



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AÉRCIO CORREIA OLIVEIRA FEITOZA

**ESTUDO DO AMARELECIMENTO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) NA
POLIMERIZAÇÃO DESCONTÍNUA**

Recife
2019

AÉRCIO CORREIA OLIVEIRA FEITOZA

**ESTUDO DO AMARELECIMENTO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) NA
POLIMERIZAÇÃO DESCONTÍNUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361UFPE / BCTG

F311e Feitoza, Aécio Correia Oliveira.

Estudo do amarelecimento do Poli(tereftalato de etileno) na polimerização descontínua / Aécio Correia Oliveira Feitoza, – Recife, 2019.

86 f.: il., fig., quads., tabs., abrs., sigls. e símbs.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Fernanda Pimentel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, 2019.

Inclui Referências, Apêndices e Anexos.

1. Engenharia Química. 2. Amarelecimento. 3. Planejamento fatorial.
4. PET. I Almeida, Yêda Medeiros Bastos de (Orientadora). II. Pimentel, Maria
Fernanda (Coorientadora). III. Título.

660.2 CDD (22.ed)

UFPE/BCTG-2019- 438

AÉRCIO CORREIA OLIVEIRA FEITOZA

**ESTUDO DO AMARELECIMENTO DO POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) NA
POLIMERIZAÇÃO DESCONTÍNUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em: 28 / 08 / 2019 .

BANCA EXAMINADORA

Prof^a. Dr^a. Yêda Medeiros Bastos de Almeida (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Marta Maria Menezes Bezerra Duarte (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (Examinadora Interna)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dr^a. Carolina Santos Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Ao meu filho, George Loiola Feitoza, que tem me ensinado um mundo diferente,
me mostrado o amor na sua essência, me feito um homem melhor a cada dia.

Te amo filho!

AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e sempre estar comigo em todos os momentos.

A minha esposa Rafaela por todo carinho, suporte e apoio incondicional desde o primeiro momento da decisão de projeto.

Ao meu filho George por ter me dado força e objetivo para seguir em frente.

Aos meus pais (Alvani e Solange), sogros (Edvan e Eliane), meus irmãos (Alvalange e Alvaro), cunhados (Valdeci, Sol, Rodrigo, Ketully e Isadora), sobrinhos (Neto, Vinícius, Heitor, Gabriella e Bernardo) e minha avó Gilvani por sempre serem os alicerces e suporte constantes nessa vida.

As minhas orientadoras Prof^a Dra. Yeda Almeida e Prof^a Dra. Fernanda Pimentel pelo suporte científico e tecnológico, disponibilidade, paciência, críticas e sugestões.

Em nome de Edson Mauro agradeço a empresa Terphane pelo patrocínio, apoio e valorização do projeto.

A Roberto Cavalcanti pela abertura, compra da ideia, apoio técnico, disponibilidade e no suporte pessoal.

A Marcos Vieira e Lucas Del Prette pelo incentivo quando o projeto era ainda um embrião e todo apoio técnico.

A Mauro Castro, Anderson Melo e Demócrito Sobrinho por abraçarem a ideia.

A Aníbal Nery, Mucio Guimarães, Josué Sena e supervisores pelas contribuições nas discussões e todo apoio operacional.

A Renatha Moura, Grazielle Martins e toda equipe do laboratório pela contribuição e cuidados nas análises.

Aos demais professores da minha graduação e pós-graduação que tanto contribuíram na minha formação técnica e profissional, em especial Flávio Honorato, Eliane Cavalcanti, Eudésio Vilar e Líbia Conrado.

Ao meu compadre Etimógenes Segundo por ser sempre a minha fonte de consulta em todos os assuntos.

Aos colegas de pós que fizeram com que nossos pesados dias de aulas fossem mais dinâmicas e proveitosas em especial Priscilla (agora também colega de trabalho), Thiago, Bruna, Malu, João, Ronald.

Ao Pesquisador Neirivaldo Cavalcanti pela contribuição e suporte nas discussões técnico e científica do processo.

Aos amigos Diego, João Marcelo, Nathallia, Priscilla, Ana Lyra, Nirvana, Rafael, Daniel, Alliny e todos os demais pela convivência diária.

A todos os operadores que foram de suma importância para garantir que todos os ensaios fossem realizados sem vícios ou interferências.

RESUMO

As embalagens são essenciais para armazenamento, transporte e conservação de alimentos. Atualmente, diversos são os materiais que formam as embalagens, como vidro, alumínio, plásticos entre outros. Dentre os plásticos o Poli (tereftalato) de etileno (PET), tem uma engenharia bem conhecida devido ao seu baixo custo e alto desempenho nas propriedades de barreira a gás, resistência química, mecânica e propriedades térmicas. Há um destaque no ramo de embalagens flexíveis que são os filmes de poliéster biorientados (BOPET). Existem diversas formas de se obter o grão PET (matéria prima do BOPET), pode ser por diferentes matérias-primas (via dimetil tereftalato ou ácidos tereftálico purificado) ou por diferentes processos de polimerização (contínuo ou descontínuo). Durante as operações, o PET pode ser exposto a reações de degradações que geram subprodutos indesejáveis, pode resultar em diferentes colorações nos grãos que darão origem ao filme de poliéster de baixa qualidade devido ao seu amarelecimento e influenciando no seu poder competitivo do mercado. O objetivo da presente dissertação foi avaliar o efeito de variáveis de processo no amarelecimento do filme visando sua redução. Através de um planejamento 2^4 , foi realizado um estudo inicial para estimar dentre quatro variáveis as que teriam maior influência no amarelecimento (temperatura de aquecimento, temperatura de corte, concentrações de trióxido de antimônio e acetato de cobalto), sendo a cor medida via o espaço $L^*a^*b^*$ da CIELAB. Posteriormente foram realizados novos experimentos de acordo com um planejamento fatorial 2^2 , considerando apenas as variáveis concentração de acetato de cobalto e temperatura de corte. Foi observado que o acetato de cobalto tem uma grande influência na redução do Índice de amarelecimento, bem como acelerador da reação. A melhor condição de processo foi obtida com concentração de acetato de cobalto de 300g, temperatura de corte de 286°C, concentração de trióxido de antimônio de 595g e temperatura de *downtherm* em 300°C. Nessa condição, houve uma redução no índice de amarelecimento de 21,06 (condição inicial de processo) para um valor médio de -1,03 e a resistividade ficou em 1,21Ωm, valor dentro da especificação do processo. Quanto ao tempo de reação de polimerização foi possível manter no patamar da condição inicial, sem perda de produtividade.

Palavras-chave: Amarelecimento. Planejamento fatorial. PET.

ABSTRACT

Packaging is essential nowadays for storage, transportation and food conservation. Currently, several materials are being used as raw materials for packaging such as glass, aluminum and plastics. Regarding plastics, poly (ethylene terephthalate) (PET), has a well-known engineering performance due to its low cost and high properties as a gas barrier, in chemical resistance, and for its mechanical and thermal properties. For flexible packaging, bioriented polyester films (BOPET) are significant. There are several ways of obtaining PET, either using different raw materials (by dimethyl terephthalate or by purified terephthalic acids) and by using different polymerization processes, (continuous or discontinuous). Among the batches, PET can be exposed to degradation reactions that produce undesirable by-products. This may result in different chip colors that will produce polyester films with a poor-quality appearance due to yellowing, thus influencing their place in a competitive market. The objective of the present dissertation was to evaluate the effect of process variables on the yellowing of film, aiming to reduce this. Through a full factorial design 2^4 , an initial study was carried out to estimate among four selected variables those that would have the greatest influence on yellowing (as heating temperature, shear temperature, concentrations of antimony trioxide and cobalt acetate). The color was measured using space $L^* a^* b^*$ of CIELAB. Subsequently, new experiments were carried out according to a factorial design 2^2 , considering only the concentration of cobalt acetate and cutoff temperature. Cobalt Acetate greatly influenced the reduction of yellowing as well as accelerated the polymerization reaction. The best process condition was obtained using cobalt acetate concentration of 300g, cutoff temperature of 286°C, antimony trioxide concentration of 595g and thermal oil temperature at 300°C, resulting in a reduction in the yellowing index of 21.06 (initial process condition) to an average value of -1.03. One side effect in quality is the molten resistivity, which was 1.21 Ωm , within the process specification. Polymerization reaction time was maintained in the initial condition without loss in productivity.

Keywords: Yellowing. Design of experiments. PET.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Produção mundial de plásticos (milhões de Ton).....	22
Figura 2 -	Consumo de PET no Brasil em kTon.....	23
Figura 3 -	Polímero PET produzido produção (a) descontínua de polimerização; (b) contínua de polimerização.....	30
Figura 4 -	Bobina de filme de poliéster apresentando diferentes tonalidades de cores.....	30
Figura 5 -	Fluxo simplificado de uma planta descontínua de PET.	32
Figura 6 -	Fluxo simplificado de uma planta contínua de PET com quatro reatores em sequência.	34
Figura 7 -	Utilizações do filme BOPET.....	36
Figura 8 -	Diagrama de Cromaticidade a^* , b^*	41
Figura 9 -	Representação de um sólido de cores no espaço de Cor $L^*a^*b^*$	41
Figura 10 -	Planta de produção descontínua de polimerização/Terphane. ...	50
Figura 11 -	Suporte de materiais granulados.	51
Figura 12 -	Colorímetro CR-410.....	51
Figura 13 -	Célula para medição de resistividade vista por vários ângulos....	54
Figura 14 -	Elementos da células metálica.	54
Figura 15 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta YI no planejamento 2^3	60
Figura 16 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta tempo de polimerização no planejamento 2^3	61
Figura 17 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta resistividade no planejamento 2^3	61
Figura 18 -	Tempo de polimerização versus YI.....	63
Figura 19 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta índice de amarelecimento no planejamento 2^2	66
Figura 20 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta tempo de polimerização no planejamento 2^2	66
Figura 21 -	Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta resistividade no planejamento 2^2	67
Figura 22 -	Respostas médias do tempo de polimerização versus YI para o planejamento 2^2	68

LISTA DE QUADROS

Quadro 1-	Reação de esterificação por DMT.	24
Quadro 2 -	Reação de esterificação direta.	25
Quadro 3 -	Etapa de iniciação da reação de polimerização do PET.....	26
Quadro 4 -	Monômero após a eliminação de uma molécula de glicol.....	26
Quadro 5-	Etapa de formação da cadeia de PET.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Relação entre viscosidade intrínseca do pet para cada aplicação e respectivas massas molares.....	28
Tabela 2-	Níveis dos fatores avaliados no planejamento fatorial 2^4	57
Tabela 3-	Níveis dos fatores avaliados no planejamento de experimentos 2^3 , mantendo-se a temperatura de <i>downtherm</i> em 300°C (nível +).....	58
Tabela 4-	Planejamento experimental completo 2^3	59
Tabela 5-	Níveis dos fatores avaliados no planejamento 2^2	64
Tabela 6 -	Resultados do planejamento experimental completo 2^2	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

a*	Eixo de tonalidade (verde/vermelho) no espaço CIE
AAD	Desvio médio absoluto
ANOVA	Análise de variância
b*	Eixo de tonalidade (azul/amarelo) no espaço CIE
BHET	(β -hidroxietil) tereftalato
BOPET	Filmes de poliéster biorientado
BOPP	Polipropileno biaxialmente orientado
CCD	Planejamento de composto central
CFPA6	Nylon 6 reforçado com fibra de carbono
CIE	Comissão Internacional de Iluminação (<i>Commission Internationale de L'Eclairage</i>)
COOH ou GCT	Grupos carboxílicos terminais
DEG	Dietileno glicol
DMT	Dimetil tereftalato
DOE	Planejamento experimental (<i>Design of experiments</i>)
DSC	Calorímetro diferencial exploratório (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EG	Etileno glicol
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L*	Eixo de luminosidade (preto/branco) no espaço CIE
MD	Direção da máquina (<i>machine direction</i>)
Mn	Massa molar numérica média (g/mol)
Mw	Massa molar ponderal média
PA6	Nylon 6
PbO	Óxido de chumbo II (<i>litharge</i>)
PCP	Produção contínua de polimerização
PDP	Produção descontínua de polimerização
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PET	Poli (Tereftalato de etileno)
PLA	Poli(ácido láctico)
PNVCL	Poli(Nvinylcaprolactama)
PTA	Ácido tereftálico purificado (<i>purified terephthalic acid</i>)

R^2	Coeficiente de determinação
RNA	Redes neurais artificiais
RSM	Metodologia de superfície de resposta (<i>Response surface methodology</i>)
SAC	Ácido Salicílico
SAI	Aldeído salicílico
Sb_2O_3	Trióxido de antimônio
SiO_2	Óxido de silício
T_c	Temperatura de cristalização (°C)
TD	Direção transversal (<i>transverse direction</i>)
T_d	Temperatura de degradação (°C)
T_g	Temperatura de transição vítrea (°C)
$Ti(OC_4H_9)_4$	Tetra butóxido de titânio
TiO_2	Óxido de titânio
T_m	Temperatura de fusão (°C)
T-RTM	Modelagem por transferência de resina termoplástica
YI	Índice de amarelecimento
ΔH_c	Variação do calor de cristalização (J/g)
η	Viscosidade Intrínseca (L/g)

LISTA DE SÍMBOLOS

°C	Graus Celsius
dLg ⁻¹	Decilitros por grama
g	Gramas
gmol ⁻¹	Gramas por mol
h	Horas
J	Joules
mA	Milésimos de Ampère
mBar	Milésimos de Bar
min	Minutos
mL	Milésimos de Litro
mmHg	Milímetros de mercúrio
N	Newtons
Pa	Pascal
Ton	Toneladas
Ωm	Ohm-metro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	PROBLEMATIZAÇÃO	19
1.2	OBJETIVOS.....	19
1.2.1	Objetivos específicos	19
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	21
2.1	POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)	21
2.2	PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO	31
2.2.1	Processo descontínuo de polimerização	32
2.2.2	Processo contínuo de polimerização.....	33
2.3	O FILME DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)	34
2.4	COR.....	38
2.4.1	Tonalidade, luminosidade, saturação	39
2.4.2	Espaço L*, a*, b*	40
2.5	AMARELECIMENTO	43
2.6	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL	44
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1	MATÉRIA-PRIMA	50
3.2	MEDIÇÃO DE COR	50
3.3	SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA ESTUDO	51
3.4	ANÁLISES DO PET	52
3.4.1	Determinação da resistividade	52
3.4.2	Calorímetro diferencial exploratório	54
3.4.3	Determinação do índice de viscosidade.....	55
3.4.4	Determinação dos grupos carboxílicos terminais	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	56

4.1	IDENTIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS	56
4.2	PLANEJAMENTO FATORIAL	57
5	CONCLUSÕES	70
	REFERÊNCIAS	71
	APÊNDICE A – MATRIZ DO PLANEJAMENTO	
	EXPERIMENTAL COMPLETO 2 ⁴	77
	APÊNDICE B – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO	
	EXPERIMENTAL 2 ⁴	78
	APÊNDICE C – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA ÍNDICE DE AMARELECIMENTO (YI) PARA O	
	PLANEJAMENTO 2 ³	80
	APÊNDICE D – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA TEMPO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	
	PARA O PLANEJAMENTO 2 ³	81
	APÊNDICE E – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA RESISTIVIDADE PARA O PLANEJAMENTO 2 ³ ...	82
	APÊNDICE F – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA ÍNDICE DE AMARELECIMENTO (YI) PARA O	
	PLANEJAMENTO 2 ²	83
	APÊNDICE G – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA TEMPO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO	
	PARA O PLANEJAMENTO 2 ²	84
	APÊNDICE H – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA	
	RESPOSTA RESISTIVIDADE PARA O PLANEJAMENTO 2 ² ...	85
	ANEXO A – VALORES TÍPICOS PARA ALGUMAS	
	PROPRIEDADES DE UM FILME BOPET	86

1 INTRODUÇÃO

Alimentos são facilmente deteriorados por diversos efeitos, seja por calor, luz, presença ou ausência de umidade, pressão, microrganismos, emissões gasosas. São contra esses efeitos que foi observada a necessidade de melhorar seus condicionamentos com as embalagens apropriadas (BIJI et al., 2015).

As embalagens têm sua importância há séculos. No início deu-se graças à necessidade de conter e transportar alimentos e água, passando também a armazená-los. Por volta de 4000 a.C., já eram feitas embalagens de chifres ocos, crânios de animais e folhas. Em seguida vieram os cestos fabricados com raízes e galhos até os vasos cerâmicos. Na sequência, o vidro, tecidos e madeira, o papel, papelão, também foram utilizados alumínio e plástico em suas várias finalidades (FERRADOR, 2011).

Como exemplo dos materiais de embalagens, tem-se os plásticos, com suas inúmeras finalidades, que garantem a boa conservação de alimentos tais como: as bolsas de sangue e soro; os cateteres e as embalagens para resíduos hospitalares que ajudam na cura e prevenção de doenças. Sua aplicação também é indispensável nos setores tecnológicos, automobilísticos, eletroeletrônicos, dentre vários outros (SARANTOPOULUS; TEXEIRA, 2017).

Dentre os plásticos, o poli (tereftalato de etileno) (PET) é considerado um plástico de engenharia, oferece excelente desempenho em uma grande variedade de aplicações nas indústrias de filmes, fibras e embalagens. Suas propriedades como barreira a gás, excelente resistência química, mecânica e propriedades térmicas, e relativo baixo preço da matéria prima, torna o PET atrativo para diversas finalidades (CAETANO et al., 2012).

O PET é um dos materiais poliméricos semicristalinos mais utilizado devido ao seu baixo custo e alto desempenho, bem como boas propriedades físicas, aplicado em materiais como fibras sintéticas, filmes, filamentos, garrafas e plásticos de engenharia (BUNEKAR; TSAI; YU, 2016).

Esse polímero apresenta alta massa molecular proveniente de uma policondensação, com estrutura linear e regular, com o carbono do éster diretamente ligado ao anel aromático na cadeia principal (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Há dois diferentes caminhos para a formação inicial do (β -hidroxietil) tereftalato (BHET), que é o considerado o monômero do PET. Inicialmente, era obtido apenas a partir do éster do ácido tereftálico, o dimetil tereftalato (DMT), devido à dificuldade na obtenção do ácido tereftálico com pureza suficiente para a aplicação. Essa reação é conhecida como transesterificação. Obtém-se também o BHET através da reação de esterificação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com o etileno glicol (EG) (SARANTOPOULUS; TEXEIRA, 2017).

Desde os anos 1970, devido à alta taxa de conversão, o PTA tem sido o caminho preferido, também pelo fato de o DMT produzir metanol como subproduto (altamente inflamável). A polimerização partindo do BHET por uma reação de alcoólise com eliminação de etileno glicol (EG) por condensação, sob vácuo e temperaturas num intervalo de 270-290°C, produz o PET como produto, e essa reação ocorre na presença de catalisadores como antimônio, germânio e titânio (VIEIRA; CASTRO, 2016).

O mercado de PET pode ser considerado bem recente quando se leva em consideração as latas de aço que tem em média 200 anos e o vidro, milhares de anos. Mesmo assim, as embalagens PET demonstram sua modernidade ao atingir os padrões mais exigentes de desempenho ambiental além de atender os anseios do consumidor, que exige cada vez mais produtos modernos e que se adeque ao seu modo de vida (ABIPET, 2019).

Na grande maioria das aplicações é essencial que o polímero base deva exibir mínimas variações nas propriedades físicas / químicas, resultando em um processo uniforme. Adicionalmente devem ser rigorosamente controladas, dependendo da aplicação, a luminância óptica, o amarelecimento e a fluorescência, por razões estéticas e aceitação do cliente (ALLEN et al., 1998).

