíceis de identificar e remover. Degrada-se na T de processamento do PET e provoca pontos pretos no PET PCR, coloração amarelada e uma queda na viscosidade intrínseca da resina
PET colorido	Garrafas PET de cores diferentes como vermelho, preto, prata, etc.	Mesmo pouca quantidade já afeta na transparência da resina e pode causar coloração amarelada ou escurecida.
Partículas finas	PET ou outros plásticos, areia, etc.	Os equipamentos disponíveis não são capazes de remover partículas muito finas. A presença de pó proveniente da moagem faz o material fundir antes, dificultando o escoamento nos equipamentos, além de poder danificar o mesmo
Embalagens termoformadas	Embalagens de produtos de padaria, frutas, ovos, etc.	Pode ocorrer mistura com PVC, dificulta a separação porque é fino e não afunda com o PET, fica preso na secadora e no moinho; como é muito fino vira pó no moinho e pode causar problemas nos equipamentos.
Garrafa PET multicamada	Garrafa de PET com revestimento interno de alumínio, para bebidas como embalagens para leite.	Não é possível separar os múltiplos materiais, o alumínio fica retido nos filtros e pode danificar o equipamento.

Outros materiais que podem prejudicar, mas não aparecem com frequência na pesquisa: metais, películas e filmes plásticos, papel, silicone, borracha, adesivos, outros plásticos como PS, ABS, etc.

4.3 Colorimetria

Os testes de colorimetria foram realizados nas amostras com composições descritas na tabela 3, produzidas em triplicata.

Tabela 3: Identificação e composição das amostras produzidas e analisadas.

Amostra	PET PCR A	C	BO	Amostra	PET PCR B	C	BO
1	100%			6	100%		
2	99,5%	0,5%		7	99,5%	0,5%	
3	99,0%	1,0%		8	99,0%	1,0%	
4	98,5%	1,5%		9	98,5%	1,5%	
5	98,0%	2,0%		10	98,0%	2,0%	
11	98,5%	0,5%	1,0%	18	98,5%	0,5%	1,0%
12	97,5%	0,5%	2,0%	19	97,5%	0,5%	2,0%
13	98,0%	1,0%	1,0%	20	98,0%	1,0%	1,0%
14	97,0%	1,0%	2,0%	21	97,0%	1,0%	2,0%
15	97,5%	1,5%	1,0%	22	97,5%	1,5%	1,0%
16	96,5%	1,5%	2,0%	23	96,5%	1,5%	2,0%
17	97,0%	2,0%	1,0%	24	97,0%	2,0%	1,0%

Não foi possível produzir uma amostra com resina PET PCR e 2,0% de aditivo corante com 2,0% de aditivo branqueador óptico, pois o material entupiu o bico da injetora em mais de uma tentativa de injeção.

Somente por observação visual das amostras injetadas já foi possível notar os resultados no sentido de minimizar a coloração amarelada e deslocar a coloração para o azul e foi possível observar também nas amostras representadas na figura 11 e 12 que existe grande diferença na coloração para cada acréscimo de aditivo incorporado à resina.

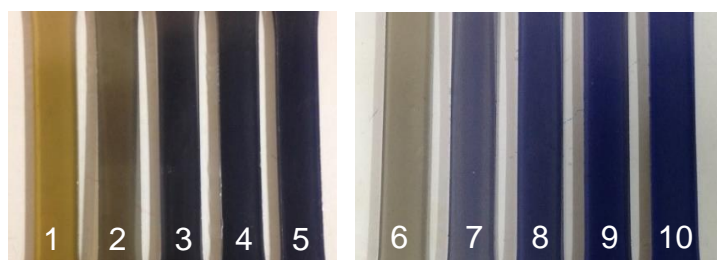


Figura 11: Amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de corantes, especificadas na tabela 3.

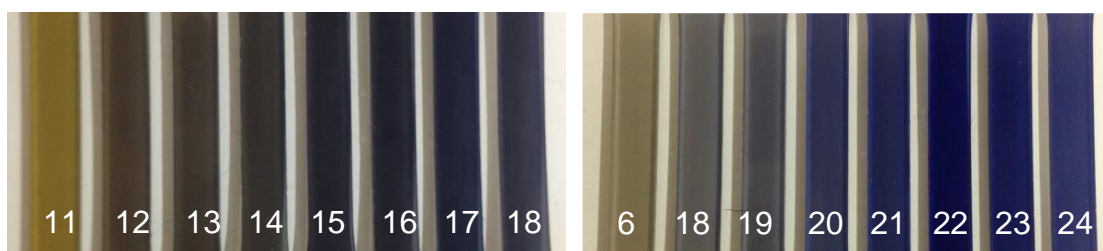


Figura 12: Amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de branqueador óptico e corante, especificadas na tabela 3.

Através de análise visual já é possível observar que diferentes lotes de resina PET PCR grau alimentício podem ter aspecto amarelado diferente, conforme podemos observar na figura 11, amostras 1 e 6. Este fato foi relatado pelos recicladores no levantamento de dados, mesmo com o cuidado na triagem do resíduo de garrafa PET e nível de resíduos contaminantes abaixo de 100 ppm, a resina apresenta coloração amarelada, causado até mesmo pelo próprio processo de reciclagem. É importante lembrar que o aspecto amarelado não está ligado as questões de descontaminações da resina, conforme visto na revisão bibliográfica.

4.3.1 Calorimetria para amostras com aditivo corante

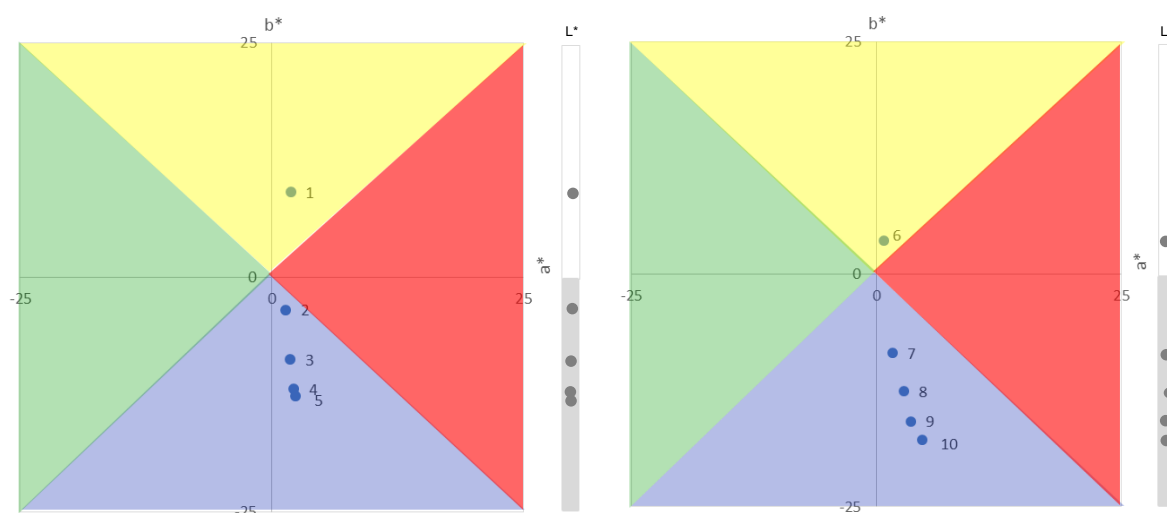
A calorimetria apresentou os resultados da tabela 4 para as amostras contendo diferentes quantidades de aditivo corante.