Na indústria de embalagens do poli (tereftalato) de etileno destacam-se os filmes de poliéster biorientados (BOPET), esses são amplamente utilizados em embalagens flexíveis devido às suas propriedades termodinâmicas, óticas e de

barreira. O setor de BOPET com aplicações para embalagens flexíveis é o que mais se desenvolve, com crescimento de 10% ao ano e representa 60% da demanda mundial, 4 milhões de toneladas em 2015 e U\$12 bilhões em vendas (VIEIRA; CASTRO, 2016).

1.1 PROBLEMATIZAÇÃO

A Terphane LTDA, empresa situada no Cabo de Santo Agostinho/PE, tem sua produção voltada para produção e desenvolvimento de tecnologias e processos na fabricação de filmes especiais de poliéster (PET). Na sua planta de produção descontínua de polimerização foi direcionado o desenvolvimento desse estudo. A empresa, dentre outras, produz o BOPET a partir de diferentes fornecedores de “pellets” (grãos) de diferentes tonalidades.

Durante o processamento do PET, o amarelecimento é um dos mais críticos problemas, afetando as propriedades e, portanto, o uso do produto. Isso reduziu a adequação desse material de embalagem apenas para produtos de baixo valor ou para onde a cor não se constitui um problema. De fato, apenas alguns estudos trataram o amarelecimento, em particular durante reciclagem por várias etapas de processamento de polímero (MASMOUDI et al., 2018).

1.2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo geral investigar variações na produção do homopolímero PET por um processo descontínuo de polimerização (PDP), avaliando as condições que podem reduzir seu amarelecimento.

1.2.1 Objetivos específicos

Como objetivos específicos, buscam-se:

- Caracterizar o homopolímero PET produzido no processo descontínuo de polimerização;
- Realizar planejamento experimental no processo descontínuo de polimerização para identificar qual(is) fator(es) de processo têm maior influência no amarelecimento do polímero;

- Ajustar as condições do processo de produção do PET no processo descontínuo de polimerização visando redução do amarelecimento, sem perdas no tempo de reação de polimerização.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Apresenta-se neste capítulo a fundamentação teórica a respeito do poli (tereftalato de etileno), seus processos de produção e suas características.

2.1 POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

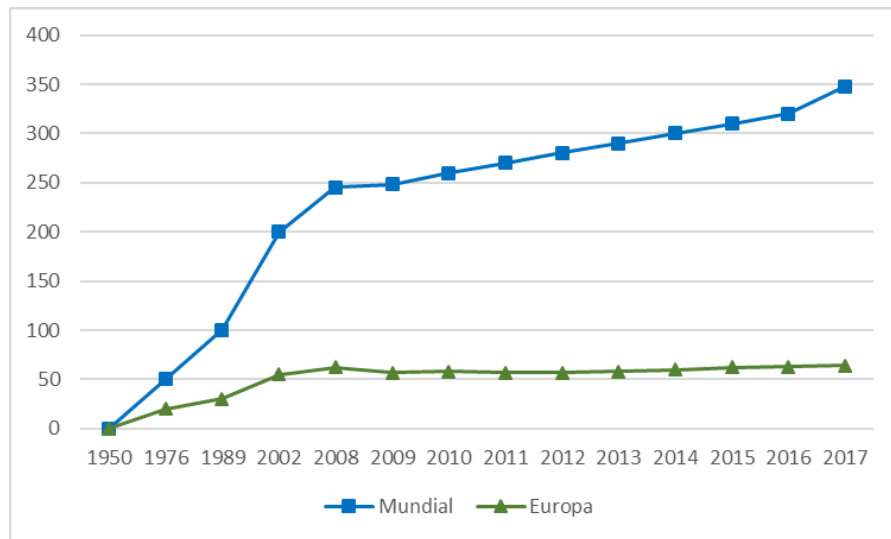
Poliésteres são conhecidos desde a década de 1930, embora a primeira síntese de polímero com alta massa molecular tenha ocorrido no início da década de 1940. Para o setor de embalagens, foi nos anos 1960 que o PET biorientado tornou-se disponível e com grande aceitação nas indústrias de alimentos. Em 1973, a Du Pont desenvolveu o processo de injeção e sopro com biorientação, permitindo a aplicação da resina em garrafas e plásticos de engenharia, revolucionando o mercado de bebidas carbonatadas e de embalagens (SARANTOPOULUS; TEXEIRA, 2017).

O poli (tereftalato de etileno) (PET) é um poliéster amplamente utilizado na fabricação de filmes de áudio e vídeo, filmes de raios X, embalagens para alimentos e especialmente na fabricação de garrafas de refrigerante (HÄRTH; KASCHTA; SCHUBERT, 2015; KORIVI, 2015; YUE et al., 2011). A produção mundial de PET no final da década de 1990 foi cerca de 24 milhões de toneladas utilizadas principalmente para a produção de fibras têxteis (67%), seguidas de garrafas moldadas por sopro (24%), polímeros de engenharia (9%) e filmes orientados biaxialmente (ROMÃO et al., 2009).

A produção de plástico requer quatro etapas básicas: a aquisição de matéria-prima, a síntese de um polímero básico, a composição do polímero em uma fração utilizável e, por último, a moldagem ou modelagem do plástico. Em 2013, a produção mundial de plásticos atingiu quase 300 milhões de toneladas, com 57 milhões de toneladas somente na Europa (Figura 1) (GÜNEY et al., 2015).

O poli (tereftalato de etileno), apresenta uma estrutura parcialmente alifática e aromática, é semicristalino, sendo ainda considerado o polímero termoplástico comercialmente mais importante dentre os poliésteres (BAGHAE MOGHADDAM; SOLTANI; KARIM, 2015; KARAGIANNIDIS; STERGIOU, 2008). Pelas regras da IUPAC, sua nomenclatura correta é poli (oxitereftaloíla de oxietileno) (ODIAN, 2014).

Figura 1 - Produção mundial de plásticos (milhões de Ton).

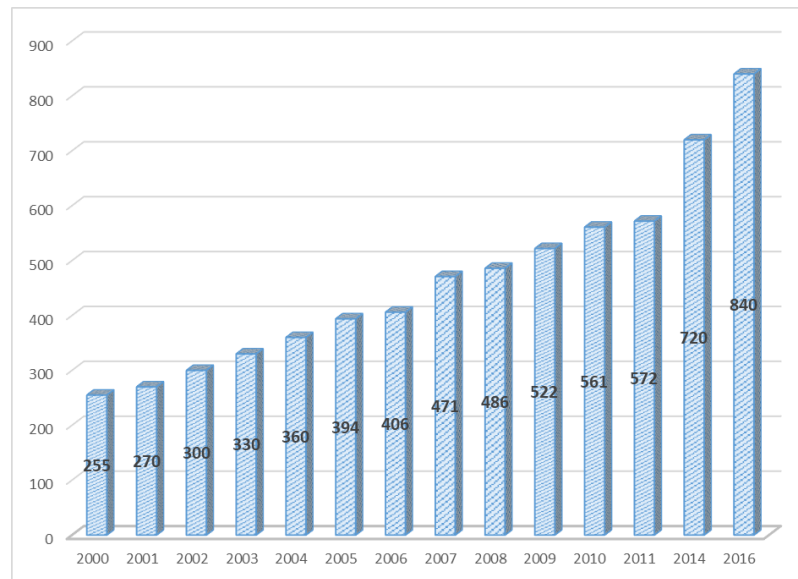


Fonte: adaptado de (STATISTA, 2019)

Em 2017, a produção global de plásticos atingiu 348 milhões de toneladas, com 64 milhões de toneladas produzidas apenas na Europa. A China é um dos maiores produtores de plásticos do mundo, respondendo por mais de um quarto da produção global. Importações de plástico da China para os Estados Unidos estão aumentando constantemente à medida que a indústria de plásticos da China cresce. A produção de plásticos na China continuará a desenvolver e incluir empresas mais eficientes que produzem plásticos de maior qualidade (STATISTA, 2019).

Já a Figura 2 apresenta o consumo do PET no Brasil de 2000 a 2016(último ano do censo), e observa-se que o consumo do PET aumentou em 330%, aproximadamente, nesse período, comprovando uma tendência mundial (ABI PET, 2019).

Figura 2 - Consumo de PET no Brasil em kTon.



Fonte: Adaptado de (ABIPET, 2019).

O poli (tereftalato) de etileno tornou-se o material de embalagem mais favorável em todo o mundo para garrafas de água e refrigerantes. A razão para este desenvolvimento são as excelentes propriedades do material PET, especialmente a sua resistência a ruptura e o peso muito baixo das garrafas em comparação com as garrafas de vidro com o mesmo volume de enchimento. Em comparação com outros polímeros de embalagem, o PET tem também uma alta clareza, bem como boas propriedades de barreira em relação à umidade e ao oxigênio. Como consequência, o PET substituiu principalmente o vidro como material de embalagem, mas também as latas de metal. Hoje em dia, as garrafas PET são usadas para refrigerantes, água mineral, bebidas energéticas, chás gelados, bem como para bebidas mais sensíveis, como cerveja, vinho e sucos. A quantidade de garrafas PET produzidas para bebidas ainda está aumentando em todo o mundo (WELLE, 2011).

A utilização do PET tem características bem semelhantes quando se trata de fibras ou produção de filmes, exceto que o segundo requer uma maior pureza. (CURTZWILER et al., 2017).

O poli (tereftalato de etileno) (PET) pode ser sintetizado de duas maneiras. O primeiro método é uma reação direta do ácido tereftálico purificado (PTA) com o etileno glicol. Esta reação é uma esterificação típica do tipo Fisher, em que um ácido

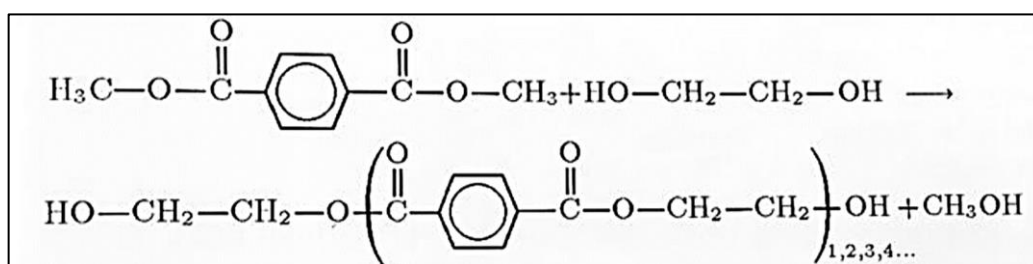
reage com um álcool e segue o mecanismo usual para essa reação (DUTT; SONI, 2013).

A outra rota de síntese de PET envolve uma reação de transesterificação na qual um éster é transformado em outro por reação de dimetil tereftalato com etilenoglicol. Existem vários fatores envolvidos na produção e uso de PET que o tornam um material ambientalmente hostil. A produção de PET tem início no craqueamento do petróleo, um recurso valioso e não renovável, e esse PET acaba em bens que eventualmente precisam de descarte adequado (DUTT; SONI, 2013).

Por muito tempo a rota de transesterificação foi preferida para a produção do BHET, isso devido à maior facilidade de se obter o DMT no grau de pureza adequado ao processo, o que não ocorre com PTA. Nesta etapa as reações são conduzidas na presença de um catalisador numa faixa de temperatura crescente que variam de 170 a 210 °C, com o metanol (subproduto indesejado) sendo removido continuamente. Ao final da reação são obtidos oligômeros com grau de polimerização entre 25 e 30 (ROMÃO et al., 2009).

Os catalisadores mais comumente utilizados são os acetatos de manganês ou de zinco (MACDONALD, 2002). O esquema da reação de transesterificação é mostrado no Quadro 1.

Quadro 1-Reação de esterificação por DMT.



Fonte: Adaptado de (AHROMI, 2002)

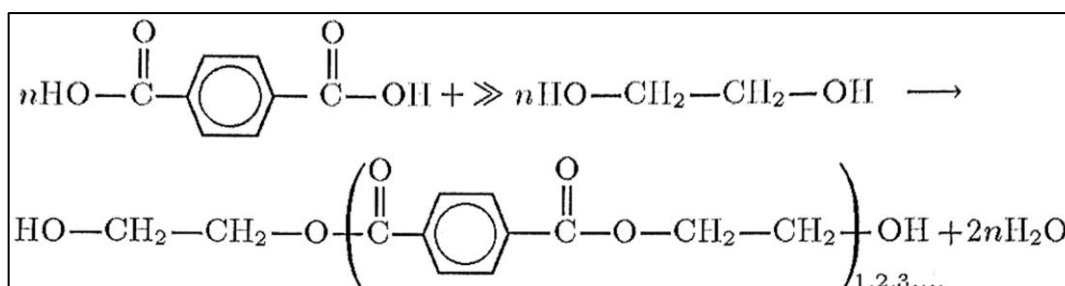
Com o desenvolvimento de processos de purificação do ácido tereftálico – PTA foi possível uma produção em escala comercial para produzir PET via esterificação direta. Inicia-se por uma esterificação dos monômeros, produzindo BHET. Na sequência, por uma reação de policondensação, é possível aumentar a massa

molecular até a formação do polímero. Os subprodutos das reações de transesterificação e de esterificação direta são, respectivamente, metanol e água (SARANTOPOULUS; TEXEIRA, 2017).

A reação por essa rota é heterogênea, realizada entre a faixa de temperatura de 240°C a 260°C. Devido à dificuldade de solubilidade do PTA no etileno glicol (EG), se faz necessário trabalhar com excesso de EG e em temperaturas mais elevadas (quando comparado com a transesterificação), isso para ser possível alcançar a solubilidade desejada do PTA (ODIAN, 2014; ROMÃO et al., 2009).

O Quadro 2 apresenta a reação do processo de esterificação direta. O ácido tereftálico pode ser obtido a partir da oxidação do p-xileno, enquanto o etilenoglicol é usualmente sintetizado a partir da eteno (AHROMI, 2002). O etilenoglicol, no entanto, pode ser também produzido com auxílio de catalisadores a partir do etanol e monóxido de carbono, oriundos de fontes renováveis.

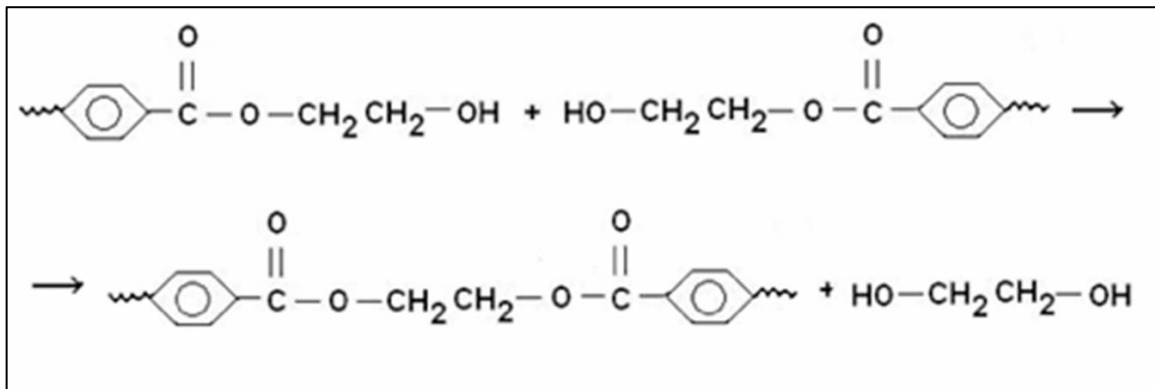
Quadro 2 -Reação de esterificação direta.



Fonte: Adaptado de (AHROMI, 2002)

Após a esterificação, ou seja, produção do éster que servirá como monômero, a massa é bombeada para o reator de policondensação, onde a reação de polimerização acontece em temperaturas elevadas (entre 252°C a 275°C), com a pressão sendo reduzida a patamares próximo aos 10mmHg. A reação (Quadro 3) é catalisada como, por exemplo, do trióxido de antimônio (AHROMI, 2002).

Quadro 3 -Etapa de iniciação da reação de polimerização do PET.

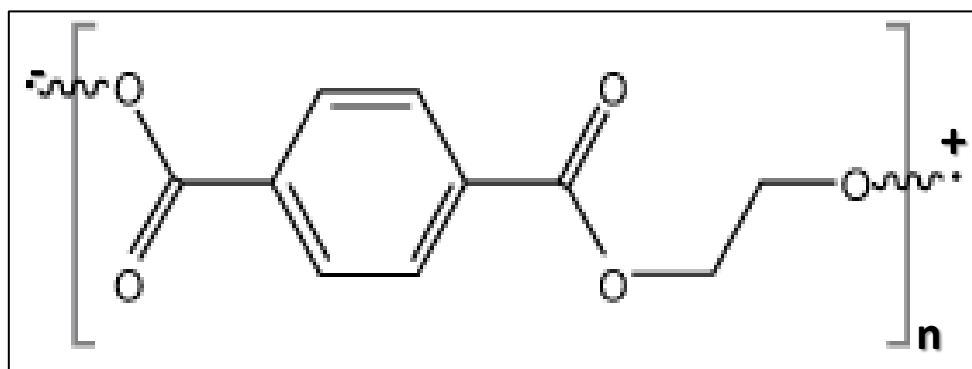


Fonte: Adaptado de (AHROMI, 2002)

O éster tereftalato de etileno perde parte de sua molécula, a qual constitui uma molécula de glicol. Essa é a etapa em que o PET é realmente produzido. A partir dos oligômeros obtidos na esterificação, a reação continua a temperaturas mais altas, que atingem 280°C. O EG é removido continuamente sob vácuo crescente, cuja pressão varia de 66 a 133 Pa, de acordo com o andamento da reação. Dessa forma, facilita-se a remoção do EG, ao mesmo tempo em que se evita a remoção de oligômeros de menor massa molar (MUI et al., 2018; ROMÃO et al., 2009).

Esta saída do glicol favorece a reação, além de ser possível reaproveitar boa parte do glicol formado no processo. Após esta etapa, resta apenas o monômero que formará a cadeia polimérica (Equação 4) (TERPHANE, 2016).

Quadro 4 -Monômero após a eliminação de uma molécula de glicol.



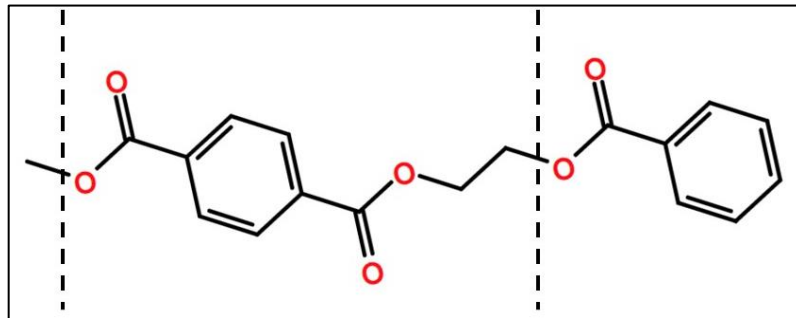
Fonte: Adaptado de (TERPHANE, 2016)

A carga negativa (-) no oxigênio indica um desbalanceamento negativamente carregado na molécula, já a carga positiva (+) no carbono indica um

desbalanceamento positivamente carregado, isso devido à perda de uma molécula de glicol (TERPHANE, 2016).

O desbalanceamento gerado com a perda de uma molécula de glicol faz com que os monômeros busquem a estabilidade unindo-se a outros monômeros, gerando a molécula polimérica de PET (Quadro 5) (TERPHANE, 2016).

Quadro 5- Etapa de formação da cadeia de PET.



Fonte: Adaptado de (JONES, 2002).

A massa molar e o grau de polimerização tornam específica a produção para cada tipo de aplicação. É comum na indústria uma medição indireta de massa molar a partir da viscosidade do polímero em solução. Assim, a Tabela 1 apresenta a faixa de viscosidade intrínseca usual para cada aplicação do PET (EASTMAN, [s.d.]). As relações entre viscosidade intrínseca $[\eta]$ e massa molar numérica média (M_n) e massa molar ponderal média (M_w) foram calculadas a partir das Equações (1) e (2), desenvolvidas, respectivamente por Ravens e Ward e por Moore, a partir de dados medidos de viscosidade intrínseca em ortocloro fenol a 25°C e tendo a massa molar medida por GPC (EASTMAN, [s.d.]).

$$[\eta] = 1,7 \times 10^{-4} \times M_n^{0,83} \quad (1)$$

$$[\eta] = 1,47 \times 10^{-4} \times M_w^{0,768} \quad (2)$$

Tabela 1- Relação entre viscosidade intrínseca do PET para cada aplicação e respectivas massas molares.

Aplicação	Viscosidade intrínseca (η) (dLg ⁻¹)	Massa molar numérica média Mn(gmol ⁻¹)	Massa molar ponderal média Mw(gmol ⁻¹)	Polidispersividade	Grau de polimerização	Comprimento médio da cadeia
Fibras	0,55	16,936	4,916	2,7	88	95
	0,65	20,712	5,830	2,7	108	116
Filmes	0,65	20,712	5,830	2,7	108	116
	0,75	24,609	7,265	2,7	128	138
Garrafas	0,70	22,646	1,486	2,7	118	127
	1,00	34,804	7,830	2,8	181	195
Filamentos	1,00	34,804	7,830	2,8	181	195
	0,55	16,936	4,916	2,7	88	95

Fonte: Adaptado de (EASTMAN, [s.d.])

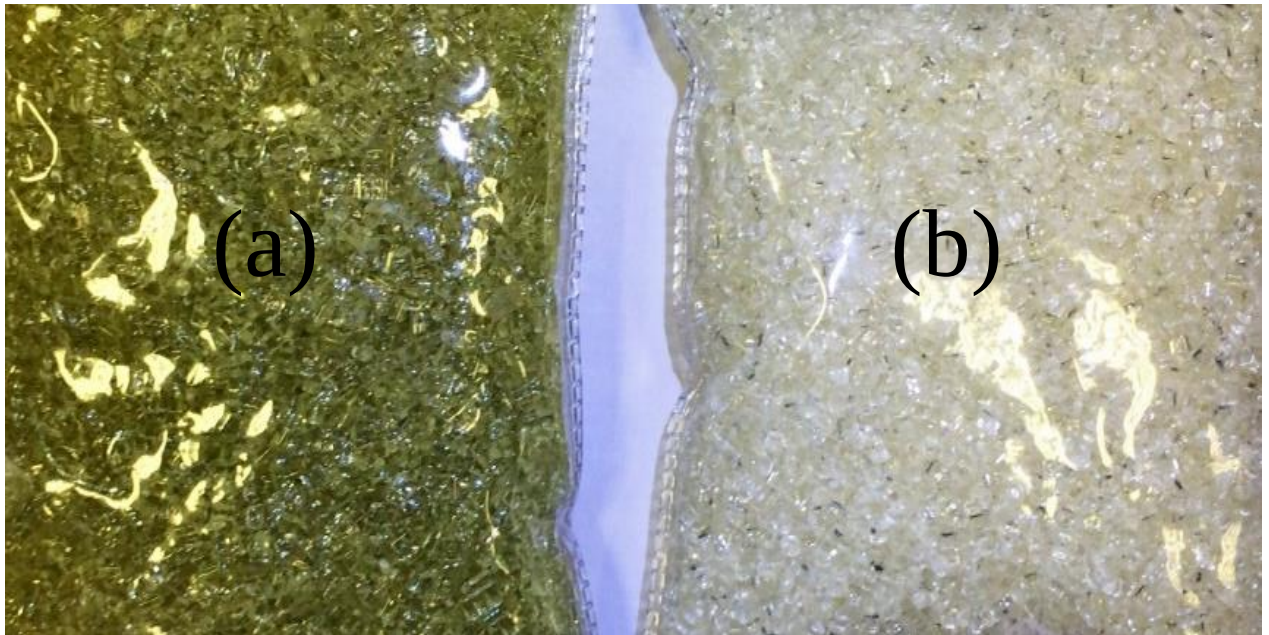
Ao fim da policondensação são obtidos polímeros com grau de polimerização em torno de 100, com massa molar em torno de $33.000 \text{ g mol}^{-1}$, faixa inicial para utilização na fabricação de fibras têxteis. Para aplicações que requerem elevado esforço mecânico e melhores propriedades reológicas, é necessário conduzir ainda a etapa de policondensação no estado sólido, o que aumenta o custo final da resina. O fator limitante desta etapa é o aumento pronunciado da viscosidade do meio, que dificulta a difusão do EG e reduz a taxa efetiva de reação (ROMÃO et al., 2009).

Há um interesse em controlar a quantidade de grupos terminais carboxílicos e manter seus valores em torno de 30 a 40% da concentração molar dos grupos terminais totais, pois os grupos carboxílicos totais presentes nas terminações de cadeia do PET, tendem a catalisar tanto as reações de polimerização, quanto as reações de hidrólise, além de atuarem promovendo a cristalização. O uso de polímero reciclado, que tende a ter maiores concentrações de grupos carboxílicos terminais pode representar uma dificuldade em muitos processos, uma vez que o grupo carboxílico terminal em presença de umidade tende a quebrar a molécula formando ácido tereftálico e oligômeros de baixa massa molar que podem se depositar sob a forma de um pó esbranquiçado nas partes metálicas que o PET fundido tiver contato (JONES, 2002).

Na primeira etapa do processo, alguns catalisadores (neste estágio é quase sempre um composto à base de óxido de antimônio) podem provocar reações de degradação que modificam a cor da resina na segunda etapa do processo e durante o processamento. Portanto, antes de iniciar a segunda etapa, é comum adicionar estabilizadores à base de fósforo para complexar e inativar o catalisador usado na primeira etapa, minimizando dessa forma esses problemas (MACDONALD, 2002; ODIAN, 2014).

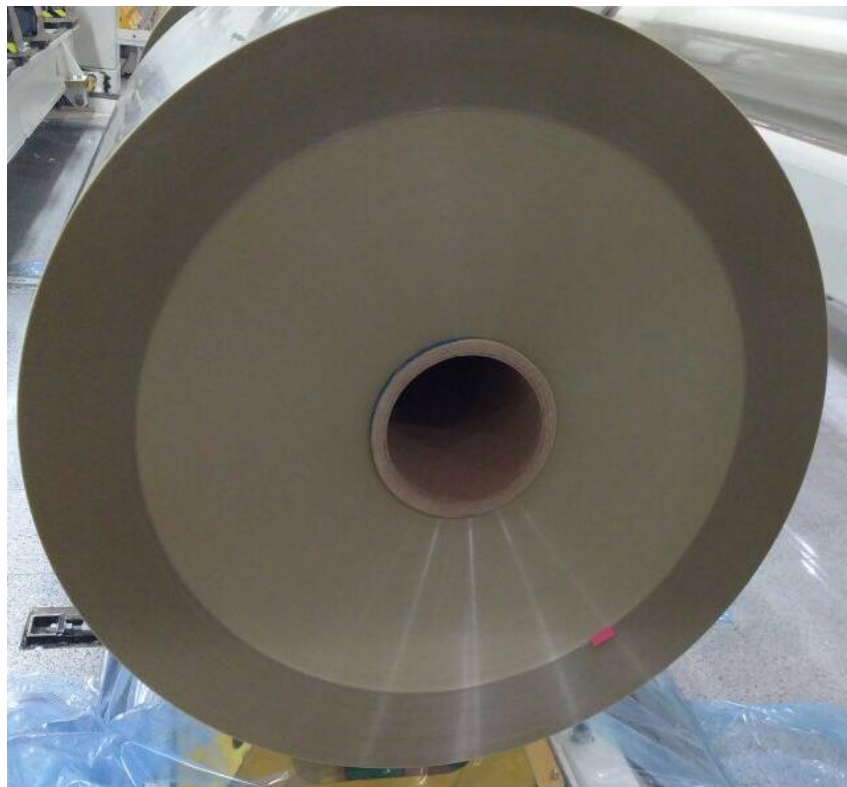
A falta de regularidade na produção dos grãos de PET (Figura 3) provocam mudanças de cor no produto (BOPET), gerando assim problemas comerciais, provocando também uma desvalorização do produto (Figura 4), demonstrando uma perda de “nobreza”.

Figura 3 - Polímero PET produzido produção (a) descontínua de polimerização; (b) contínua de polimerização.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 4 - Bobina de filme de poliéster apresentando diferentes tonalidades de cores.



Fonte: O Autor (2019)

Neste segundo estágio o catalisador utilizado é, em sua maioria, composto à base de óxido de antimônio, por apresentar estabilidade química na presença de estabilizantes à base de fósforo, não induzir o aparecimento de cor no produto (amarelecimento) e apresentar baixo custo. Alternativas possíveis são catalisadores à base de óxido de germânio, que apresentam alto custo e excelente atividade catalítica, e à base de titânio (como tetra butóxido de titânio, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, e complexos de Ti-P), que apresentam excelente atividade catalítica e permitem a redução da quantidade total de catalisador necessária (ODIAN, 2014; ROMÃO et al., 2009).

Um desafio contínuo para a indústria de polímeros é fornecer novos efeitos ou propriedades aprimoradas de uma paleta de materiais que é frequentemente cada vez mais restrita. Por exemplo, em aplicações de alimentos e medicamentos, existe uma gama limitada de materiais aprovados, que podem ser usados em aplicações onde devem ser ingeridos ou em contato com materiais que são ingeridos. (JAMES et al., 2015).

Para muitas outras aplicações, ferramentas sofisticadas e métodos de produção, que foram desenvolvidos e comercializados ao longo de décadas, são proibitivamente caros de se adaptar a polímeros inteiramente novos. Com o aumento do custo das matérias-primas e a crescente preocupação com o impacto ambiental, há um esforço contínuo para fazer mais com menos, e alcançar isso com as instalações de produção existentes. Por essas razões, é geralmente mais atraente modificar um polímero existente do que tentar sintetizar uma classe inteiramente de materiais (JAMES et al., 2015). Esforços estão sendo feitos para melhorar as propriedades do PET, a fim de aumentar suas aplicações em embalagem (NAND et al., 2012).

2.2 PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO

Até o início da década de 1960 a maioria dos polímeros PET a maioria era produzido por um processo de polimerização descontínua, embora a Du Pont já trabalhasse em um processo de polimerização contínua desde o início da década anterior. O processo contínuo foi descrito, em 1965, pela empresa de Engenharia Hans J. Zimmer, naquele momento a fábrica já produzia cerca de 3 toneladas por dia de polímero (SCHEIRS; LONG, 2003).

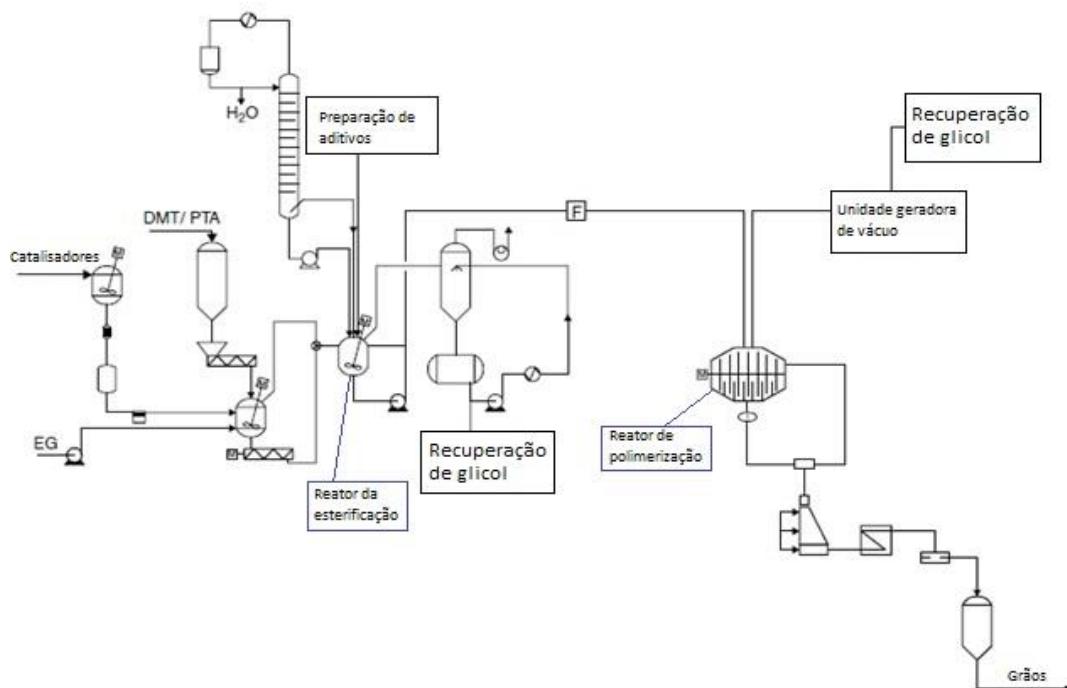
Existem três processos em uso para produção da resina PET: descontínuos em autoclaves, contínuos em estado sólido ou estado fundido (VIEIRA; CASTRO, 2016).

A maioria dos produtores de resina para filme de BOPET é produzido em bateladas nas autoclaves ou continuamente em estado fundido. A polimerização em estado sólido é normalmente utilizada para resinas PET grau garrafa (VIEIRA; CASTRO, 2016). Nesse trabalho serão discutidos os dois primeiros processos, os quais são objetos desse estudo.

2.2.1 Processo descontínuo de polimerização

Devido a diferentes tempos de residência para esterificação e policondensação, o processo descontínuo, ou em batelada, é projetado com dois reatores principais, isto é, um reator para esterificação e um outro para a policondensação (Figura 5) (SCHEIRS; LONG, 2003).

Figura 5 - Fluxo simplificado de uma planta descontínua de PET.



Fonte: Adaptado de (SCHEIRS; LONG, 2003).

Os monômeros PTA e EG são misturados a um reator de esterificação numa unidade de preparação da massa (*melt*) com agitador. A razão molar típica de EG e

PTA tem uma variação normalmente de 1,1 ou 1,3. A temperatura de esterificação e a razão molar dos monômeros são os principais fatores de controle para o grau médio de policondensação do produto de esterificação (pré-polímero), bem como pelo seu teor de grupos terminais carboxílicos e DEG (TERPHANE, 2016).

O subproduto da esterificação é a água, essa é removida através de uma coluna de processo em um modo de operação contínuo. O produto inferior da coluna, sendo em grande quantidade EG retorna para o reator de esterificação. O produto superior consiste, principalmente, de água com vestígios de EG, podendo remover esse resíduo eficientemente por uma unidade de osmose reversa (SCHEIRS; LONG, 2003).

Após a esterificação, o pré-polímero, é enviado a um reator de policondensação onde reagem e formam polímeros com cadeias mais longas, o subproduto dessa reação é o EG. Para direcionar a reação para o lado do produto, o EG é removido por vácuo (cerca de 1mBar). O grau final da policondensação é controlado por ajuste de tempo de reação em um valor fixo para operação em condições padrão ou parando a reação através de uma certa viscosidade de fusão que pode ser relacionada com o torque do agitador (SCHEIRS; LONG, 2003).

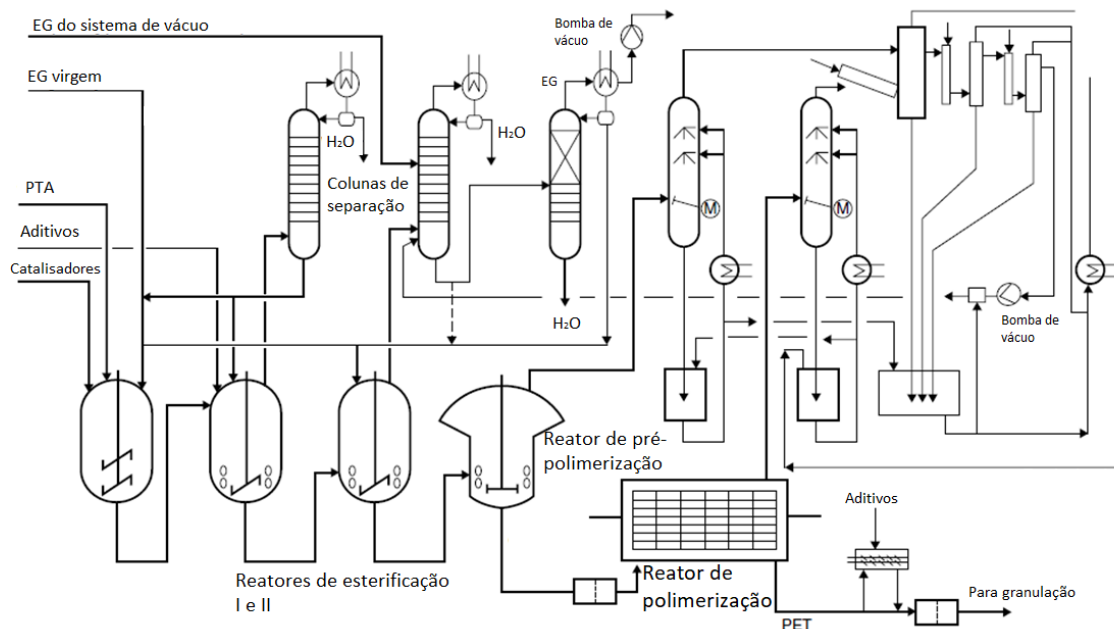
Após a conclusão da policondensação, o reator pode ser descarregado sob vácuo para evitar a degradação glicolítica. Os fios de PET são resfriados por água e na sequência cortados em pequenos grãos (pellets) (TERPHANE, 2016). O processo descontínuo torna-se vantajoso quando se necessita de pequenas produções de diferentes polímeros em pequena escala por sua versatilidade (VIEIRA; CASTRO, 2016).

2.2.2 Processo contínuo de polimerização

O processo de policondensação contínua consiste em quatro unidades de processos principais, isto é, recipiente de preparação da massa, unidade de reação, sistema de vácuo e unidade de destilação. A razão molar EG/PTA é ajustada para 1,05 e 1,15 no recipiente de preparação de massa. Em sua grande maioria, o processo de fusão é realizado de três até seis reatores contínuos em série, embora possa até ser em mais unidades de reação. Normalmente usados um ou dois reatores de

esterificação, mesmo número de reatores de pré-condensação e para reatores de alta viscosidade (conhecido como acabadores) (Figura 6) (SCHEIRS; LONG, 2003).

Figura 6 - Fluxo simplificado de uma planta contínua de PET com quatro reatores em sequência.



Fonte: Adaptado de SCHEIRS; LONG (2003).

Os estabilizadores, aditivos e corantes são principalmente adicionados ao reator de esterificação ou antes do reator de pré-polimerização. O polímero final é descarregado do acabador por bombeamento, resfriado e granulado. Se necessário, adiciona-se aditivos como TiO_2 para aplicações em fibra ou SiO_2 para PET, usando misturadores estáticos localizados entre a bomba de descarga do acabador e o granulador (SCHEIRS; LONG, 2003).