Tabela 4: Parâmetros colorimétricos L*, a* e b* para as amostras de PET PCR e diferentes concentrações de aditivo corante (média ± desvio padrão).

Amostra	L*	a*	b*
1 – PET PCR A	35,01 ± 0,63	1,84 ± 0,46	9,08 ± 0,72
2 – PET PCR A + 0,5% C	32,80 ± 0,37	1,38 ± 0,03	-3,46 ± 0,69
3 – PET PCR A + 1,0% C	30,31 ± 0,12	1,79 ± 0,08	-8,75 ± 0,4
4 – PET PCR A + 1,5% C	30,70 ± 0,62	2,17 ± 0,43	-11,94 ± 1,54
5 – PET PCR A + 2,0% C	28,64 ± 0,47	2,35 ± 0,02	-12,69 ± 1,38
6 – PET PCR B	38,41 ± 0,27	0,76 ± 0,02	3,69 ± 0,23
7 – PET PCR B + 0,5% C	34,92 ± 0,26	1,69 ± 0,32	-8,45 ± 1,23
8 – PET PCR B + 1,0% C	31,07 ± 0,69	2,79 ± 0,12	-12,55 ± 0,87
9 – PET PCR B + 1,5% C	31,18 ± 0,38	3,53 ± 0,11	-15,79 ± 0,11
10 – PET PCR B + 2,0% C	30,01 ± 0,31	4,72 ± 0,25	-17,76 ± 0,19

O tom amarelo visto nas duas resinas após a injeção foi identificado através do parâmetro b* positivo para as amostras 1 e 6, produzidas com PET PCR grau alimentício sem aditivos. Todas as adições de corante resultaram em diminuição do parâmetro L*, aumento do parâmetro a* e grande diminuição do parâmetro b*.

É possível perceber através do diagrama colorimétrico da figura 13 que uma adição de aditivo corante na quantidade mínima recomendada pelo fornecedor, de 0,5% em massa de aditivo corante, já leva o parâmetro b* para valores próximos da cor azul, ou seja, para valores negativos de b*. Mesmo para a resina da amostra 1 que apresentava b* mais positivo e coloração mais amarela, uma adição de 0,5% em massa de aditivo corante já foi suficiente para alcançar os valores negativos.



- (a) 1- 100% PET PCR A
 2 - PET PCR A + 0,5% C
 3 - PET PCR A + 1,0% C
 4 - PET PCR A + 1,5% C
 5 - PET PCR A + 2,0% C

- (b) 6 - 100% PET PCR B
 7 - PET PCR B + 0,5% C
 8 - PET PCR B + 1,0% C
 9 - PET PCR B + 1,5% C
 10 - PET PCR B + 2,0% C

Figura 13: Diagrama da evolução dos parâmetros L*, a* e b* para as amostras contendo PET PCR grau alimentício e diferentes concentrações de corante.

Também foi possível observar que, tanto para a resina PET PCR grau alimentício mais amarelada (figura 13, amostra 1), quanto para a menos amarelada (figura 13, amostra 6), o maior impacto da adição do corante foi nas amostras com menores concentrações, onde foram adicionados 0,5% e 1,0% em massa de aditivo corante. Para as adições de 1,5% e 2,0% de aditivo corante as concentrações não apresentaram o mesmo desempenho no deslocamento do parâmetro b^* e a amostra já apresentava coloração mais próxima do azul escuro.

Analisando somente as respostas correspondentes ao parâmetro b^* , como podemos observar na figura 14, as adições de 0,5% e 1,0% em massa de aditivos são as que apresentaram melhores resultados em relação ao deslocamento no eixo b^* para ambas as resinas PET PCR A e PET PCR B. As adições de 1,5 % e 2,0% em massa de aditivo corante não tiveram o mesmo desempenho sobre o parâmetro b^* .

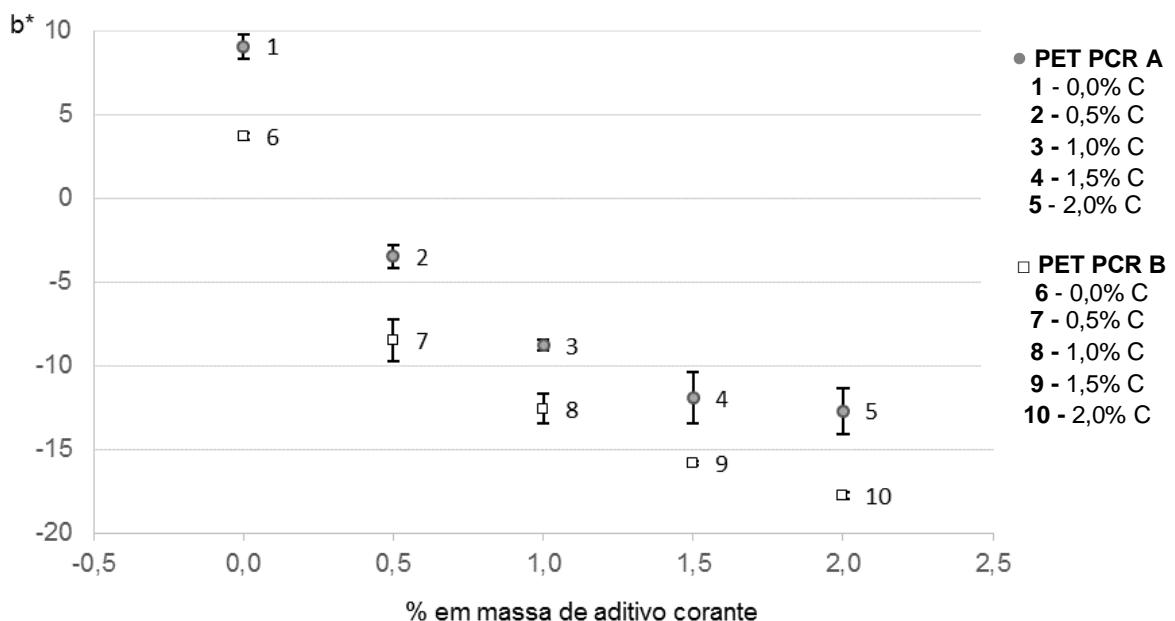


Figura 14: Parâmetro b^* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR grau alimentício e diferentes adições de corante.