A polimerização contínua é mais econômica quando um único tipo de polímero deve ser produzido. Em ambos os casos o polímero resultante é transformado em grãos e enviado para linhas de produção de filmes (VIEIRA; CASTRO, 2016).

2.3 O FILME DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO)

Os filmes de poliéster são normalmente usados em embalagens laminadas com outros filmes termosseláveis, como é o exemplo do polietileno de baixa densidade (PEBD). Suas propriedades como alta resistência, barreira a gases e promovem

embalagens fortes, de boa resistência ao rasgo, além de serem transparentes e termosseláveis (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Filmes orientados como os de polipropileno biaxialmente orientado (BOPP) e poli (tereftalato) de etileno (BOPET) são materiais importantes para embalagem, indústria elétrica e expositora, que são produzidos por estiramento biaxial a temperaturas próximas da fusão (T_m) ou temperatura de transição vítrea (T_g) (ZHANG et al., 2016).

A demanda tem crescido impulsionada pela substituição de embalagens rígidas como latas, caixas e vidros, por embalagens do tipo *stand-up pouch* (embalagens flexíveis que ficam de pé) e como substituição de outros materiais como folhas de alumínio, Polipropileno biorientado (BOPP), também pelas embalagens de alimentos com porções menores, cada vez mais procuradas pelos consumidores que buscam a facilidade do dia a dia (VIEIRA; CASTRO, 2016).

O filme de poliéster pode ser utilizado sozinho, como uma embalagem para enrolamento (*wrapping*) de alimentos ou outros produtos, ou ainda em estruturas laminadas com outros filmes, formando embalagens conhecidas como *stand-up-pouch*, almofadas (como café e leite em pó), embalagens a vácuo (café a vácuo), sanfonadas, quatro soldas, “*flow packs*” e muitas outras, estando algumas dessas aplicações representadas na Figura 7 (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Figura 7 - Aplicações do filme BOPET.



Fonte: Adaptado de DEL PRETTE (2018)

Pelo aspecto ambiental é de fácil compreensão esse interesse no uso de filmes poliméricos em embalagens plásticas flexíveis para acondicionamento de alimentos, pois, se observa que as embalagens flexíveis apresentam uma menor relação peso embalagem / peso produto acondicionado, o que representa uma maior eficiência no uso de recursos materiais. Estima-se que uma embalagem flexível do tipo *stand-up-pouch* chega a empregar 70 a 90% menos material do que uma embalagem rígida para o mesmo volume (ASSOCIATION, 2016).

A embalagem flexível promove outro diferencial, podendo ser fabricada em local distante do ponto de envase e distribuída em forma compactada em bobinas ou em *pouches* vazios empilhados. Em comparação a um caminhão transportando toneladas de bobinas, para atender uma mesma quantidade de embalagem rígida seriam necessários no mínimo 15 caminhões com a mesma capacidade, carregando praticamente ar (ASSOCIATION, 2016).

O processo de produção do BOPET foi desenvolvido no final da década de 1940 pelo método do *Chill roll casting*. O processo é mais complexo que o de outros polímeros por envolver etapas de secagem, cristalização, extrusão, estiragem uni e biaxial, termofixação e tratamento de superfície, conforme descrito a seguir: (TERPHANE, 2016).

Os grãos do PET, armazenados em silos, passam por uma coluna de secagem que os secam em contracorrente de ar quente e seco, até uma expectativa de 10 mg/L de água no grão, com o intuito de reduzir a degradação hidrolítica no processo de extrusão (TERPHANE, 2016). Durante o processo de secagem que tem um tempo de residência em torno de 4 horas à 150°C, ocorrem simultaneamente a operação de secagem e cristalização (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Após a etapa de secagem, os grãos de PET são alimentados numa extrusora onde são fundidos com temperatura de aproximadamente 280°C, homogeneizados e extrudados. Através de uma fiação plana, o filme viscoso é resfriado rapidamente sobre um rolo refrigerado a uma temperatura de 25°C, logo após a extrusão, evitando uma cristalização, e assim, preservando uma estrutura amorfa após ser solidificado (TERPHANE, 2016).

O filme, ainda amorfo, segue por duas etapas de orientação e tratamento térmico, tendo como objetivo alinhar algumas moléculas na direção da tensão e causar cristalização (induzida pela tensão) para aumentar as propriedades mecânicas e reduzir a fragilidade do filme. As orientações/estiragens são na direção da máquina (*machine direction* ou MD) bem como na direção transversal (*transverse direction* ou TD). Com temperaturas bem controladas, o filme torna-se parcialmente cristalino (25-40% de cristalinidade) no qual a fase cristalina sobrepõe num domínio amorfo. A tensão e temperatura aplicada nessas etapas, distribuem a fase cristalina no domínio amorfo determinando as propriedades do filme (VIEIRA; CASTRO, 2016).

A fim de garantir uma estabilidade térmica do filme, evitando uma contração do filme caso ele seja submetido a temperaturas superiores à de transição vítrea (T_g), se faz necessário um terceiro estágio. Nesta etapa, também conhecida como termofixação, o filme já biorientado é aquecido a uma temperatura superior a 200°C, enquanto é firmemente mantido preso mecanicamente nas bordas evitando a contração, nesse momento ocorre uma combinação de relaxação de cadeias amorfas, fusão parcial e recristalização (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Na etapa final o filme é bobinado, controlando a quantidade de ar entre as camadas através da tensão do filme e da força de apoio exercida por um rolo de

borracha para garantir uma produção com a superfície mais lisa possível, sem variações na superfície das bobinas (TERPHANE, 2016).

Em relação às suas propriedades mecânicas, o filme apresenta alta resistência mecânica, boa flexibilidade, alta resistência à dobra e ao rasgamento inicial em uma ampla faixa de temperaturas, indo de -70°C a $+150^{\circ}\text{C}$ (após indução de rasgo, a resistência ao rasgo cai, comportamento característico para filmes orientados).

As propriedades térmicas do BOPET apresentam uma grande faixa de temperatura de trabalho, o que o permite o uso em aplicações que requeiram desde o congelamento até o uso em fornos convencionais. Em muitas aplicações que necessitam de altas velocidades de fechamento de embalagens, com altas temperaturas, é comum a preferência pelo filme de poliéster para evitar efeitos indesejáveis associados com o excesso de retração encontrado em outros materiais de embalagem, como polipropileno biorientado, ou polietileno. De modo geral, o filme de poli (tereftalado) de etileno biorientado (BOPET) apresenta um excelente balanço de propriedades, conforme resumido no ANEXO A.

A exigência do mercado é de que as embalagens sejam capazes de receber uma impressão de alta definição para auxiliar no processo de marketing do produto embalado. A maioria dos produtos comercializados utilizam unicamente a própria embalagem como recurso de marketing e pelo ponto de vista funcional, ela deve proteger o produto e manter sua integridade durante toda cadeia de produção/distribuição/exposição/consumo (MAESTRINER, 2016).

Sendo o amarelecimento do PET uma questão que impacta na valorização do produto e é provocado durante uma continua degradação torna-se uma questão discutível e requer uma investigação mais aprofundada para se obter maiores informações (YANG et al., 2010).

2.4 COR

Os processos de medição e padronização da cor são indispensáveis para a avaliação da conformidade e da qualidade do filme a ser produzido. Uma escolha adequada das cores pode resultar em elemento de grande atratividade e promoção do produto. Pode também desestimular o consumo quando, pela não uniformidade de

cor nas embalagens posicionadas na prateleira, o cliente infere que a qualidade do conteúdo não atende às expectativas (MINOLTA, 2016).

Por definição, a Colorimetria é a técnica, que busca com o auxílio de modelos matemáticos, descrever, quantificar e simular a percepção da cor pelo homem. A colorimetria quantitativa é uma metodologia objetiva e eficaz para a medição da cor, descrevendo numericamente cada elemento da composição de uma cor por meio de aparelho apropriado (BARROS; DE MUNIZ; DE MATOS, 2014). É a interação da luz com os materiais que, como sensação, é percebida pelo olho e interpretada pelo cérebro (MINOLTA, 2016).

A cor depende da percepção e de uma interpretação subjetiva. Mesmo que as pessoas olhem para um mesmo objeto, elas irão expressar exatamente a mesma cor com palavras diferentes, porque existe uma grande variedade de maneiras de se expressar uma cor, e descrever uma cor em particular é uma tarefa extremamente difícil, devido às aceitações associadas às cores (MINOLTA, 2016).

Em 1905, o artista americano *A.H. Munsell* desenvolveu um método para a expressão de cores no qual utilizou um grande número de pastilhas de papel colorido, classificadas de acordo com a sua tonalidade (*Muensell Hue*), luminosidade (*Munsell Value*) e saturação (*Munsell Chroma*), para a comparação visual com uma amostra de cor. Algum tempo depois, após uma variedade de experimentos, esse sistema foi atualizado para a criação do Sistema de Notação Munsell, o qual é utilizado até os dias de hoje (BARROS; DE MUNIZ; DE MATOS, 2014).

2.4.1 Tonalidade, luminosidade, saturação

A tonalidade é o termo usado para a classificação dos vermelhos, amarelos, azuis. As cores podem ser classificadas em claras e escuras quando compara-se sua luminosidade. A saturação é a coordenada que mede a intensidade ou opacidade da cor (MINOLTA, 2016).

Outros métodos para a expressão numérica das cores foram desenvolvidos por uma organização internacional dedicada à luz e a cor, a *Commission Internationale de L'Eclairage*, CIELAB 1976, é o método que define a sensação de cor e é baseado

em três elementos: clareza ou luminosidade; tonalidade ou matriz; e a saturação ou cromaticidade (TELES; FLORIAN, 2014).

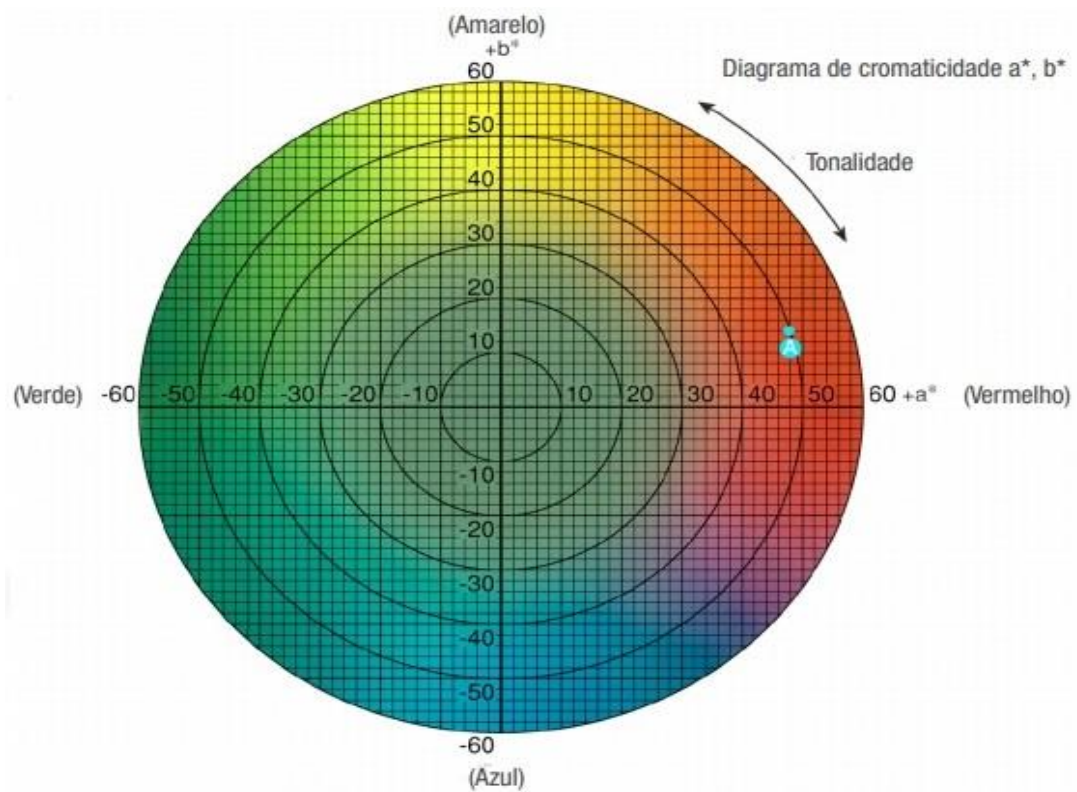
2.4.2 Espaço L^* , a^* , b^*

O espaço de cores $L^*a^*b^*$ (também conhecido como CIELAB) é atualmente um dos mais populares para a medição de cores e é amplamente utilizado em praticamente todos os campos de aplicação, inclusive para o PET. Este é um dos espaços uniformes de cor definido pela CIE em 1976 com o objetivo de reduzir os problemas do espaço de cor original Yxy no qual as distâncias do diagrama de cromaticidade, não representavam as diferenças visuais das cores (MINOLTA, 2016).

A luminosidade (variável L^*) é definida pela escala cinza, entre o branco e o preto, assume valor 0 para o preto absoluto, e 100 para o branco total. A tonalidade é expressa pelas cores primárias nas coordenadas do eixo horizontal vermelho-verde ($+a^*$, $-a^*$) e coordenada do eixo vertical amarelo-azul ($+b^*$, $-b^*$) que variam de 0 a 60. A saturação ou cromaticidade (C) é o desvio a partir do ponto correspondente ao cinza no eixo L^* (luminosidade). O ângulo de tinta (h^*) é o ângulo do círculo derivado dos valores de a^* e b^* . O centro é acromático (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001; GONÇALEZ et al., 2001; MORI et al., 2005).

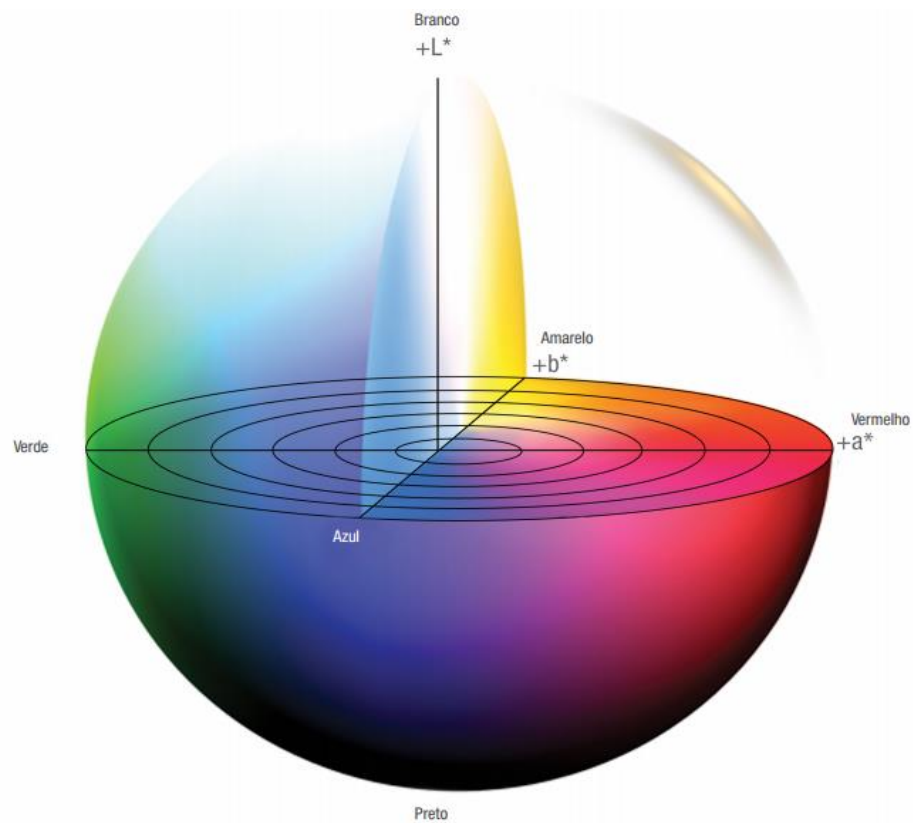
Com o aumento dos valores de a^* e b^* , o ponto se distancia do centro e a saturação da cor aumenta. A Figura 8 apresenta um corte horizontal de um sólido em um valor constante de L^* no espaço da representação de cores $L^* a^* b^*$ (Figura 9) (MINOLTA, 2016).

Figura 8 - Diagrama de Cromaticidade a^* , b^* .



Fonte: (MINOLTA, 2016).

Figura 9 - Representação de um sólido de cores no espaço de Cor $L^*a^*b^*$.



Fonte: (MINOLTA, 2016).

Berg et al. (2016) estudaram com auxílio do espaço CIELAB o acinzamento e o amarelecimento do PET pós-consumo durante o reprocessamento de polimerização em estado sólido, com auxílio também de análises físicas e químicas. Nesse estudo chegou-se à conclusão que o acinzamento (redução da coordenada L^*) acontece devido a redução dos íons de antimônio para o antimônio elementar, contaminantes também podem contribuir para o envelhecimento dos materiais. O amarelecimento (aumento da coordenada b^*) foi associado a termo oxidação do PET podendo ser reduzida por extrusão a vácuo ou em atmosfera inertizada com nitrogênio, sendo intensificada quando há uma presença de poliamida utilizada, particularmente, em garrafas PET.

Rieckmann et al. (2013) também estudaram a alteração de cor do PET em processamento de polimerização em estado sólido por análise da CIELAB utilizando uma abordagem de planejamento de experimentos 2^2 com um ponto central. As experiências com diferentes condições mostraram um forte impacto do DEG na mudança de cor. Foi possível prever tendências de mudanças de cor dentro do espaço estudado.

Evangelista (2010) estudou detalhadamente o comportamento dinâmico e apresentou modelos para prever as cores do PET durante a polimerização em estado sólido. Foi principalmente mostrado que as cores do polímero variam significativamente mesmo quando corantes não estão presentes em quantidades relevantes durante a polimerização em estado sólido e que a principal fonte dessa variação é a cristalinidade. As variações de cristalinidade nessa planta foram ocasionadas principalmente pelo aumento da temperatura do processo ao longo da polimerização em estado sólido, de modo que as cores são indiretamente correlacionadas com a variação de temperatura. As cores b^* e a variam de forma não-linear com o aumento da cristalinidade do polímero, em contraste com a cor L^* . Desde que, as concentrações de corantes são constantes dentro das condições experimentais usadas acima para a regressão dos modelos, isso permite concluir que a ocorrência de reações de degradação durante a polimerização em estado sólido poderia ser precisamente alarmada quando os pontos de operação não pudessem ser explicados pelos modelos propostos.

2.5 AMARELECIMENTO

O amarelecimento é um dos mais críticos problemas ocorridos no processo de fusão do poli (tereftalado) de etileno. No entanto, sabe-se que a degradação termo-oxidativa é a principal responsável pelo amarelecimento do PET (CIOLACU; ROY CHOUDHURY; DUTTA, 2006).

A degradação pode ser definida como uma série de reações químicas envolvendo também ruptura das ligações da cadeia principal da macromolécula. Outra definição, mais abrangente, é qualquer mudança indesejável nas propriedades de um sistema polimérico (RABELLO, 2000).

Conforme o mesmo autor a degradação termo-oxidativa de materiais poliméricos tem como consequências gerais: alteração de propriedades reológicas, mudanças nas propriedades mecânicas, desenvolvimento de odor e alterações em aspectos na superfície como amarelecimento, fissuramento, perda de brilho e perda de transparência (RABELLO, 2000).