Para o estudo realizado foram, intencionalmente, selecionadas resinas PET PCR grau alimentício com aspecto amarelado, sem acréscimo de aditivos e de fornecedores diferentes, para avaliação das dificuldades reais encontradas nas recicladoras. Mesmo dois lotes diferentes do mesmo fornecedor podem apresentar pequenas diferenças nas características, principalmente em relação à coloração, pois são provenientes de diferentes lotes de resíduos de garrafas PET.

Assim, é importante ressaltar que, para ambas as resinas PET PCR grau alimentício avaliadas, a resposta obtida para a mesma quantidade de corante adicionado foi coerente em relação ao deslocamento no eixo do parâmetro b^* , do sentido positivo do eixo para o sentido negativo do eixo, correspondente à cor azul. As resinas PET PCR A e PET PCR B apresentavam características visuais aparentemente bem diferentes, com o parâmetro b^* de $9,08 \pm 0,72$ para uma das amostras e de $3,69 \pm 0,23$ para a outra. Na adição de 0,5% em massa de aditivo corante em ambas as amostras, obteve-se Δb^* em torno de 12 para as duas amostras.

Para as demais amostras, conforme podemos observar na tabela 5, o deslocamento no eixo b^* foi semelhante para as amostras que continham a mesma quantidade de corante em resinas que apresentavam parâmetro b^* inicial diferentes. A diferença Δb^* é a distância entre a localização da amostra analisada com relação à amostra padrão sem aditivos, no espaço tridimensional relacionado ao eixo b^* .

Tabela 5: Diferença de cor ΔE^* e diferença Δb^* para as amostras contendo diferentes concentrações de corante.

Amostras PET PCR A	Δb^*	ΔE^*	Amostras PET PCR B	Δb^*	ΔE^*
1 - 0,0% C	0,00	0,00	6 - 0,0% C	0,00	0,00
2 - 0,5% C	12,53	12,73	7 - 0,5% C	12,15	12,62
3 - 1,0% C	17,83	18,44	8 - 1,0% C	16,25	17,94
4 - 1,5% C	21,01	21,45	9 - 1,5% C	19,49	20,97
5 - 2,0% C	21,76	22,68	10 - 2,0% C	21,45	23,38

A tabela 5 também apresenta a diferença de cor ΔE^* entre as amostras contendo corante e a amostra padrão, sem corante, calculadas através da equação 1. Com os dados obtidos foi possível avaliar que a diferença de cor ΔE^* para as amostras também foi mais significativa na comparação da amostra padrão sem aditivo com as amostras contendo 0,5% e 1,0% em massa de aditivo corante do que as amostras com 1,5% e 2,0% em massa de aditivo corante. Segundo a tabela 1, que apresenta a classificação de diferença de cor da indústria de tintas de impressão, a percepção da diferença de cor é muito grande para todas as amostras avaliadas, como é possível comprovar por observação visual.

4.3.2 Calorimetria para amostras com aditivos corante e branqueador óptico

Segundo relatado na pesquisa de levantamento de dados do setor, normalmente, para a produção de PET reciclado grau alimentício, utiliza-se somente corante, quando o aditivo é necessário. Como a utilização de corante é a prática mais

comum para minimizar a coloração amarelada, incentivado pelo custo do corante que é menor do que o custo do branqueador óptico, optou-se por avaliar o impacto da adição de branqueador óptico juntamente com o corante e não realizamos estudos do PET PCR com branqueador óptico, sem corante. A opção pelo branqueador óptico justifica-se somente quando se deseja um aspecto de clareza e luminosidade, parâmetro também relacionado ao L*.

A tabela 6 apresenta os resultados da calorimetria, relacionados aos parâmetros a*, b* e L*, para as amostras contendo diferentes concentrações de aditivo corante e aditivo branqueador óptico.

Tabela 6: Parâmetros colorimétricos L*, a* e b* (média ± desvio padrão) para amostras de PET PCR e diferentes concentrações de aditivo corante e aditivo branqueador óptico.

Amostra	L*	a*	b*
01 – PET PCR A	35,01 ± 0,64	1,84 ± 0,46	9,08 ± 0,72
11 – PET PCR A + 1,0% BO + 0,5% C	33,28 ± 0,16	3,23 ± 0,13	-9,71 ± 0,04
12 – PET PCR A + 2,0% BO + 0,5% C	32,69 ± 0,31	3,15 ± 0,18	-11,24 ± 0,68
13 – PET PCR A + 1,0% BO + 1,0% C	32,49 ± 0,20	2,80 ± 0,07	-9,41 ± 0,35
14 – PET PCR A + 2,0% BO + 1,0% C	31,44 ± 0,21	3,50 ± 0,13	-13,97 ± 0,50
15 – PET PCR A + 1,0% BO + 1,5% C	31,95 ± 0,34	2,84 ± 0,19	-13,37 ± 0,25
16 – PET PCR A + 2,0% BO + 1,5% C	30,96 ± 0,25	3,63 ± 0,09	-15,26 ± 0,34
17 – PET PCR A + 1,0% BO + 2,0% C	29,99 ± 0,94	3,47 ± 0,09	-15,25 ± 0,32
06 – PET PCR B	38,41 ± 0,27	0,76 ± 0,02	3,69 ± 0,23
18 – PET PCR B + 1,0% BO + 0,5% C	36,54 ± 0,42	2,85 ± 0,12	-10,12 ± 0,60
19 – PET PCR B + 2,0% BO + 0,5% C	35,22 ± 0,16	3,40 ± 0,11	-13,93 ± 0,30
20 – PET PCR B + 1,0% BO + 1,0% C	32,50 ± 0,80	3,33 ± 0,12	-15,57 ± 0,41
21 – PET PCR B + 2,0% BO + 1,0% C	32,29 ± 0,68	4,00 ± 0,10	-16,89 ± 0,84
22 – PET PCR B + 1,0% BO + 1,5% C	29,94 ± 0,88	5,56 ± 0,72	-19,97 ± 0,84
23 – PET PCR B + 2,0% BO + 1,5% C	31,31 ± 0,34	4,70 ± 0,05	-19,24 ± 0,04
24 – PET PCR B + 1,0% BO + 2,0% C	32,00 ± 0,42	3,80 ± 0,42	-17,10 ± 0,91

A partir destes dados foram gerados os diagramas de evolução dos parâmetros colorimétricos da figura 15, para analisar a influência da adição de branqueador óptico. Para esta análise comparou-se os resultados da amostra sem aditivo e das amostra contendo 1,5% em massa de aditivo corante e diferentes concentrações de branqueador óptico.

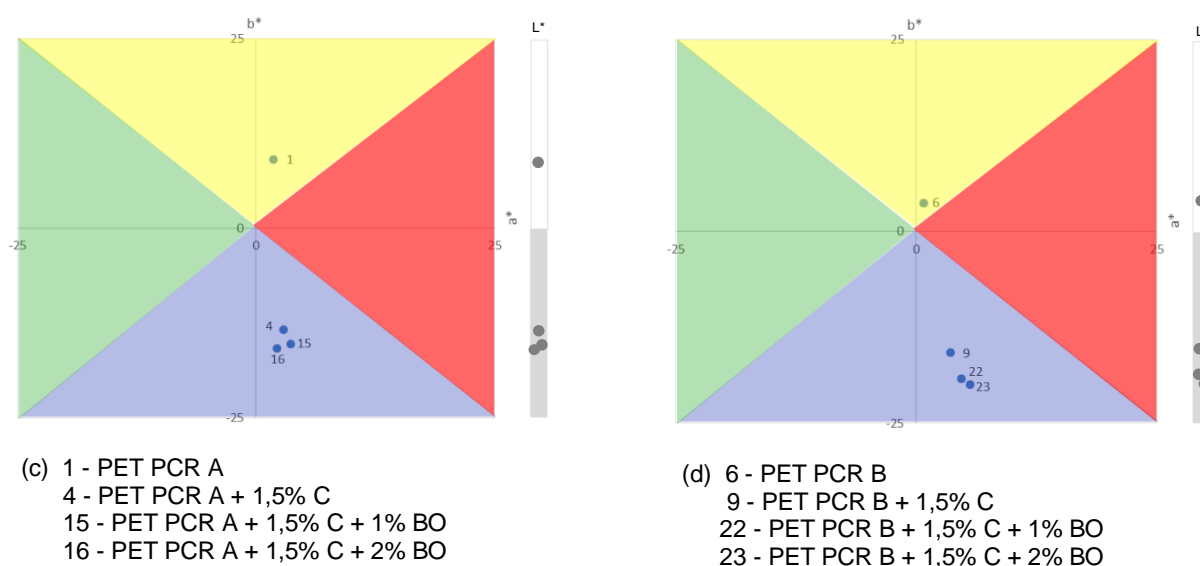


Figura 155: Diagrama da evolução dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* em amostras de PET PCR grau alimentício e 1,5% de corante com adição de aditivo branqueador óptico.

A figura 16 apresenta os diagramas comparando a amostra sem aditivo com as amostras contendo 0,5% em massa de aditivo corante, diagrama (e); com 1,0% em massa de aditivo corante, diagrama (f); com variações na adição de branqueador óptico.

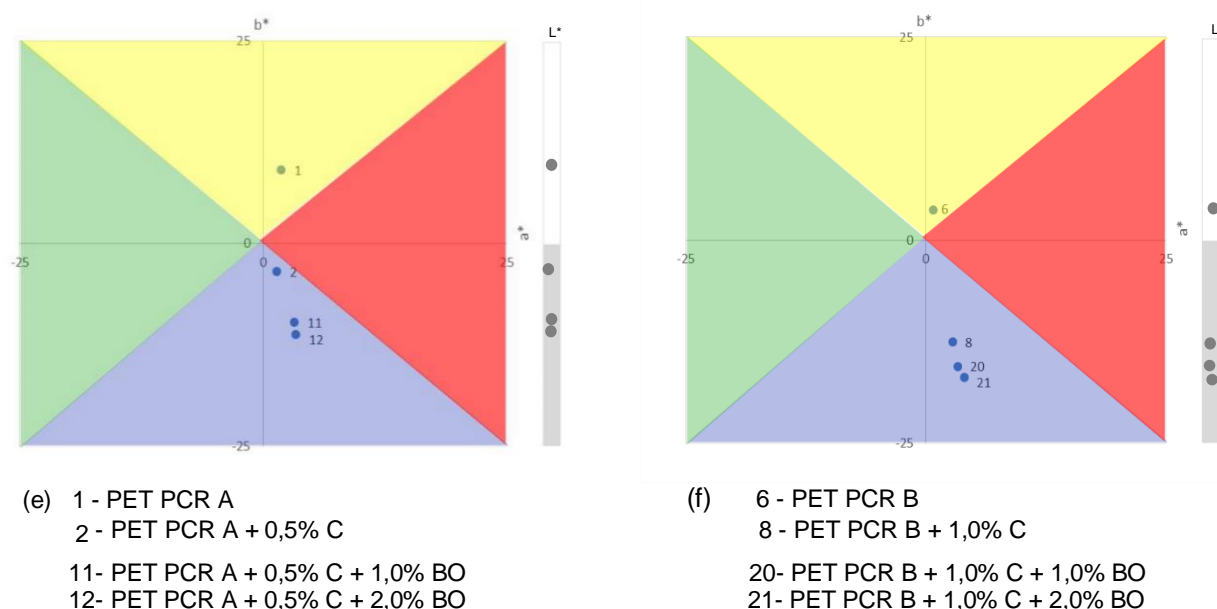


Figura 166: Diagrama da evolução dos parâmetros colorimétricos L^* , a^* e b^* em amostras de PET PCR grau alimentício, 0,5% ou 1,0% em massa de aditivo corante e variação do aditivo branqueador óptico.

Nos diagramas da evolução dos parâmetros L^* , a^* e b^* das figuras 15 e 16 é possível verificar que a adição de corante ocasiona uma grande mudança nos

parâmetros, mas a adição de branqueador óptico, embora também melhore o aspecto amarelado da resina PET PCR grau alimentício no sentido de deslocar o parâmetro b^* mais para o eixo negativo, os resultados são menores.

Também é possível observar este fato no gráfico da figura 17, através da variação da quantidade de corante, mantendo-se estável a quantidade de aditivo branqueador óptico em 2,0% em massa, exceto nas amostras 1 e 6 que contém apenas PET PCR. A adição de branqueador óptico não contribuiu para um grande deslocamento do parâmetro b^* , na mesma proporção da adição de corante.

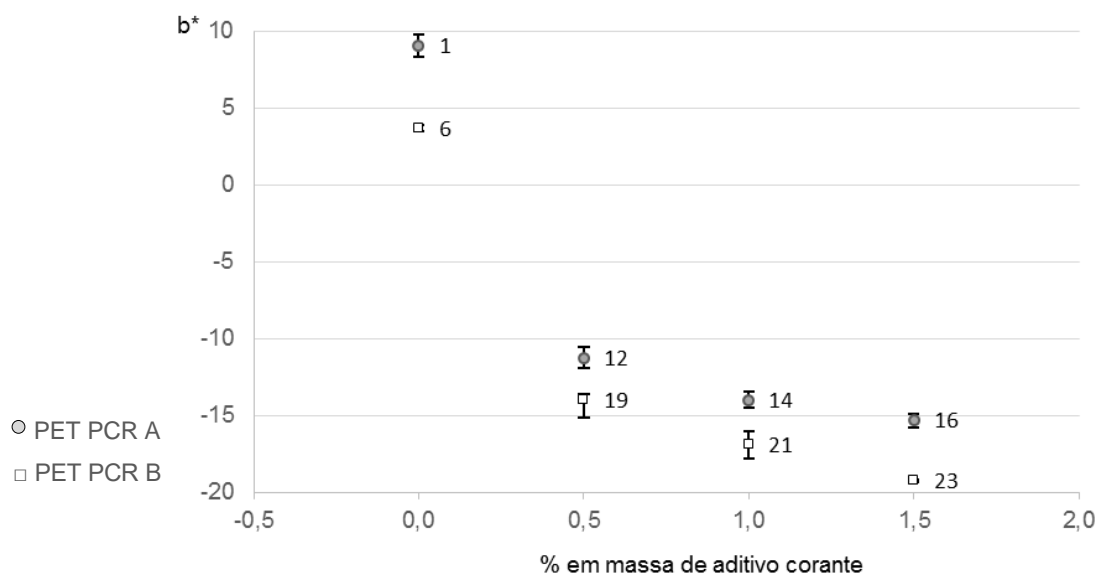


Figura 177: Parâmetro b^* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR grau alimentício contendo 2,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante.