Muitos estudos foram realizados sobre os efeitos da degradação térmica do PET, e muitos mecanismos também foram propostos para tentar explicar tipos diferentes de degradação, entretanto, pouquíssimos foram os pesquisadores que estudaram e discutiram diretamente o problema de amarelecimento do PET (ALLEN; WILES, 1995; BOTELHO et al., 2001; FECHINEA; RABELLO; SOUTO-MAIORA, 2002; FOTI; GIUFFREDA; MARAVIGAN, 1984; LUDERWALD; URRUTIA, 1976; MCNEIL; BAUNEKHEL, 1991; MONTAUDO et al., 1993; PACIFICI; STRALEY, 1969). Esses sugeriram que o processo de cor do PET é devido a formação de um sistema aromático unido à formação de outros novos grupos cromóforos durante a degradação térmica e termo-oxidativa (ALLEN et al., 1998; CIOLACU; ROY CHOUDHURY; DUTTA, 2006; EDGE et al., 1996; HOLLAND; HAY, 2002; MACDONALD, 2002).

Acredita-se que a formação dos compostos que conferem a cor se inicia com a hidroxilação do anel de tereftalato, e a formação de sistemas cromóforos conjugados complete a formação de cor (XU et al., 2009).

O índice de amarelecimento (YI) é frequentemente usado para medir o desenvolvimento de cores em polímeros e é obtido a partir dos valores das

coordenadas L^* , a^* e b^* (DEL TESO SÁNCHEZ et al., 2016). O YI é definido conforme Equação 3 (FAIRCHILD, 2013):

$$YI = 100x \left(\frac{0,72a^* + 1,79b^*}{L^*} \right) \quad (3)$$

O dietileno glicol (DEG), subproduto da fabricação do PET (dependendo das condições de polimerização sua concentração final fica de 1% a 4% molar), é conhecido por ser local reativo ao longo da cadeia do PET, levando a degradação térmica e termo-oxidativa. Estudos apontam que a degradação termo-oxidativa ocorre preferencialmente na ligação éter de DEG, levando a uma possível formação de cor no PET (RABELLO, 2000).

Devido à complexidade do processo, faz-se necessário um estudo aprofundado para definição das variáveis que tem maior influência nesse estudo.

2.6 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

A era da tecnologia cada vez mais presente no dia-a-dia, tornou, a Estatística, mais acessível aos pesquisadores dos mais diversos campos de atuação. Na última década equipamentos e *softwares* passaram a permitir o manuseio de uma enorme quantidade de dados, dinamizando o emprego de métodos estatísticos (IGNÁCIO, 2010).

Em uma sessão de *brainstorming*, os participantes são incentivados a expressar todas as ideias que puderem pensar. Nesse sentido, quando um grupo de pessoas compartilha ideias, há uma tendência generalizada de avaliá-las instantaneamente, o que inibe os membros do grupo provocando reação desfavorável naqueles geradores de ideias. Para superar esse problema, em 1957, Osborn desenvolveu quatro regras para o *brainstorming* com o intuito de melhorar a produtividade ou a criatividade do grupo (DUGOSH et al., 2000; HESLIN, 2009), as quais são: A crítica está descartada; Não se deve temer a expor nenhuma ideia, quando mais criativa, melhor; A quantidade é mais importante que a qualidade; A melhoria e a combinação de ideias são procuradas;

A filosofia geral por trás destas regras é que a geração de muitas ideias irá estimular outras com alta qualidade também, causando uma reação em cadeia

(DUGOSH et al., 2000). Após a seleção das variáveis pelo *brainstorming*, faz-se necessário a análise das mesmas.

O planejamento experimental (*Design of Experiments* -DOE) baseia-se em princípios estatísticos, com a intenção de extrair do processo estudado o máximo de informação útil realizando um menor número de experimentos possíveis (MICÓ-VICENT et al., 2017). Experimentos projetados e/ou planejados são testes ou uma série deles dos quais são provocadas mudanças pré-definidas ou estímulos em variáveis de entrada (*inputs*) do processo ou sistema em busca de observar/identificar os seus efeitos nas variáveis de saída (*outputs*) (GALDÁMEZ, 2002).

Um dos problemas mais comuns é determinar a influência de cada variável (uma ou mais) sobre uma variável de interesse, bem como avaliar a existência de possíveis interações entre as variáveis (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010). Nesses casos, uma técnica comumente usada é o planejamento fatorial 2^K , com k igual ao número de variáveis de interesse.

Em processos industriais vários fatores e níveis de regulagens podem influenciar nas características do processo ou na qualidade dos produtos, sendo esse o problema mais comum encontrado nas empresas ao realizarem experimentos. Torna-se então necessário estudar simultaneamente o efeito desses fatores em diferentes níveis de regulagens. À medida que se aumenta a quantidade de fatores, entretanto, há necessidade de aumentar significativamente o número de experimentos/testes, tornando na maioria das vezes inviáveis para empresas devido ao aumento de tempo e/ou custos da execução (GALDÁMEZ, 2002). Pode-se recorrer, então a planejamentos fatoriais fracionários (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

Quando o objetivo é otimizar um processo, pode-se recorrer a metodologia de superfícies de resposta, que é uma técnica baseada em modelagem e deslocamentos na direção de máximo (ou de mínimo). Ao chegar na região próxima ao ponto ótimo, procura-se ajustar um modelo quadrático, através de dados obtidos em planejamentos apropriados, como planejamento composto central. (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

A análise dos resultados de experimentos criteriosamente planejados permite também a aquisição de conhecimento significativo do processo. Isso é especialmente verdadeiro para processos multivariados complexos, como polimerização de etileno. Além disso, para um processo multivariado compreendendo um número de variáveis potencialmente influentes, determinar as mais relevantes não é óbvio, pois as variáveis do processo podem apresentar interações significativas, que devem ser consideradas quando se toma decisões sobre o procedimento de seleção de variáveis. Portanto, o uso de ferramentas de DOE aumentou em popularidade porque avalia todas as variáveis do processo ao mesmo tempo, determinando quais fatores realmente exercem um efeito significativo sobre a resposta final e permitindo chegar ao ponto ótimo de forma mais confiável e econômica (PONTES et al., 2011).

Vários trabalhos relatam a aplicação de técnicas de DOE à produção de polímeros, entretanto, a grande maioria realiza experimentos apenas em escala laboratorial.

Scott, Pendlidis e Rempel (1993 e 1994) aplicaram o DOE para investigar uma copolimerização em emulsão de semi-lote de acetato de etileno-vinila para otimização adicional das condições do processo. Skourlis et al. (1997) realizaram um planejamento fatorial completo 2^5 para investigar a injeção e as condições de moldagem de resinas estirênicas avançadas antes de um estudo de otimização. Madalena, Forte e Oliveira (2003) investigaram a copolimerização de etileno / 1-buteno catalisada por um catalisador híbrido Ziegler-Natta / metaloceno através de um planejamento fatorial 2^3 completos.

Já Silves et al. (2006) aplicaram o DOE para investigar a polimerização em batelada de metacrilato de metila em um reator fotoquímico tubular, e uma análise de superfície de resposta permitiu a otimização da resposta variáveis (por exemplo, polidispersidade e conversão). Calumby et al. (2007) implementaram um planejamento fatorial completo 2^4 para investigar o efeito de diferentes variáveis de processamento nas propriedades mecânicas e físicas do polietileno de ultra-alto peso molecular moldado por compressão (UHMWPE). Kauffmann e Eyerer (2007) usaram DOE para o ajuste e otimização de parâmetros de um processo de moldagem por espuma de partículas de polipropileno.

Pontes et al. (2011) utilizaram a técnica de planejamento experimental em um modelo de processo de polimerização de etileno para mapear a região mais viável como informação preliminar para a otimização do processo. Através do uso desta ferramenta estatística, juntamente com um modelo determinístico detalhado validado com dados industriais, tornou-se possível identificar as variáveis mais relevantes a serem consideradas como graus de liberdade para a otimização e também adquirir conhecimento significativo do processo, o que é valioso não apenas para futura otimização explícita, mas também para prática operacional atual. Para realizar uma investigação mais profunda do processo, planejamentos fatoriais completos foram implementados. Eles forneceram conhecimento de processo valioso porque os efeitos de interação, incluindo interações altamente não-lineares entre as variáveis, foram tratadas metodicamente e foram facilmente identificadas. Os resultados mostraram que a abordagem apresentada via planejamento experimental foi capaz não de apenas reduzir o número de variáveis de decisão de um futuro problema de otimização, mas também mapear a região mais viável como informação preliminar para otimização do processo, fornecendo esclarecimentos e uma compreensão valiosa do processo (PONTES et al., 2011).

Mohammed, Yusoh e Shariffuddin (2016) estudaram os parâmetros do processo de síntese de poli (Nvinylcaprolactama) (PNVCL), um polímero termo resistente. A metodologia da superfície de resposta (RSM) foi empregada na identificação dos fatores que mais afetam a produção (%) de conversão da produção de PNVCL. Quatro variáveis de processo independentes, incluindo concentração de monômero, concentração de iniciadores, temperatura de polimerização e tempo foram estudadas. Vários fatores de combinação de polimerização foram discutidos usando a abordagem Box-Behnken. O estudo estabeleceu eficientemente as melhores condições de processo.

Icart et al. (2018) analisaram a funcionalização química do poli (ácido láctico) (PLA) utilizando aldeído salicílico (SAI) e ácido salicílico (SAC) como co-iniciadores da polimerização. Para isso foram realizados dois planejamentos fatoriais 2^2 para avaliar os efeitos das razões molares lactato/catalisadores e co-iniciador/catalisador no conteúdo de aldeído ou grupos terminais de ácido carboxílico, propriedades térmicas e peso molecular (Mw) de PLA. Todos os ensaios foram realizados em duplicata e os pontos centrais em triplicata. O teor de grupos terminais funcionais no polímero foi

drasticamente influenciado por estas proporções, que aumentaram o teor de aldeído e ácido carboxílico nos polímeros quando estes foram aumentados. Descobriu-se que a influência dos co-iniciadores/razões de catalisador na temperatura de degradação (T_d) dos polímeros tiveram comportamento diferente. Os grupos terminais de ácido carboxílico influenciaram muito mais a diminuição de T_d do que a funcionalidade do aldeído. Tanto o aldeído salicílico como o ácido salicílico foram bastante úteis para a síntese de PLA contendo grupos terminais aldeído e ácido carboxílico. Esses PLA funcionalizados podem ser potencialmente úteis para a síntese e projeto de alguns biomateriais ativos diferentes para aplicações médicas.

Pakalapati, Kumar e Khalid (2019) estudaram a otimização de parâmetros de processo para a síntese de um polímero biodegradável – policaprolactona. Temperatura, tempo, velocidade de mistura e volume de solvente foram os parâmetros considerados para otimização e o rendimento de polímero foi escolhido como resposta. Os resultados obtidos do RSM mostraram uma boa concordância com desvio percentual de 3,4% entre os valores previstos e os valores reais. Ambas as técnicas foram bem-sucedidas em prever o rendimento do biopolímero. Entretanto, o coeficiente de determinação (R^2) e o valor do desvio médio absoluto (AAD) para RSM obtidos mostraram que essa técnica é superior a RNA, neste estudo.

Choi et al. (2019) estudaram a otimização das condições de polimerização em um processo de moldagem por transferência de resina termoplástica (T-RTM) para as propriedades mecânicas de compostos de Nylon 6 (PA6), que é um termoplástico produzido à partir da extrusão da poliamida 6, reforçados com fibra de carbono (CFPA6) usando RSM. Para isso, o processo T-RTM foi estabelecido pela primeira vez com fibra de carbono e caprolactama (monômero PA6) como materiais básicos. Em seguida, a velocidade de injeção, taxa de C20 (ativador) e taxa de C10 (catalisador) foram selecionadas como variáveis de projeto que afetam as propriedades mecânicas dos compósitos CFPA6. As condições experimentais para as três variáveis de projeto foram estabelecidas usando o planejamento composto central (CCD). A significância dos efeitos foi verificada por análise de variância (ANOVA) e análise de sensibilidade. Finalmente, um problema de otimização foi resolvido com uma função objetivo de resistência à tração e uma restrição da taxa de conversão do polímero para identificar as condições ótimas de reação de polimerização CFPA6.

A degradação termo-oxidativa pode ser afetada por diversos fatores, tais como: temperatura de reação, diferentes catalisadores e inibidores metálicos residuais no PET podem causar diferentes graus de amarelecimento. É importante e imprescindível entender como esses diferentes fatores contribuem para a mudança de cor para inibir a influência adversa sobre as propriedades do PET e facilitar a evolução do design do produto (YANG et al., 2010).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os experimentos realizados durante o desenvolvimento deste trabalho.

3.1 MATÉRIA-PRIMA

Foram utilizados grãos (pellets) de PET produzidos na planta descontínua de polimerização da empresa Terphane LTDA (Figura 10), localizada no Cabo de Santo Agostinho/PE. Amostras de PET de outros fornecedores foram utilizadas para análises comparativas. A matéria-prima, previamente selecionada, foi mapeada e caracterizada por análises realizadas nos laboratórios da própria Terphane e da empresa M&G (também situada no Cabo de Santo Agostinho/PE).

Figura 10 - Planta de produção descontínua de polimerização/Terphane.



Fonte: O Autor (2019).

3.2 MEDIÇÃO DE COR

As amostras dos polímeros foram dispostas no suporte de materiais granulados (Figura 11) e com auxílio de um Colorímetro CR-410 da Konica Minolta

(Figura 12) os dados foram coletados conforme o espaço L^* , a^* , b^* . Foram realizadas análises em triplicata de cada amostra.

Figura 11 - Suporte de materiais granulados.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 12 - Colorímetro CR-410.



Fonte: O Autor (2019).

3.3 SELEÇÃO DAS VARIÁVEIS PARA ESTUDO

Foram utilizados todos os recursos disponíveis (máquinas, equipamentos, pessoas, matéria-prima) da produção descontínua de polimerização da empresa em estudo.

Foram levantados dados históricos e realizado *brainstorming* com o time que atua diretamente no processo para definição das variáveis, e um planejamento experimental adequado para avaliar qual(is) variável(is) teriam maior influência no amarelecimento do PET em produção pela degradação térmica.

Para o *brainstorming* fora selecionado com base na natureza do problema, técnicos, operadores e engenheiros com conhecimento no processo, um total de 8

peessoas; Definido claramente o problema a ser analisado e apresentado o histórico do processo; Coletadas ideias até que nenhum participante tivesse algo a mais para se acrescentar, ideias semelhantes foram agrupadas e as impossíveis descartadas; Seleccionadas as ideias com base em critérios para atender aos objetivos do trabalho.

As estimativas dos efeitos foram calculadas com o auxílio do programa *Statistica 10*.

3.4 ANÁLISES DO PET

As análises foram realizadas no laboratório de análises da qualidade da empresa, com exceção das determinações do índice de viscosidade e grupos carboxílicos terminais, que foram realizados pelo Laboratório Químico da indústria M&G. Todas as análises seguiram os procedimentos operacionais padronizados internos das empresas. Esses procedimentos estão descritos resumidamente nos itens seguintes:

3.4.1 Determinação da resistividade

Foi preenchido um béquer, ou um vidro de relógio, com a amostra e levada a uma estufa a 150°C por no mínimo 20 h e no máximo 48 h. Posteriormente a amostra foi removida e levada ao dessecador para esfriar. A célula (Figura 13) previamente limpa com tri etilenoglicol foi enxaguada com água corrente, para garantir que estivesse completamente seca, é deixada numa estufa a 100°C por 30min. Certificou-se de que o multímetro e a fonte de voltagem estavam corretamente configurados. Assim que a temperatura do forno estabilizou em 275°C, colocou-se, aproximadamente 70 g do polímero sobre o eletrodo inferior cobrindo toda a superfície. Foi então aberto o gás nitrogênio e esperado que massa na célula atingisse completamente o estado fundido. Posteriormente, foram colocados o eletrodo superior e a célula fechada. Aguardou-se novamente a temperatura estabilizar em 275°C e então foi efetuada a leitura da amperagem.

Conhecendo-se a tensão V e a corrente i (leitura), pode-se obter a resistência R que o polímero fundido impõe a passagem da corrente, através da Equação 4:

$$V(V) = R(\Omega)xi(A) \quad (4)$$

sendo: V = Tensão

R = Resistência

i = Corrente

Conhecendo a resistência, pode-se obter a resistividade ρ do polímero fundido pela equação a seguir:

$$\rho (\Omega m) = \frac{\pi D^2}{4Li} \times V \quad (5)$$

sendo: ρ = Resistividade

$\pi = 3,1415...$

D = Diâmetro do eletrodo ($7,5 \times 10^{-2}m$)

L = é a distância entre os eletrodos ($1,55 \times 10^{-2}m$)

V = Tensão aplicada (15V)

i = intensidade de corrente elétrica medida no multímetro(mA)

Por meios matemáticos, levando em consideração as dimensões dos eletrodos e a tensão aplicada (Equação 6), se estabelece a correlação da resistividade com a amperagem medida.

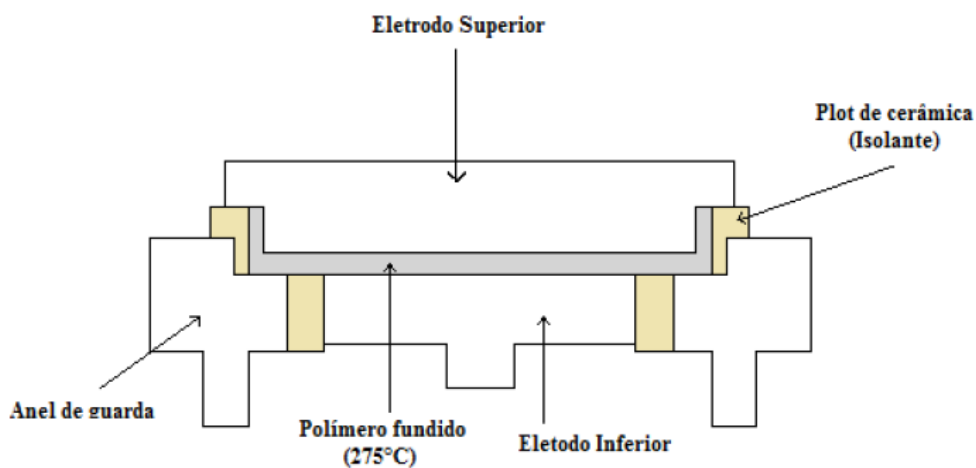
$$Resistividade (\Omega m) = \frac{42,7535}{i(mA)} \quad (6)$$

Figura 13 - Célula para medição de resistividade vista por vários ângulos.



Fonte: O Autor (2019).

Figura 14 – Elementos da célula metálica.



Fonte: O Autor (2019).

A Figura 14 representa o desenho esquemático da célula metálica utilizada para a análise de resistividade.

3.4.2 Calorímetro diferencial exploratório

A amostra foi cortada e pesada, em seguida foi colocada em um cadinho e selada. O cadinho junto com a amostra foi disposto no equipamento NETZSCH

DSC214 Polyma. Procedeu-se com a análise de DSC com auxílio do programa *Proteus Analysis*, com uma taxa de $10^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$ e aqueceu-se até uma temperatura de 300°C , em seguida a amostra foi resfriada até a temperatura de 30°C com uma taxa de $500^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$. Com auxílio do programa é realizada a coleta dos valores de temperatura de transição vítrea (T_g), de fusão (T_m) e de cristalização (T_c).

3.4.3 Determinação do índice de viscosidade

0,5 g de PET foram dissolvidas aos poucos em 50 mL de ortoclorofenol. Em seguida, esta solução foi aquecida na faixa de temperatura de 80 a 90°C em banho-maria, sob agitação por uma hora. Após o resfriamento, a solução foi filtrada e analisada em um viscosímetro D20KPLauda da marca VA1 Lauda.