Também foi avaliado a variação da quantidade de branqueador óptico adicionada, como podemos observar na figura 20. Neste caso, avaliou-se a adição de 1,0% e 2,0% em massa de aditivo na resina PET PCR B com diferentes quantidades de corante. O deslocamento Δb^* obtido com a utilização de maior quantidade de corante, como ocorreu nas amostras 18 e 20 da figura 18, que continham 0,5% e 1,0% em massa de aditivo corante respectivamente, foi maior do que o Δb^* obtido mantendo-se 0,5% em massa de aditivo corante e dobrando a quantidade de aditivo branqueador óptico, como nas amostras 18 e 19 da figura 18.

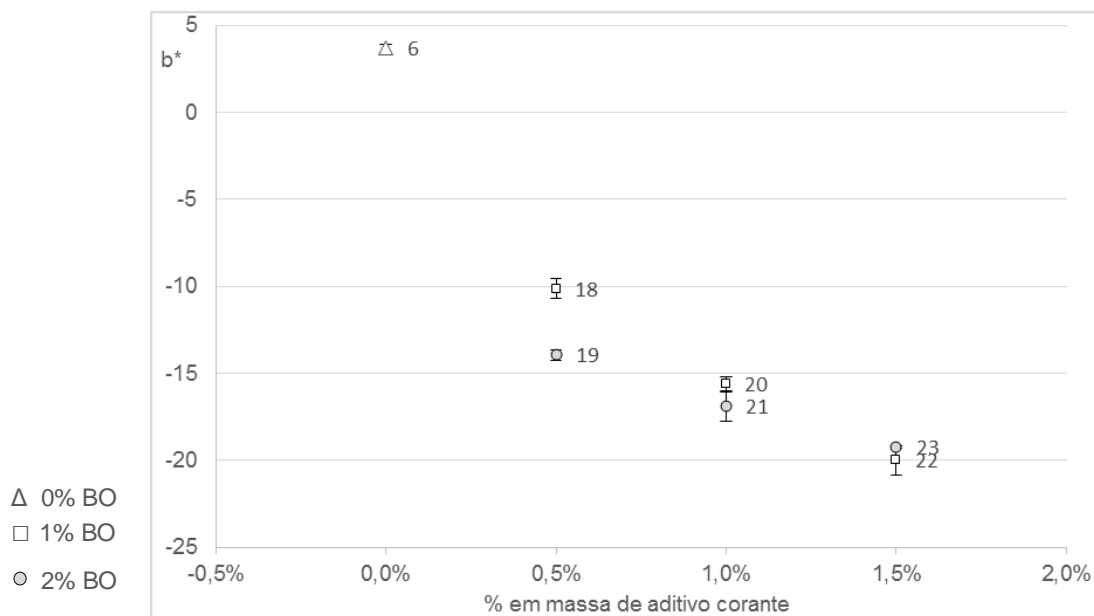


Figura 18: Parâmetro b^* (média e desvio padrão) para amostras de PET PCR B contendo diferentes adições de aditivo branqueador óptico e corante.

Os valores de Δb^* e de diferença de cor ΔE^* para todas as amostras contendo adições de branqueador óptico encontram-se na tabela 7.

Tabela 7: Diferença de cor ΔE^* e diferença Δb^* para as amostras contendo diferentes concentrações de corante e aditivo branqueador óptico.

Amostra - PET PCR A	Δb^*	ΔE^*	Amostra - PET PCR B	Δb^*	ΔE^*
1 – 0% C + 0% BO	0,00	0,00	6 – 0% C + 0% BO	0,00	0,00
11 – 0,5%C + 1%BO	18,79	18,91	18 – 0,5%C + 1%BO	13,81	14,09
12 – 0,5%C + 2%BO	20,32	20,51	19 – 0,5%C + 2%BO	17,62	18,10
13 – 1,0%C + 1%BO	18,49	18,68	20 – 1,0%C + 1%BO	19,27	20,26
14 – 1,0%C + 2%BO	23,05	23,66	21 – 1,0%C + 2%BO	20,58	21,71
15 – 1,5%C + 1%BO	22,44	22,67	22 – 1,5%C + 1%BO	23,67	25,59
16 – 1,5%C + 2%BO	24,33	27,67	23 – 1,5%C + 2%BO	22,93	24,33
17 – 2,0%C + 1%BO	24,32	24,89	24 – 2,0%C + 1%BO	20,80	21,97

O espectrofotômetro ColorQuest XE da HunterLab utilizado também mede a refletância das amostras e apresenta os resultados na forma de gráficos. A figura 19 apresenta o gráfico fornecido pelo equipamento para as amostras produzidas com o PET PCR B contendo 1,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes quantidades de aditivo corante.

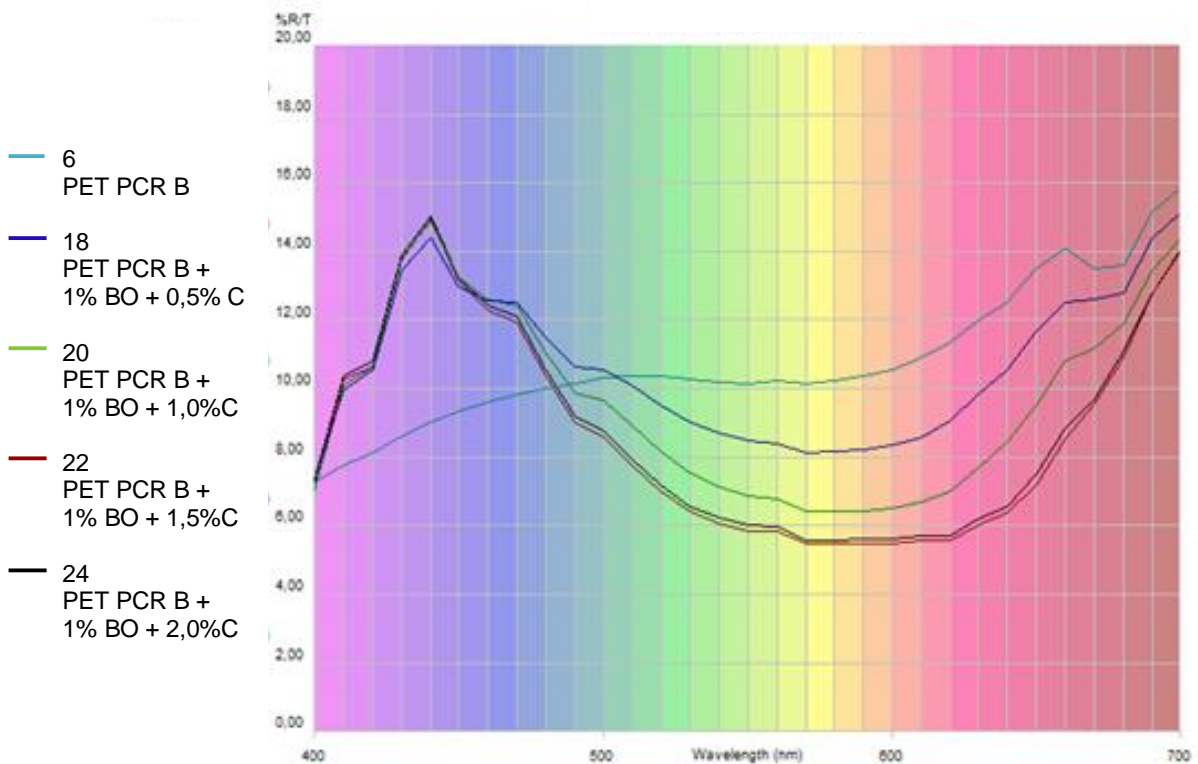


Figura 19: Curva de refletância das amostras de PET PCR B, 1,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante (gerada pelo espectrofotômetro ColorQuest XE).

Podemos observar que a amostra que contém apenas PET PCR grau alimentício sem branqueador óptico, referente a amostra 6 da figura 19, não apresenta o pico de energia na região azul/violeta da região visível, mas todas as amostras contendo 1,0% de branqueador óptico apresentam a fluorescência e foi possível observar o pico na curva espectral em 420nm.

Como todas as amostras contém o mesmo tipo e quantidade de branqueador óptico, o resultado foi o mesmo para todas as amostras, um aumento na curva espectral em cerca de 15% de refletância. Este comportamento do branqueador óptico já foi relatado anteriormente, como nos estudos de Christie (1994) e Anliker *et. al.*(1969).

Para amostras com a mesma resina e 2,0% de branqueador óptico, o resultado foi semelhante, como podemos observar na figura 20. Também é possível observar o fenômeno de fluorescência através do aumento na curva espectral, neste caso em cerca de 16% de refletância, na região azul/violeta da região visível, em 420 nm.

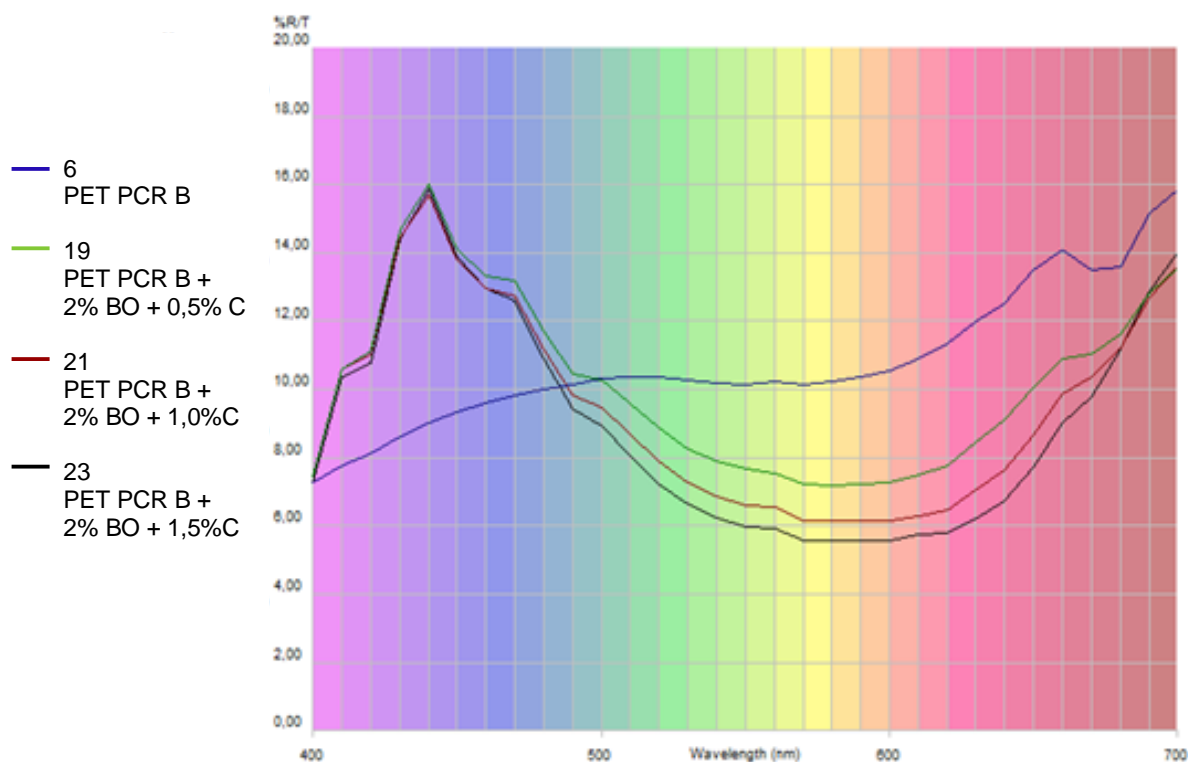


Figura 20: Curva de refletância das amostras de PET PCR B, 2,0% em massa de aditivo branqueador óptico e diferentes adições de corante (gerada pelo espectrofotômetro ColorQuest XE).

4.3.3 Discussão dos resultados da calorimetria

A utilização de pequena quantidade de aditivo corante e de branqueador óptico realmente tem efeito de minimizar o aspecto amarelado da resina PET PCR grau alimentício. No entanto, o aumento na quantidade de corante adicionado proporciona resultados mais expressivos no deslocamento do parâmetro b^* para valores negativos do que o aumento de aditivo branqueador óptico. Este resultado indica que a adição de corante deve realmente ser a primeira opção na correção do amarelado da resina, pois além de ter um efeito maior sobre o parâmetro b^* , o custo do aditivo é menor. A utilização do branqueador óptico em conjunto com o aditivo corante justifica-se quando o objetivo é realçar os resultados.

Os valores encontrados para os parâmetros a^* e b^* , principalmente para a resina PET PCR, são semelhantes aos parâmetros encontrados em outros estudos com polímeros, onde ocorre variação de uma condição de operação durante a reciclagem ou processamento, ou quando adicionado algum tipo de aditivo. Segundo estudos como os de Rieckmann *et. al.* (2013) e Kang *et al.* (2011), os valores típicos

do parâmetro b^* para a PET virgem ficam próximos de 1 e o PET reciclado tem b^* mais positivo, entre 3 e 10.