3.4.4 Determinação dos grupos carboxílicos terminais

Foram pesados 2 g de grãos PET e dissolvidos em 80 mL de orto-cresol destilado. Esta solução foi solubilizada em banho-maria. Após o resfriamento a solução foi titulada com hidróxido de sódio 0,05 N em etileno glicol. A titulação foi realizada no titulador 794 Basic Titrino da marca Metrohm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo é abordado os resultados do estudo proposto através de um planejamento experimental.

4.1 IDENTIFICAÇÃO DAS VARIÁVEIS

Após estudo da literatura e análise do problema, chegou-se à conclusão que os melhores parâmetros a se trabalhar para reduzir o amarelecimento eram aqueles envolvidos com a velocidade de reação e temperaturas de processo, uma vez que ambos podem ter uma influência direta na redução da degradação térmica. Dessa forma foi realizado um *brainstorming* com técnicos envolvidos no processo (operadores, engenheiros e gerentes) chegando-se à escolha de 4 variáveis para um estudo inicial: temperatura de *downtherm*, temperatura de corte, quantidade de trióxido de antimônio e quantidade de acetato de cobalto.

A temperatura de *downtherm* é a nomenclatura utilizada para a temperatura do fluido térmico que circula o reator de polimerização aquecendo-o no início da reação. Ou seja, é a temperatura que dará o calor suficiente para dar início à reação de polimerização.

Chama-se temperatura de corte o ponto que a massa atinge essa temperatura através do fornecimento de calor por uma fonte externa (nesse caso o fluido térmico). Depois desse momento a reação continua apenas pela força de cisalhamento fornecida pelo agitador e o calor gerado pela própria reação.

Trióxido de antimônio é o composto de fórmula química Sb_2O_3 , também conhecido como óxido de antimônio (III). Em um processo de fabricação de PET partindo de PTA e EG sabe-se que ele exerce um poder catalítico na polimerização, bem como na esterificação (YAMADA, 1989).

O acetato de cobalto ($(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{Co}$) ou também chamado de acetato de cobalto (II) é utilizado como catalisador de reação de polimerização (MASON; CHARLOTTE, 1992), embora que no processo estudado, utiliza-se esse catalisador apenas em produções de copolímeros.

4.2 PLANEJAMENTO FATORIAL

Para a avaliação dos efeitos dos fatores selecionados, foi elaborado um planejamento experimental completo 2^4 , com 3 pontos centrais e em duplicata. Para não ter perturbações de outras variáveis, os seguintes cuidados foram tomados:

- Todos os ensaios foram realizados em um único conjunto de reatores;
- Em todas as operações foram utilizados apenas etileno glicol virgem;
- Houve um intervalo de duas operações para cada operação ensaio, dessa forma, garantindo as mesmas condições para os ensaios.

Os fatores avaliados e seus respectivos níveis são mostrados na Tabela 2:

Tabela 2- Níveis dos fatores avaliados no planejamento fatorial 2^4

Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Acetato de Cobalto (g)	0	395	790
Trióxido de Antimônio (g)	467	595	723
Temperatura de corte (°C)	280	284	287
Temperatura de <i>downtherm</i> (°C)	275	288	300

Fonte: O Autor (2019).

Os valores das variáveis selecionados foram definidas via metodologia do *brainstorming*.

A Tabela do planejamento de experimentos, com ensaios realizados de forma aleatória, está expressa no APÊNDICE A.

Todos os resultados/análises dos ensaios obtidos estão expressos no APÊNDICE B, sendo, o termo denominado de “padrão” refere-se aos dados do polímero produzidos nas condições atuais e o “objetivo” são os parâmetros que se deseja atingir seja para cor, seja para o tempo de polimerização.

Ao iniciar os ensaios obteve-se duas condições em que não fora possível ocorrer a reação de polimerização e a operação teve que ser suspensa. Foram as condições em que havia o conjunto das seguintes variáveis no nível menos (-):

acetado de cobalto, o trióxido de antimônio e a temperatura de *downtherm* (experimentos 1 e 5).

Observado também que todos os ensaios restantes que foram realizados com a temperatura de *downtherm* no nível inferior apresentaram respostas desfavoráveis principalmente em relação ao aumento do tempo da reação. Como o planejamento inicial 2⁴ não poderia ser completado, foi feita a análise dos efeitos a partir de um planejamento 2³, mantendo-se a temperatura de *downtherm* no nível (+) para todos os ensaios. O novo planejamento está mostrado na Tabela 3. Ressalta-se apenas que o chamado ponto central nesse caso, não está na condição de 300°C e sim de 288°C. Como os dados do ponto central só foram utilizados para estimar o erro puro através das repetições, isso não se constitui um problema.

Tabela 3- Níveis dos fatores avaliados no planejamento de experimentos 2³, mantendo-se a temperatura de *downtherm* em 300°C (nível +)

Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
(1) Acetato de Cobalto (g)	0	395	790
(2) Trióxido de Antimônio (g)	467	595	723
(3) Temperatura de corte (°C)	280	284	287

Fonte: O autor (2019)

A matriz de planejamento de experimentos e as suas respostas estão expressa na Tabela 4.

Tabela 4- Planejamento experimental completo 2³.

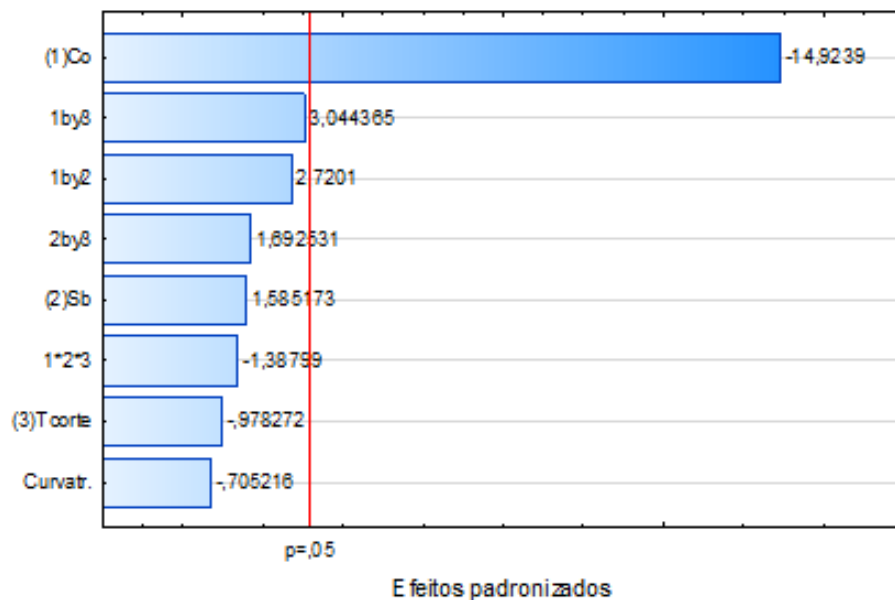
Ensaio	Acetato de cobalto	Sb ₂ O ₃	Temp. de corte (°C)	Temp. de <i>downterm</i> (°C)	Cor			Tempo de reação Polimerização (min)	YI	Resistividade Ωm
					L*	a*	b*			
14	1	-1	1	1	62,47	6,85	-9,93	170	-20,56	0,40
12	1	1	-1	1	65,63	5,23	-7,77	146	-15,45	0,76
10	1	-1	-1	1	63,60	7,28	-11,66	177	-24,58	0,73
11	-1	1	-1	1	74,02	-2,04	7,51	247	16,18	1,83
16	1	1	1	1	64,37	4,80	-5,54	147	-10,04	0,93
13	-1	-1	1	1	75,69	-1,23	4,55	233	9,59	2,56
15	-1	1	1	1	73,06	-2,57	6,76	246	14,03	3,26
18	0	0	0	0	70,09	2,22	-3,16	180	-5,79	0,75
19	0	0	0	0	71,75	0,96	-1,12	250	-1,83	2,03
20	0	0	0	0	69,7	1,38	0,25	252	2,07	1,45
9	-1	-1	-1	1	73,72	-1,53	11,24	293	25,80	1,15
Padrão					71,65	-1,96	9,22	210	21,06	1,55
Objetivo					77,63	0,51	-1,52		-3,03	≥0,9

Fonte: O Autor (2019).

Embora todas as análises de caracterização tenham sido feitas (APÊNDICE B), se discute em detalhes apenas a resistividade, cor e tempo de reação de polimerização. As demais análises, embora muito importantes para o processo fabril e por isso analisadas, apresentaram um nível de independência dos fatores aqui estudados e apresentaram todos os resultados dentro dos padrões esperados para cada condição.

As Figuras 15, 16 e 17 apresentam os gráficos de Pareto para os efeitos estimados considerando cada resposta. Os APÊNDICES C, D e E apresentam os efeitos calculados, bem como seus erros padrão.

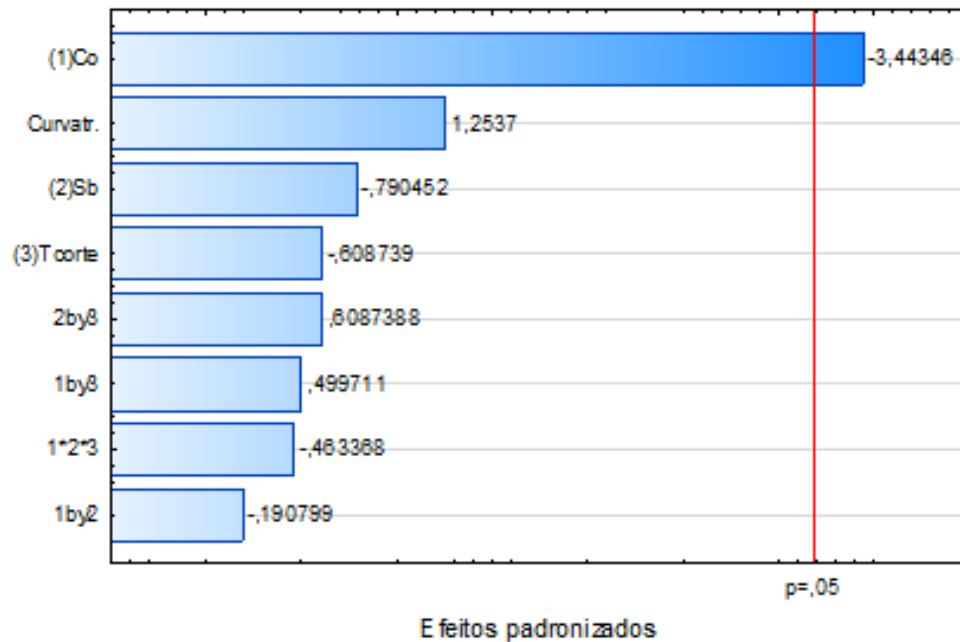
Figura 15 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta Y1 no planejamento 2^3 .



Fonte: O Autor (2019).

Conforme pode ser observado na Figura 15 e APÊNDICE C, o efeito principal do variável acetato de cobalto foi o único significativo, no nível de confiança de 95%, em relação ao Índice de amarelecimento. A variável índice de amarelecimento reduz em 34,05 quando o acetato de cobalto passa do nível menos para o nível mais.

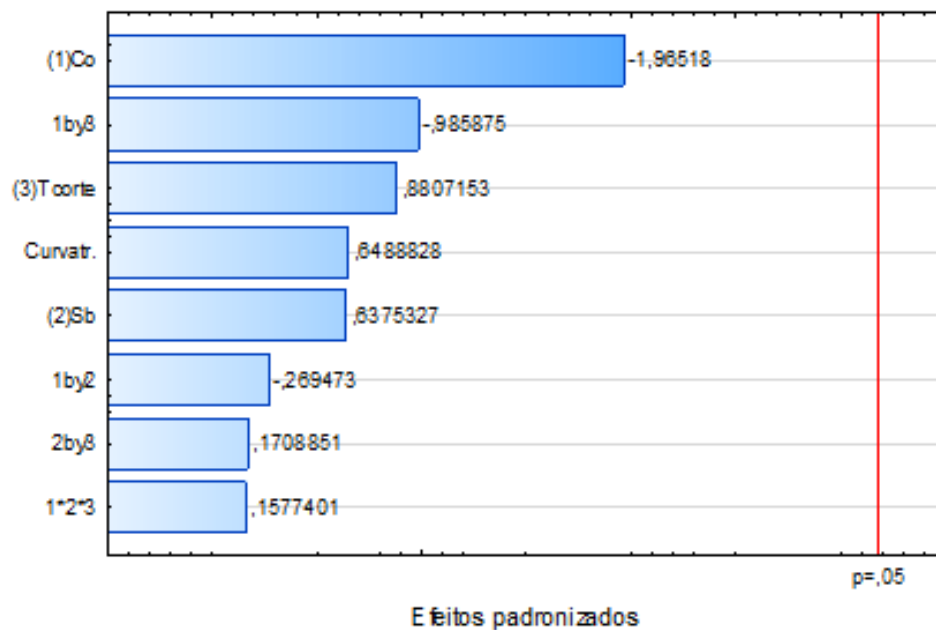
Figura 16 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta tempo de polimerização no planejamento 2^3 .



Fonte: O Autor (2019).

Pela Figura 16, observa-se que para a resposta tempo de polimerização, também só foi estatisticamente significativo o feito principal da variável acetato de cobalto. O tempo de reação de polimerização reduz em 94,75 min quando o acetato de cobalto passa do nível menos para o nível mais.

Figura 17 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta resistividade no planejamento 2^3 .



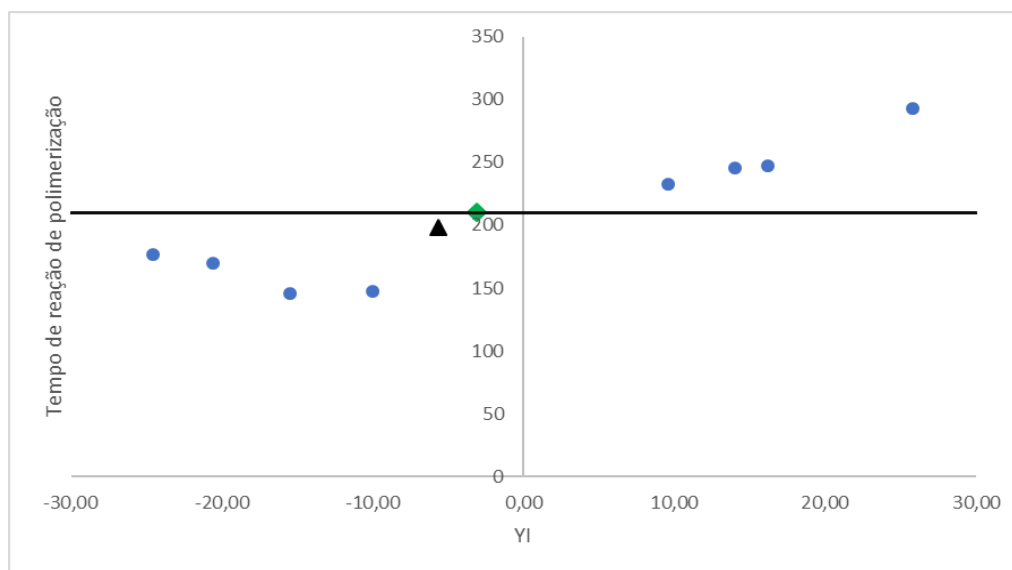
Fonte: O Autor (2019).

Conforme pode-se observar na Figura 17, não há nenhum efeito significativo dentre as variáveis independentes que tenha influência na resistividade.

O acetato de cobalto acelera grandemente a interligação das moléculas de ésteres da reação de polimerização até uma viscosidade intrínseca de 0,7-0,75. Na produção de polímeros de viscosidade intrínseca acima de 0,75, a combinação de acetato de cobalto com um composto do grupo contendo *litharge* (PbO) e com trióxido de antimônio é preferida para reação rápida e produção de polímero com excelente cor. (NICHOLS; CHARLOTTE, 1992). Como sal de metal o acetato de cobalto também contribui melhorando a resistividade do polímero. Além disso, o polímero resultante é excelente para extrusão em filmes e filamentos. (VIEIRA; CASTRO, 2016). Pelas análises concluímos que o trióxido de antimônio se encontra em excesso, por isso, a redução da concentração não teve efeito significativo nas variáveis aqui estudadas. Embora, rigorosamente, a influência da temperatura de corte não tenha sido significativa para o índice de amarelecimento, sua influência binária com o acetato de cobalto encontra-se no limite, considerando o nível de 95% de confiança. Por isso, opta-se por manter essas duas variáveis nos estudos posteriores.

Para uma melhor análise, construiu-se um gráfico (Figura 18) das variáveis tempo de polimerização versus índice de amarelecimento (YI). Observa-se que o ponto central do planejamento é o que mais se aproxima do objetivo.

Figura 18 - Tempo de polimerização versus YI



Legenda:

▲: Valor do ponto 0 do planejamento 2³

♦: Valor objetivo

●: Valores do planejamento 2³

Fonte: O Autor (2019).

A linha preta é o tempo padrão de reação de polimerização, o ponto verde (♦) representa, no gráfico, o objetivo. O ponto preto (▲) representa as respostas do nível 0 do planejamento 2³.

Através dessas observações e dos efeitos significativos da Figura 18, decidiu-se realizar um novo planejamento experimental para refinar o estudo.

Nessa etapa, foi fixado o trióxido de antimônio no valor do nível 0 do planejamento anterior (595g) e a temperatura de *downtherm* em 300°C (melhor resultado do planejamento anterior). Os mesmos cuidados foram tomados para garantir a reprodutibilidade do primeiro planejamento. Todos os ensaios foram realizados em um único conjunto de reatores; em todas as operações foram utilizados apenas etileno glicol virgem; houve um intervalo de duas operações para cada operação ensaio.

Na Tabela 5 encontram-se os níveis dos fatores utilizados no planejamento 2². Os ensaios foram realizados em duplicata, com inclusão do ponto central. Os ensaios foram executados em ordem aleatória para evitar possíveis vícios do processo.

Tabela 5 - Níveis dos fatores avaliados no planejamento 2²

Fator	Nível (-)	Nível (0)	Nível (+)
Acetato de Cobalto (g)	300	395	490
Temperatura de corte (°C)	282	284	286

Fonte: O Autor (2019).

A Tabela 6 apresenta o planejamento na ordem aleatória de realização dos experimentos e seus resultados.