Com a adição de corante na amostra, já era esperado o deslocamento para valores negativos do eixo e não poderia ser diferente. O interessante é que neste estudo, todas as amostras que partiram de um valor de b^* positivo alcançaram valores negativos para o parâmetro b^* apenas com uma pequena adição de corante, mostrando que as características de cor melhoram com a adição de pequena quantidade de corante e o aspecto amarelado fica mais brando.

Os trabalhos de Kang *et al.* (2011) e Junqueira-Gonçalves *et al.* (2013), onde ambos avaliaram amostras com diferentes proporções de PET virgem e PET reciclado em placas para termoformagem, o parâmetro L^* obtido ficou entre 80 e 88. Os valores encontrados neste estudo para o parâmetro L^* , que mede a luminosidade, foram diferentes, na faixa entre 30 e 38, aproximadamente.

O efeito obtido neste estudo para o parâmetro L^* no PET PCR grau alimentício foi semelhante ao efeito observado pelos pesquisadores Grillo *et al.* (2011) para o polipropileno, conforme descrito na figura 21.

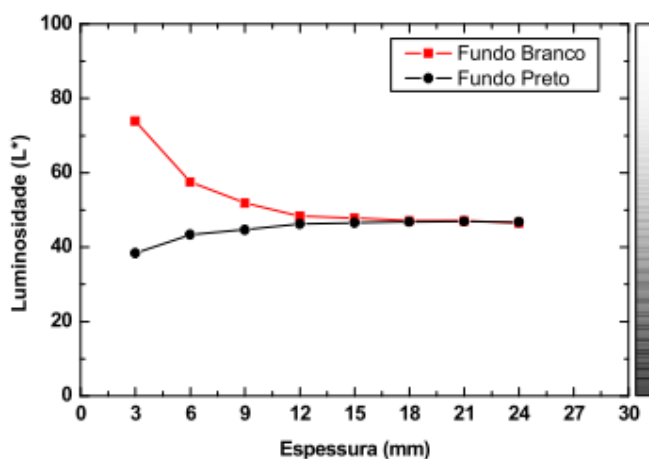


Figura 21: Mudança na luminosidade em função da espessura da amostra e do fundo preto ou branco, segundo Grillo *et al.* (2011).

Grillo *et al.* (2011) estudaram a influencia na luminosidade de acordo com a espessura da amostra e da base utilizada como fundo para a medida (branco e preto) e observaram um efeito do fundo nos valores de luminosidade até uma espessura de 9mm, indicando que somente a partir de 12 ou 15mm o efeito do fundo pode ser desconsiderado, conforme figura 21.

Avaliando os resultados obtidos neste estudo, que se aproximam dos resultados da figura 21, consideramos que o PET PCR pode seguir comportamento semelhante ao do polipropileno, pois os estudos consultados que citaram valores de L^* ao redor de 80 foram realizadas em fundo branco e as medidas apresentadas neste estudo foram realizadas em fundo preto. É interessante aprofundar os estudos para comprovar este comportamento do PET PCR em relação ao fundo branco e preto e diferentes espessuras.

5 Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

Cerca de 54% das garrafas PET pós-consumo geradas são efetivamente recicladas e 46% das garrafas ainda são destinadas aos aterros ou outros tipos de descarte incorreto. Para aplicações em embalagens de alimentos e bebidas, a coloração amarelada da resina PET PCR grau alimentício é um ponto fraco em comparação com o PET virgem, pois a coloração amarelada é associada com sujeira ou envelhecimento pelos clientes. Alguns materiais são impurezas consideradas contaminantes do processo, pois afetam a qualidade da resina PET PCR. Entre os contaminantes citados pelas empresas no estudo, o PVC é mais problemático pois é difícil identificar e remover o material e na temperatura do processamento do PET o PVC degrada-se, provocando pontos pretos e coloração amarelada.

Uma alternativa para corrigir o aspecto amarelado da resina e melhorar sua aceitação no mercado é a utilização de aditivos corante e branqueador óptico. Através da calorimetria foi possível comprovar que pequenas adições de corante já proporcionam um grande efeito, 0,5% em massa de aditivo corante já leva o parâmetro b^* para valores negativos. A adição de branqueador óptico, embora também melhore o aspecto amarelado da resina PET PCR grau alimentício, os resultados são menores.

As amostras contendo 1,0% de branqueador óptico apresentam fluorescência e foi possível observar na curva espectral em 420nm um aumento de cerca de 15% de refletância. Os valores encontrados neste estudo para o parâmetro L^* sugerem que o PET possui um efeito do fundo na calorimetria, perceptível nos valores de luminosidade. É interessante aprofundar os estudos para comprovar este comportamento do PET PCR em relação ao fundo branco e preto e diferentes espessuras.

Os resultados contribuem para minimizar uma falta de informação na literatura sobre a calorimetria em amostras de PET PCR. Aprofundar os estudos para amostras injetadas em pré-formas e sopradas pode complementar este estudo. Para trabalhos futuros sugere-se também avaliar as condições para utilização de garrafas PET de cor azul, que são desprezadas pelas cooperativas e pelas empresas de reciclagem de garrafas PET, para substituir ou complementar o uso de aditivo corante azul para minimizar a coloração amarelada da resina PET PCR grau alimentício.

6 Referências

AL-SABAGH, A.M. *et al.* Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate. **Egyptian Journal of Petroleum**, V.25, p. 53-64, 2015.

AMBEV. **Relatório Anual e de Sustentabilidade 2014**, 2014. Disponível em: <<http://ri.ambev.com.br/>>. Acesso em 22/04/2016.

ANLIKER, R. *et al.* *The Use of Optical Brighteners for Synthetic Fibers in Detergents*. **Journal of the American Oil Chemists' Society**. V.46, p. 75-80, 1969.

ANVISA. Resolução n. 105, de 19 de maio de 1999. **Diário Oficial da União**. Seção I, pt I, p.21-34, 20 de maio de 1999.

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

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

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

ANVISA. Resolução RDC n°56, de 16 de novembro de 2012. **Diário Oficial da União**. p.66, 21 de novembro de 2012.

ANVISA. Autorizações da categoria embalagens novas tecnologias (recicladas). **Consulta de Produtos de Empresas - Alimento**. Disponível em <http://www7.anvisa.gov.br/datavisa/Consulta_Produto/consulta_alimento.asp>. Acesso em 23/04/2016.

BAYER, F.L. Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective. **Food Additives and Contaminants**, V.19, p. 111–134, 2002.

BRASIL KIRIN. **Relatório de Sustentabilidade 2014**, 2014. Disponível em: <<https://www.brasilkirin.com.br/>>. Acesso em 22/04/2016.

CARNEVALLI, J.A.; MIGUEL, P.A.C.; SALERNO, M.S. Aplicação da modularidade na indústria automobilística: análise a partir de um levantamento tipo survey. **Produção**, V.23, n.2, p. 329–344, 2013.

CHRISTIE, R.M. Pigments, Dyes and Fluorescent Brightening Agents for Plastics: an Overview. **Polymer International**, V. 34, n. 4, p.351-361, 1994.