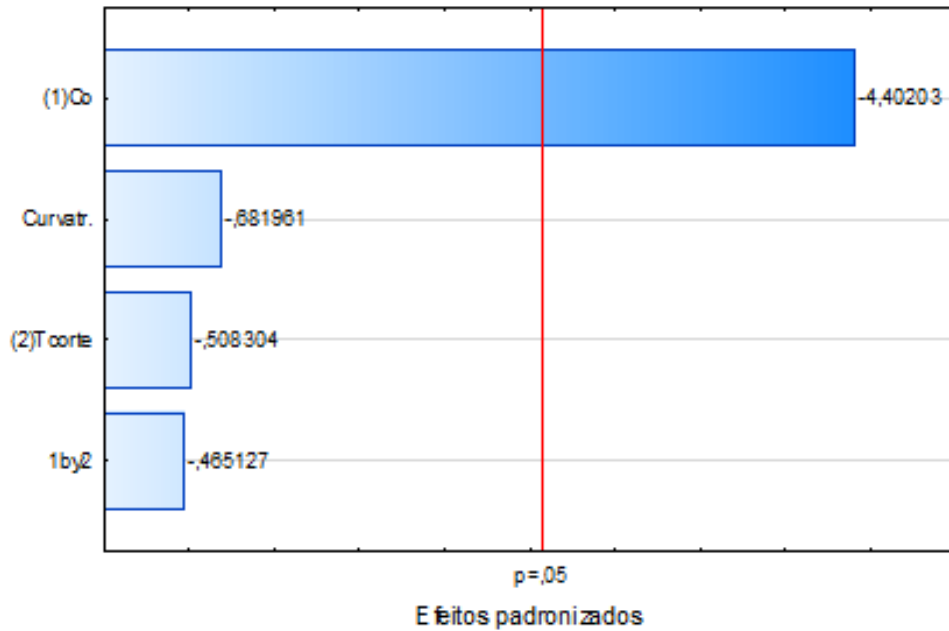
Tabela 6 - Resultados do planejamento experimental completo 2²

Ensaio	Acetato de Cobalto	Temperatura de Corte	L*	COR a*	b*	YI	Tempo de reação (min)	Resistividade (Ωm)
1	-1	-1	67,62	0,85	0,93	3,37	241	0,90
2	1	-1	65,55	4,23	-5,86	-11,36	200	0,51
3	-1	1	66,00	1,96	-1,81	-2,77	198	1,31
4	1	1	66,73	4,10	-6,49	-12,99	183	0,59
5	-1	-1	67,58	1,03	-2,38	-5,21	248	0,95
6	1	-1	65,31	3,94	-5,43	-10,54	200	0,48
7	-1	1	67,40	1,19	-0,21	0,71	217	1,11
8	1	1	64,76	4,48	-6,82	-13,87	177	0,38
9	0	0	67,78	2,18	-2,87	-5,26	182	1,47
10	0	0	64,45	3,89	-5,81	-11,79	201	0,82

Fonte: O Autor (2019).

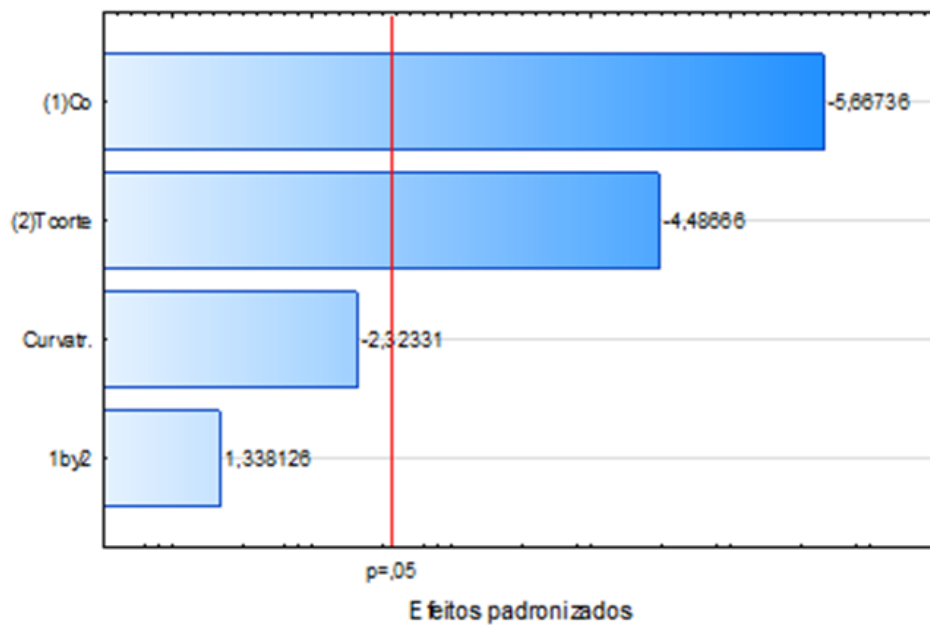
As Figuras 19, 20 e 21 mostram o diagrama de Pareto para as respostas analisadas e os APÊNDICES F, G e H os efeitos estimados e seus erros padrão.

Figura 19 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta índice de amarelecimento no planejamento 2².



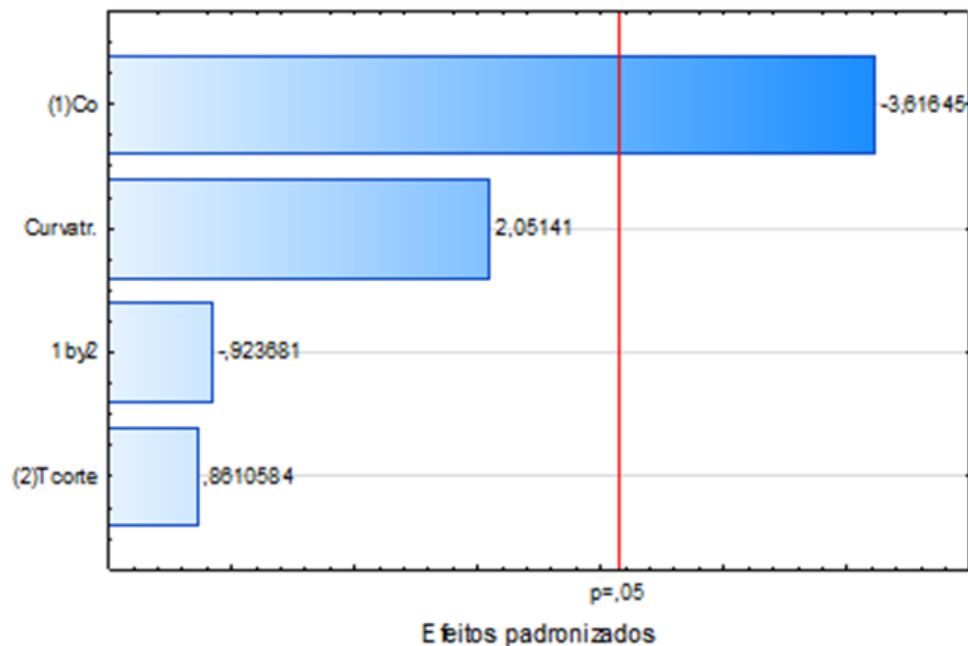
Fonte: O Autor (2019).

Figura 20 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta tempo de polimerização no planejamento 2².



Fonte: O Autor (2019).

Figura 21 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados para a resposta resistividade no planejamento 2².



Fonte: O Autor (2019).

A variável índice de amarelecimento reduz em 11,21 quando o acetato de cobalto passa do nível menos para o nível mais. Já para o tempo de reação de polimerização, quando passa do nível menos para o mais no acetato de cobalto reduz em 36,00 min. Na temperatura de corte, essa redução é de 28,5 min. Para a resistividade, há uma redução de 0,57 Ωm quando saímos do nível menos para o mais no acetato de cobalto. A Figura 21, comprova que a adição de um sal de metal aumentou a condutividade e consequentemente reduziu a resistividade, mas não a valores que fiquem abaixo da especificação do produto.

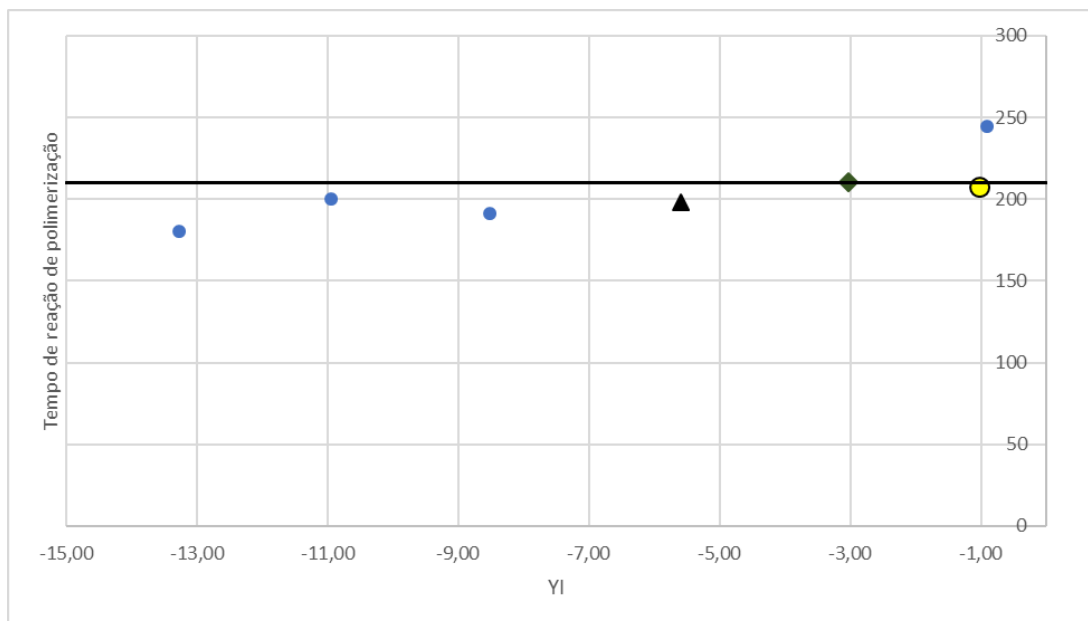
O polímero quando direcionado para o processo fabril de filmes deve apresentar um valor de resistividade superior a 0,9 Ωm , porém inferior a , pois nesse processo existe uma etapa onde o polímero já extrudado é derramado sobre um tambor de resfriamento que gira e o material fundido entra em contato. Para reduzir o aprisionamento de ar entre essas camadas, um fio ou lâmina localizado sobre o ponto de aterrissagem é submetido a um elevado potencial elétrico e gera um campo elétrico direcionado de forma a induzir uma carga no material fundido, empurrando-o de encontro ao tambor, que se encontra aterrado eletricamente. Para auxiliar na definição de placagem são de extrema importância se ter uma

condutividade (inverso da resistividade) adequada para garantir um processo estável (VIEIRA; CASTRO, 2016).

Através dos gráficos de Pareto, pode-se observar que o efeito principal da variável acetato de cobalto (com sinal negativo) continua significativo, no nível de 95% de confiança, para todas as respostas. O efeito principal da temperatura de corte é significativo apenas para a resposta tempo de reação.

Para auxiliar na seleção da melhor condição de operação, foi construído um gráfico com as respostas médias do tempo de reação de polimerização *versus* índice de amarelecimento, para cada experimento (Figura 22).

Figura 22 - Respostas médias do tempo de polimerização versus YI para o planejamento 2²



Legenda:
 ▲: Valor da melhor condição do planejamento 2³(primeiro)
 ◆: Valor objetivo
 ●: Valores do planejamento 2²
 ●: Melhor condição do planejamento 2²
 Fonte: O Autor (2019).

A linha preta é o tempo padrão de reação de polimerização, o ponto verde (◆) representa, no gráfico, o objetivo, o ponto preto (▲) é o melhor ponto obtido no primeiro planejamento 2³.

Após essa segunda etapa, a melhor condição para o intervalo avaliado foi obtida quando o acetato de cobalto se encontra no nível menos (-) e a temperatura de corte no nível mais (+), mantendo-se o trióxido de antimônio e a temperatura de

downtherm em 595g e 300°C, respectivamente. Essa condição encontra-se representada no gráfico como o ponto amarelo (●).

Nessa condição, conseguiu-se uma redução no índice de amarelecimento de 21,06 (condição inicial de processo) para um valor médio de -1,03. Quanto ao tempo de reação de polimerização foi possível manter no patamar e assim, não perder produtividade. A resistividade, conforme já comentado, ficou em 1,21 (acima de 0,9) o que fornece boas condições para a fabricação de filmes.

5 CONCLUSÕES

Das quatro variáveis selecionadas para investigação (temperatura de aquecimento, temperatura de corte, concentração de trióxido de antimônio e acetato de cobalto), através dos resultados de um planejamento fatorial 2^4 , observou-se a importância de manter a temperatura de *downtherm* em 300°C . Reduzindo-se o planejamento para um 2^3 , e posteriormente para um 2^2 , foi observado que a concentração do acetato de cobalto tem uma grande influência na redução do índice de amarelecimento, bem como no tempo de reação, uma vez que atua como acelerador.

A melhor condição obtida para o índice de amarelecimento, permitiu uma redução bastante significativa em relação à condição inicial de processo, de 21,06 para -1,03 (quando o objetivo seria o índice fornecido por processos contínuos com um valor próximo a -3,0) sem perda de produtividade. Observou-se também que se o amarelecimento não for um fator crítico, pode-se optar por uma condição com maior produtividade, com redução do tempo de reação de 210 min para 180 min (YI igual a -13,43).

Como perspectiva será avaliada a possibilidade reduzir ainda mais o trióxido de antimônio; produzir o polímero em larga escala e em diversos conjuntos de reatores; avaliar os impactos na cor do filme e embalagens e padronizar o processo.

REFERÊNCIAS

- ABIPET. **Associação brasileira da indústria do pet**. Disponível em: <http://www.abipet.org.br/index.html>. Acesso em: 9 jul. 2019.
- AHROMI, S. M. Industrial-Scale Production of Polyesters, Especially Poly(ethylene terephthalate). In: WILEY-VCH (Ed.). **Handbook of Thermoplastic Polyesters**. Weinheim: [s.n.], p. 59–103.
- ALLEN, N. S. et al. Spectroscopic analysis of organic contaminants in terephthalic acid: colour implications in poly(ethylene terephthalate) manufacture. **Polymer Degradation and Stability**, [s.l.], v. 62, n. 2, p. 373–383, nov. 1998.
- ALLEN, N. S.; WILES, R. Identification contributing poly(ethylene). **Science**, [s.l.], v. 36, n. 2, p. 227–234, 1995.
- ASSOCIATION, F. PACKAGING. **Flexible packaging transition advantages study**. [S.l.], 2016.
- BAGHAEE MOGHADDAM, T.; SOLTANI, M.; KARIM, M. R. Stiffness modulus of polyethylene terephthalate modified asphalt mixture: A statistical analysis of the laboratory testing results. **Materials and Design**, [s.l.], v. 68, p. 88–96, 2015.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4ª Edição ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2010.
- BARROS, S. V. DOS S.; DE MUNIZ, G. I. B.; DE MATOS, J. L. M. Caracterização colorimétrica das madeiras de três espécies florestais da Amazônia. **Cerne**, [s.l.], v. 20, n. 3, p. 337–342, 2014.
- BERG, D. et al. Reasons for the Discoloration of Postconsumer Poly(ethylene terephthalate) during Reprocessing. **Macromolecular Materials and Engineering**, [s.l.], v. 301, n. 12, p. 1454–1467, dez. 2016.
- BIJI, K. B. et al. Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of Food Science and Technology**. [s.l.], v. 52, n. 10, p. 6125–6135, 2015.
- BOTELHO, G. et al. Studies on thermal and thermo-oxidative degradation of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**. [s.l.], v. 74, n. 1, p. 39–48, 2001.
- BUNEKAR, N.; TSAI, T.; YU, Y. Synthesis and characterization of Poly(ethylene terephthalate)/bio inorganic modified LiAl LDH nanocomposites. **Materials Today: Proceedings**. [s.l.], v. 3, n. 6, p. 1415–1422, 2016.
- CAETANO, V. F. et al. Prediction of Mechanical Properties of Poly(ethylene terephthalate) Using Infrared Spectroscopy and Multivariate Calibration. **Applied Polymer Science**, [S.l.], 2012.
- CALUMBY, R. et al. UHMWPE - Effect of Compression Molding Processing Parameters on Sheet Properties. **The Polymer Processing Society 23rd**. [s.l.], v. Annual Meeting, 2007.

CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**. [s./], v. 71, p. 20–41, 2001.

CHOI, C. et al. Optimal Polymerization Conditions in Thermoplastic-Resin Transfer Molding Process for Mechanical Properties of Carbon Fiber-Reinforced PA6 Composites Using the Response Surface Method. [s./], v. 20, n. 5, p. 1021–1028, 2019.

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

CURTZWILER, G. W. et al. Ultraviolet protection of recycled polyethylene terephthalate. **Journal of Applied Polymer Science**. [s./], v. 134, n. 32, p. 1–7, 2017.

DEL PRETTE, L. **Estudo de adesão em camadas superficiais de filmes biorientados de PET e copolímeros**. [s./], UFPE, 2018.

DEL TESO SÁNCHEZ, K. et al. Effect of polymerization catalyst technology on the melt processing stability of polyethylenes, Part 3: Additives blends performance. **Journal of Vinyl and Additive Technology**. [s./], v. 22, n. 2, p. 117–127, jun. 2016.

DUGOSH, K. L.; PAULUS, P. B.; ROLAND, E. J.; YANG, H.C. Cognitive Stimulation in Brainstorming. **Journal of Personality and Social Psychology**. [s./], v. 79, n. 5, p. 722-735, 2000.

DUTT, K.; SONI, R. K. A review on synthesis of value added products from polyethylene terephthalate (PET) waste. **Polymer Science Series B**, v. 55, n. 7–8, p. 430–452, [s./], 2013.

EASTMAN. **PET syntesis and properties**. [s./], [s.n.].

EDGE, M. et al. Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters - I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**. [s./], v. 53, n. 2, p. 141–151, 1996.

EVANGELISTA, V. F. **Modelagem e Simulação do processo industrial de polimerização em estado sólido do poli (tereftalato de etileno) do nylon 66**. [s./] UFRJ, 2010.

FAIRCHILD, M. D. **Color Appearance Models**. 3rd. ed. Chichester/UK: Wiley-IS&T, 2013.

FECHINEA, G. J. M.; RABELLO, M. S.; SOUTO-MAIORA, R. M. Surface characterization of photodegraded poly (ethylene terephthalate). The effect of ultraviolet absorbers. **Polymer Degradation and Stability**. [s./], v. 75, p. 153–159, 2002.

FERRADOR, T. **Embalagens: Design, materiais, processos, máquinas e**

sustentabilidade. 1ª Edição ed. Barueri/SP: Instituto de Embalagens, 2011.

FOTI, S.; GIUFFREDA, M.; MARAVIGAN, G. Primary thermal fragmentation processes in aromatic-aliphatic polyesters. **Polymer Science**. [s.l.], v. XI, p. 1217–1229, 1984.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos.** [s.l.], UFSCAR, 2002.

GONÇALEZ, J. C. et al. Colorimetria quantitativa: uma técnica objetiva de determinar a cor da madeira. **Brasil Florestal**. [s.l.], v. 72, p. 47–58, 2001.

GÜNEY, A. et al. Flotation characterization of PET and PVC in the presence of different plasticizers. **Separation and Purification Technology**. [s.l.], v. 151, p. 47–56, 2015.

HÄRTH, M.; KASCHTA, J.; SCHUBERT, D. W. Rheological study of the reaction kinetics in a poly(ethylene terephthalate) melt. **Polymer Degradation and Stability**. [s.l.], v. 120, p. 70–75, 2015.

HESLIN, P. A. Better than brainstorming? Potential contextual boundary conditions to brainwriting for idea generation in organizations. **Journal of Occupational and Organizational Psychology**. [s.l.], v. 82, n. 1, p. 129–145, 2009.

HOLLAND, B. J.; HAY, J. N. The thermal degradation of poly(vinyl acetate) measured by thermal analysis–Fourier transform infrared spectroscopy. **Polymer**. [s.l.], v. 43, n. 8, p. 2207–2211, abr. 2002.

ICART, L. P. et al. End Functionalization by Ring Opening Polymerization: Influence of Reaction Conditions on the Synthesis of End Functionalized Poly(lactic Acid). **J. Braz. Chemic. Soc**. [s.l.], v. 29, n. 1, p. 99–108, 2018.

IGNÁCIO, S. A. Importância da estatística para o processo de conhecimento e tomada de decisão. **Revista Paranaense de desenvolvimento**. Curitiba/PR, 2010.