CIOLACU, C.F.L.; CHOUDHURY, N.R.; DUTTA, N.K. Colour formation in poly(ethylene terephthalate) during melt processing. **Polymer Degradation and Stability**, V.91, n. 4, p. 875–885, 2006.

COCA COLA. **Relatório de Sustentabilidade Coca Cola 2012-2013**, 2013.

Disponível em: <<https://www.cocacolabrazil.com.br/coca-cola-brasil/relatorios/>>. Acesso em 22/04/2016.

CRUZ, S.A. *et al.* Polímeros reciclados para contato com alimentos. **Polímeros**, V.21, n.4, p. 340–345, 2011.

DOMBRE, C. *et al.* The behaviour of wine aroma compounds related to structure and barrier properties of virgin, recycled and active PET membranes. **Journal of Membrane Science**, V.463, p. 215–225, 2014.

FDA - FOOD AND DRUG ADMINISTRATION. **Guidance for Industry, Investigators, and Reviewers: Exploratory IND Studies**. 2006.

FRANZ R., HUBER M., WELLE F. Recycling of post-consumer poly(ethylene terephthalate) for direct food contact application - a feasibility study using a simplified challenge test. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, V.94, n.9, p.303–308, 1998.

FRANZ R., WELLE F. Post-consumer poly(ethylene terephthalate) for direct food contact applications: Final proof of food law compliance. **Deutsche Lebensmittel-Rundschau**, V.95, n.10, p.424–427, 1999.

GRILLO, D.C., CACERES, C.A., CANEVAROLO, S.V. Análise Colorimétrica do Polipropileno após Degradação Termomecânica sob Múltiplas Extrusões. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS - CBPol, 11., 2011, Campos do Jordão. **Anais eletrônicos...** São Carlos: ABPol, 2011. p. 2706-2711. 1 CD-ROM. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/257653122_Analise_colorimetrica_do_poli_propileno_apos_degradacao_termomecanica_sob_multiplas_extrusoes>. Acesso em 23 de junho de 2016.

INSTITUTO ALEMÃO PARA NORMATIZAÇÃO. Norma DIN 6174, de 2007. **Deutsches Institut für Normung**, Alemanha, 2008.

ISOLDI, A.B.G. **Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) - PET reciclado**. 2003. 72p. Dissertação de Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - IPEN/Univeridade de São Paulo, São Paulo 2003.

JUNQUEIRA-GONÇALVES, M.P. *et al.* Development of antifungal packaging for berries extruded from recycled PET. **Food Control**, V.33, n.2, p. 455-460, 2013.

KANG, D.H. *et al.* *An exploratory model for predicting post-consumer recycled PET content in PET sheets*. **Polymer Testing**, V. 30, p. 60–68, 2011.

MACDONALD, W.A. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**, V.51, n.10, p. 923–930, 2002.

OLIVEIRA, E.C. *et al.* Comparison between solid phase microextraction (SPME) and hollow fiber liquid phase microextraction (HFLPME) for determination of extractables from post-consumer recycled PET into food simulants. **Talanta**, V.127, p.59–67, 2014.

RIECKMANN, T. *et al.* Quantification of Colour Formation in PET Depending on SSP

Residence Time, Temperature, and Oxygen Concentration. **Macromolecular Symposia**, V. 333, p. 162–171, 2013.

ROMÃO, W.; SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. Poli(tereftalato de etileno), PET: uma revisão sobre os processos de síntese, mecanismos de degradação e sua reciclagem. **Polímeros: Ciências e Tecnologia**, V.19, n.2, p. 121–132, 2009.

SILVA, R.A. **Recuperação Hidrometalúrgica de Metais da Drenagem Ácida de Minas por Precipitação Seletiva**. 2010. 129 p. Tese de Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

SPINACÉ, M.A.S.; DE PAOLI, M.A. A tecnologia da Reciclagem de Polímeros. **Química Nova**, V.28, n.1, p. 65–72, 2005.

STEFANELLI, T.K.T.D. **Remoção de corante de poli(tereftalato de etileno) (PET) através de recristalização e sua posterior despolimerização em meio ácido**. 2013. 80 p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química - UNICAMP, Campinas, 2013.

TRINDADE, M.A.G, STRADIOTTO, N.R., ZANONI, M.V.B. **Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção**. **Química Nova**, V.34, n.10, p.1683-1691, 2011.

UNIÃO EUROPEIA EU. Regulamento (CE) n°. 282/2008, de 27 de Março de 2008. **Jornal Oficial da União Europeia**, Bruxelas, V.22, p.166–175, 28 de março de 2008.

VELOSO, L.A. Dossiê Técnico Corantes e Pigmentos. **Instituto de Tecnologia do Paraná - TECPAR** p. 1–40 , 2012.

ZIMMERMAN H.; KIM N.T. Investigations on Thermal and Hydrolytic Degradation of Poly(Ethylene Terephthalate). **Polymer Engineering and Science**, V.20, n.10, p. 680–683, 1980.

7 Apêndice A

Modelo do Questionário do Levantamento de Dados:

Empresa:

Contato/cargo:

- Quanto resíduo recebem para triagem? Quanto é descartado?
- Referente aos fardos de garrafa PET, quanto é descartado?
- Qual o motivo para descartar um resíduo de PET sem reciclá-lo?
- Qual a quantidade de garrafas PET recicladas hoje no Brasil (%)?
- Qual a quantidade de garrafas PET pós-consumo geradas hoje no Brasil?

- Quanto recicla por mês? Quanto desta quantidade é garrafa?
- Recicla fardos mistos ou somente garrafa? Compra garrafa, flake ou flake super lavado?
- Qual a qualidade dos fardos recebidos? % de contaminantes presentes e aceitos?
- Qual o tipo de contaminante encontrado no fardo?

- Utiliza os processos *superclean/bottle-to-bottle*?
- A variação na cor na resina (amarela/marrom) é uma preocupação essencial?
- A classificação adicional (flake) e processo superclean ajuda a melhorar a qualidade?
- Níveis de contaminantes que têm um grande impacto na qualidade em aplicações de embalagem?
- Usa corante ou branqueadores ópticos? Quem orienta a utilização?

- Existe controle de qualidade? É interno ou externo? Quais os equipamentos?
- Existe intenção de comprar ou instalar unidades de teste em laboratório para determinar os níveis de contaminantes? Ou continuar com inspeções manuais ou a investir em equipamentos de triagem?
- O teste é o mesmo realizado para resina virgem?
- Os padrões são internos ou normas?

- Qual o principal motivo que afeta a escolha pelo PET PCR? Coloração? Preço?
- Variação na cor é uma preocupação essencial na concorrência com o PET virgem?
- Quais as principais preocupações dos transformadores referente à qualidade PET PCR e o que limitam a quantidade PET PCR utilizado?

- Qual a quantidade de resina PET PCR produzida/adquirida por mês?
- Qual o preço do resíduo de garrafa PET?
- Qual o preço da resina PET PCR grau alimentício?