JAMES, C. D. et al. Modifying polyester surfaces with incompatible polymer additives. **Reactive and Functional Polymers**. [s.l.], v. 89, p. 40–48, 2015.

JONES, K. M. PET materials and applications. In: GILES, D. W. B. & G. A. (Ed.). **PET Packaging Technology**. [s.l.], Sheffield: Sheffield Academic Press. p. 26–97, 2002.

KARAGIANNIDIS, P. G.; STERGIOU, A. C. Study of Crystallinity and Thermomechanical Analysis of Annealed Poly(ethylene terephthalate) Films. **European Polymer Journal**. [s.l.], v. 44, p. 1475–1486, 2008.

KAUFFMANN, A.; EYERER, P. **Process Optimization for Shaped Parts of Polypropylene Particle Foams by the Use of Design of Experiments (DOE).** The Polymer Processing Society 23rd. **Anais**. Salvador/BA: 2007

KORIVI, N. S. **Preparation, characterization, and applications of poly(ethylene terephthalate) nanocomposites**. [S./], Elsevier Ltd., 2015.

LUDERWALD, I.; URRUTIA, H. Strukturuntersuchung von polyestern durch direkten abbau im massenspektrometer. **Markomol Chemical**. [s./], v. 177, p. 2079–2091, 1976.

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

MADALENA, M.; FORTE, D. C.; OLIVEIRA, F. Ethylene and 1-butene copolymerization catalyzed by a Ziegler – Natta / Metallocene hybrid catalyst through a 2 3 factorial experimental design. [s./]. v. 44, p. 1377–1384, 2003.

MAESTRINER, F. **Não duvide: a embalagem é a mídia do futuro**. Disponível em: <https://www.mundodomarketing.com.br/artigos/fabio-mestriner/36567/nao-duvide-a-embalagem-e-a-midia-do-futuro.html>. Acesso em: 2 abr. 2016.

MASMOUDI, F. et al. Characterization and quality assessment of recycled post-consumption poly (ethylene terephthalate) (PET). [s./], 2018.

MASON, J. D.; CHARLOTTE, N. C. **Catalyst system and process for preparing polyethylene terephthalate**. United States, 1992.

MCNEIL, I.; BAUNEKHEL, M. Thermal degradation studies of terephthalate polyesters: 1. Poly (alkylene terephthalates). **Polymer Degradation and Stability**1. [s./], v. 24, p. 187–204, 1991.

MICÓ-VICENT, B. et al. A combination of three surface modifiers for the optimal generation and application of natural hybrid nanopigments in a biodegradable resin. **Journal of Materials Science**. [s./], v. 52, n. 2, p. 889–898, 2017.

MINOLTA, K. **Comunicação precisa de cor**. 1ª Edição ed. São Paulo/SP: [S.n.].

MOHAMMED, M. N.; YUSOH, K. BIN; SHARIFFUDDIN, J. H. B. H. Methodized depiction of design of experiment for parameters optimization in synthesis of poly(Nvinylcaprolactam) thermoresponsive polymers. **Materials Research Express**. [s./], v. 3, n. 12, p. 125302, 12 dez. 2016.

MONTAUDO, G. et al. Primary thermal degradation mechanisms of. [s./] v. 42, p. 13–28, 1993.

MORI, C. L. S. DE O. et al. Caracterização da cor da madeira de clones de híbridos de Eucalyptus spp. **Cerne**. [s./], v. 11, n. 2, p. 137–146, 2005.

MUI, T. S. M. et al. Uniform surface modification of polyethylene terephthalate (PET) by atmospheric pressure plasma jet with a horn-like nozzle. **Surface and Coatings Technology**. [s./], v. 352, p. 338–347, 25 out. 2018.

NAND, A. V. et al. Characterization of polyethylene terephthalate/polyaniline blends as potential antioxidant materials. **Materials Chemistry and Physics**. [s./], v. 134, n. 1, p. 443–450, 2012.

NICHOLS, C. S.; CHARLOTTE, N. C. **Catalyst system and process for preparing high clarity, colorless polyethylene terephthalate**. United States, 1992.

ODIAN, G. **Principles of Polymerization**. New Jersey/USA: John Wiley & Sons, 2014.

PACIFICI, J. G.; STRALEY, J. M. Photolysis of terephthalate polyesters: hydroxylation of the aromatic nuclei. **Polymer Science**. [s./], v. 7, p. 7, 1969.

PAKALAPATI, H.; KUMAR, S.; KHALID, M. Biocatalysis and Agricultural Biotechnology Comparison of response surface methodology and feedforward neural network modeling for polycaprolactone synthesis using enzymatic polymerization. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**. [s./], v. 18, n. December 2018, p. 101046, 2019.

PONTES, K. V. et al. Process analysis and optimization mapping through design of experiments and its application to a polymerization process. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**. [s./], v. 28, n. 1, p. 137–150, 2011.

RABELLO, M. S. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo/SP: Artliber, 2000.

RIECKMANN, T. et al. Quantification of Colour Formation in PET Depending on SSP Residence Time, Temperature, and Oxygen Concentration. **Macromolecular Symposia**. [s./], v. 333, n. 1, p. 162–171, nov. 2013.

ROMÃO, W. et al. Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. **Polymer Degradation and Stability**. [s./], v. 94, n. 10, p. 1849–1859, 2009.

SARANTOPOULUS, C. I. G. L.; TEXEIRA, F. G. **Embalagens Plásticas Flexíveis - Principais polímeros e avaliação de propriedades**. 2ª Edição ed. Campinas/SP: Centro de tecnologia de alimentos - CETEA, 2017.

SCHEIRS, J.; LONG, T. E. **Modern Polyesters: Chemistry and technology of polyester and copolyester**. 1ª Edição ed. Chichester/ENG: Jhon Wiley & Sons Ltd., 2003.

SCOTT, P. J.; PENDLIDIS, A.; REMPEL, G. L. Ethylene-Vinyl Acetate Semi-Batch Emulsion Copolymerization: Use of Factorial Experiments for Improved Process Understanding. **Polymer Science**. [s./], v. 31, p. 2205, 1993.

SCOTT, P. J.; PENDLIDIS, A.; REMPEL, G. L. Ethylene-Vinyl Acetate Semi- Batch Emulsion Copolymerization: Use of Factorial Experiments for Process Optimization. **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**. [s./], v. 32, p. 539, 1994.

SILVARES, A. F. M. et al. Optimization of the photochemically initiated polymerization of methyl methacrylate. [s./]. v. 45, p. 1001–1010, 2006.

SKOURLIS, T. P. et al. Evaluation of the Effect of Processing Parameters on the Properties of Advanced Styrenic Resins: A Design of Experiments Approach.

Advances in Polymer Technology. [s.l.], v. 16, p. 117, 1997.

STATISTA. **Global plastic production from 1950 to 2017.** Disponível em: <http://www.statista.com/statistics/282732/global-production-of-plasticssince-%0A1950/>. Acesso em: 9 jul. 2019.

TELES, R. F.; FLORIAN, A. Influência do intermperismo acelerado nas propriedades colorimétricas da madeira de Angelim Pedra. [s.l.], n. 2003, p. 65–70, 2014.

TERPHANE. **Treinamento de Filmes BOPET.** Cabo de Santo Agostinho, 2016.

VIEIRA, M.; CASTRO, M. Filmes de Poliéster: Fabricação, propriedades e aplicações. In: **Embalagens Flexíveis.** 1ª Edição ed. Barueri/SP: Instituto de Embalagens, 2016. p. 112–122.

WELLE, F. Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview. **Resources, Conservation and Recycling.** [s.l.], v. 55, n. 11, p. 865–875, 2011.

XU, X. et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate)/clay nanocomposites during melt extrusion: Effect of clay catalysis and chain extension. **Polymer Degradation and Stability.** [s.l.], v. 94, n. 1, p. 113–123, 2009.

YAMADA, T. Effect of diantimony trioxide on direct esterification between terephthalic acid and ethylene glycol. **Journal of Applied Polymer Science.** [s.l.], v. 37, n. 7, p. 1821–1835, mar. 1989.

YANG, J. et al. The effect of metal catalyst on the discoloration of poly(ethylene terephthalate) in thermo-oxidative degradation. **Polymer Degradation and Stability.** [s.l.], v. 95, n. 1, p. 53–58, 2010.

YUE, Q. F. et al. Glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) using basic ionic liquids as catalysts. **Polymer Degradation and Stability.** [s.l.], v. 96, n. 4, p. 399–403, 2011.

ZHANG, Q. et al. Biaxial stretch-induced crystallization of poly(ethylene terephthalate) above glass transition temperature: The necessary of chain mobility. **Polymer.** [s.l.], v. 101, p. 15–23, 2016.

APÊNDICE A – MATRIZ DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL COMPLETO 2⁴

Ensaio	Acetato de Cobalto	Trióxido de Antimônio	Temperatura de Corte	Temperatura de <i>Downtherm</i>
14	1	-1	1	1
7	-1	1	1	-1
12	1	1	-1	1
10	1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	1
17	0	0	0	0
8	1	1	1	-1
16	1	1	1	1
3	-1	1	-1	-1
13	-1	-1	1	1
6	1	-1	1	-1
15	-1	1	1	1
18	0	0	0	0
2	1	-1	-1	-1
19	0	0	0	0
4	1	1	-1	-1
9	-1	-1	-1	1
1	-1	-1	-1	-1
5	-1	-1	1	-1

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE B – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2⁴

Parâmetros	Unid.	Objetivo	Padrão	Números dos ensaios									
				14	7	12	10	11	17	8	16	3	13
Tempo de polimerização	min	-	210	170	298	146	177	247	180	220	147	336	233
L*		77,63	71,65	62,47	71,31	65,63	63,6	74,02	67,52	66,31	64,37	75,49	75,69
a*		0,51	-1,96	6,85	-1,51	5,23	7,28	-2,04	2,28	6,01	4,8	-1,87	-1,23
b*		-1,52	9,22	-9,93	4,4	-7,77	-11,66	7,51	-2,94	-9,12	-5,54	4,73	4,55
YI		-3,03	21,06	-20,56	9,52	-15,45	-24,58	16,18	-5,36	-18,09	-10,04	9,43	9,59
Resistividade	Ωm		1,55	0,40	1,47	0,76	0,73	1,83	0,92	1,52	0,93	1,87	2,56
IV			708	710	702	708	700	699	714	693	711	706	720
Tg	°C		73	72	72	72	71	72	72	71	72	73	71
Tc	°C		131	144	128	137	138	128	137	141	144	125	128
Tm	°C		256	258	257	258	258	257	257	257	257	258	257
ΔHc	J		40,57	39,9	38,81	37,45	40,45	39,72	35,28	38,97	37,17	37,66	39,33

(continuação)

APÊNDICE B – RESULTADOS DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL 2⁴

Parâmetros	Unid.	Objetivo	Padrão	Números dos ensaios				
				6	4	9	15	2
Tempo de polimerização	min	-	210	254	315	293	246	282
L*		77,63	71,65	66	69,37	73,72	73,06	64,28
a*		0,51	-1,96	7,16	2,89	-1,53	-2,57	8,2
b*		-1,52	9,22	-11,4	-4,91	11,24	6,76	-12,19
YI		-3,03	21,06	-23,11	-9,67	25,80	14,03	-24,76
Resistividade	Ωm		1,55	1,24	1,99	1,15	3,26	0,58
IV			708	708	730	719	715	701
Tg	°C		73	72	79	78	70	74
Tc	°C		131	146	129	149	123	139
Tm	°C		256	256	255	255	249	257
ΔHc	J		40,57	37,8	37,41	35,81	37,56	41,08

Legenda:

L* : Valor da coordenada L do espaço CIELAB

a* : Valor da coordenada a do espaço CIELAB

b* : Valor da coordenada b do espaço CIELAB

IV: Índice de viscosidade

Tg : Temperatura de transição vítrea

Tc: Temperatura de cristalização

Tm: Temperatura de fusão

ΔHc: Calor de cristalização

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE C – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA ÍNDICE DE AMARELECIMENTO (YI) PARA O PLANEJAMENTO 2³

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(3)	p
Média/Interc.	-0,6287	1,141043	-0,5510	0,619995
Curvatura	-2,7875	3,952687	-0,7052	0,531499
(1)Co	-34,0575	2,282085	-14,9239	0,000653
(2)Sb	3,6175	2,282085	1,5852	0,211105
(3)Tcorte	-2,2325	2,282085	-0,9783	0,400085
1 by 2	6,2075	2,282085	2,7201	0,072543
1 by 3	6,9475	2,282085	3,0444	0,055675
2 by 3	3,8625	2,282085	1,6925	0,189121
1*2*3	-3,1675	1,141043	-0,5510	0,619995

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Sb: Efeito principal do trióxido de antimônio

(3)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com trióxido de antimônio

1 by 3: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

2 by 3: Efeito de interação binária do trióxido de antimônio com temperatura de corte

1*2*3: Efeito de interação ternária das três variáveis independentes

ΔH_c : Calor de cristalização

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE D – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA TEMPO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO PARA O PLANEJAMENTO 2³

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(3)	p
Média/Interc.	207,3750	13,75795	15,07310	0,000634
Curvatura	59,7500	47,65894	1,25370	0,298756
(1)Co	-94,7500	27,51590	-3,44346	0,041132
(2)Sb	-21,7500	27,51590	-0,79045	0,486987
(3)Tcorte	-16,7500	27,51590	-0,60874	0,585696
1 by 2	-5,2500	27,51590	-0,19080	0,860865
1 by 3	13,7500	27,51590	0,49971	0,651629
2 by 3	16,7500	27,51590	0,60874	0,585696
1*2*3	-12,7500	27,51590	-0,46337	0,674648

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Sb: Efeito principal do trióxido de antimônio

(3)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com trióxido de antimônio

1 by 3: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

2 by 3: Efeito de interação binária do trióxido de antimônio com temperatura de corte

1*2*3: Efeito de interação ternária das três variáveis independentes

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE E – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA RESISTIVIDADE PARA O PLANEJAMENTO 2³

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(3)	p
Média/Interc.	1,45250	0,380373	3,81862	0,031603
Curvatura	0,85500	1,317649	0,64888	0,562659
(1)Co	-1,49500	0,760745	-1,96518	0,144122
(2)Sb	0,48500	0,760745	0,63753	0,569103
(3)Tcorte	0,67000	0,760745	0,88072	0,443321
1 by 2	-0,20500	0,760745	-0,26947	0,805038
1 by 3	-0,75000	0,760745	-0,98588	0,396884
2 by 3	0,13000	0,760745	0,17089	0,875190
1*2*3	0,12000	0,760745	0,15774	0,884681

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Sb: Efeito principal do trióxido de antimônio

(3)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com trióxido de antimônio

1 by 3: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

2 by 3: Efeito de interação binária do trióxido de antimônio com temperatura de corte

1*2*3: Efeito de interação ternária das três variáveis independentes

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE F – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA ÍNDICE DE AMARELECIMENTO (YI) PARA O PLANEJAMENTO 2²

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(5)	p	-95% Cnf Limite	+95% Cnf Limite
Média/Interc.	-6,5825	1,273845	-5,16743	0,003563	-9,8570	-3,30798
Curvatura	-3,8850	5,696808	-0,68196	0,525566	-18,5291	10,75911
(1)Co	-11,2150	2,547690	-4,40203	0,007009	-17,7640	-4,66595
(2)Tcorte	-1,2950	2,547690	-0,50830	0,632866	-7,8440	5,25405
1 by 2	-1,1850	2,547690	-0,46513	0,661394	-7,7340	5,36405

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE G – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA TEMPO DE REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO PARA O PLANEJAMENTO 2²

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(5)	p	-95% Cnf Limite	+95% Cnf Limite
Média/Interc.	208,0000	3,17608	65,48948	0,000000	208,0000	3,17608
Curvatura	-33,0000	14,20387	-2,32331	0,067774	-33,0000	14,20387
(1)Co	-36,0000	6,35216	-5,66736	0,002379	-36,0000	6,35216
(2)Tcorte	-28,5000	6,35216	-4,48666	0,006479	-28,5000	6,35216
1 by 2	8,5000	6,35216	1,33813	0,238482	8,5000	6,35216

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

Fonte: O Autor (2019).

APÊNDICE H – ESTIMATIVAS DOS EFEITOS DA RESPOSTA RESISTIVIDADE PARA O PLANEJAMENTO 2²

Fator	Efeito	Erro padrão do efeito	t(5)	p	-95% Cnf Limite	+95% Cnf Limite
Média/Interc.	0,778750	0,079844	9,75344	0,000193	0,852000	0,071414
Curvatura	0,732500	0,357071	2,05141	0,095471	0,137500	0,159687
(1)Co	-0,577500	0,159687	-3,61645	0,015277	-0,577500	0,159687
(2)Tcorte	0,137500	0,159687	0,86106	0,428556	-0,147500	0,159687
1 by 2	-0,147500	0,159687	-0,92368	0,398038	0,852000	0,071414

Legenda:

(1)Co: Efeito principal do acetato de cobalto

(2)Tcorte: Efeito principal da temperatura de corte

1 by 2: Efeito de interação binária do acetato de cobalto com temperatura de corte

Fonte: O Autor (2019).

ANEXO A – VALORES TÍPICOS PARA ALGUMAS PROPRIEDADES DE UM FILME BOPET

	PROPRIEDADE	MÉTODO DE TESTE	VALORES TÍPICOS	UNIDADE
TÉRMICAS	PONTO DE FUSÃO	ASTM D3418	253-255	°C
	RETRAÇÃO (150°C, 30min)	ASTM D1204		
	MD		1,5%	
	TD		0,5%	
	Coefficiente de expansão térmica a 30-50°C	ASTM D696	1,7x10 ⁻⁵	Cm/cm/C
	Termosselabilidade	-	Nenhuma	
	Calor específico (25°C)		1,32	J/g°C
	Condutividade térmica		0,15	W/mK
	Temperatura mínima de uso	-	-180	°C
	Temperatura máxima de uso	-	220	°C
MECÂNICAS	Densidade	ASTM D1505	1,935	g/cm ³
	Resistência à ruptura MD	ASTM D882	200	MPa
	Módulo elástico em tração MD	ASTM D882	3.900	MPa
	Alongamento na ruptura MD	ASTM D882	130	%
	Tensão para produzir 5% de elongação MD	ASTM D882	105	MPa
	Resistência ao dobramento (1Kg, 25°C)		100.000 ciclos	ASTM D2176
	Resistência ao rasgo			
	Inicial (Graves), a 25°C	ASTM D1004	294	N/mm
	Propagação (Elmendorf), a 25°C	ASTM D1922	7,4	N/mm
	Coefficiente de atrito cinético, a 25°C	ASTM D1003	0,33	-
	Índice de refração (AB 8E, a 25°C)	ASTM D1003	1,64	ND25
	Coefficiente de expansão higroscópica		1,0x10 ⁻⁵	mm/mm%RH
QUÍMICAS	Absorção de umidade (imersão por 24h a 23°C)	ASTM D570	<0,8%	
	Permeabilidade a O ₂ a 25°C	ASTM D1434-72	2,3	cc.mm/m ² .d.a tm
	Permeabilidade ao vapor de água	ASTM E96	0,7	cc.mm/m ² .d.a tm
	Retensão de elongação após imersão por 31 dias a 23°C em			
	Ácido acético glacial	-	100%	-
	Ácido hidrolórico 10%	-	100%	-
	Hidróxido de sódio 2%	-	100%	-
	Hidróxido de amônia 10%	-	0%	-
	Tricoloretieno	-	100%	-
	Etanol	-	100%	-

Fonte: Adaptado de VIEIRA, CASTRO (2016) e MACDONALD, MACKERRON, BROOKS (2002).