

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM NA
RETENÇÃO E DIFUSÃO DE ACETALDEÍDO EM
EMBALAGENS SOPRADAS DE POLIETILENO
TEREFTALATO COM REVESTIMENTO DE
POLICLORETO DE VINILIDENO.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, para obtenção do Título de Mestre em Tecnologia de Alimentos.

INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE ESTOCAGEM NA RETENÇÃO E DIFUSÃO DE ACETALDEÍDO EM EMBALAGENS SOPRADAS DE POLIETILENO TEREFTALATO COM REVESTIMENTO DE POLICLORETO DE VINILIDENO.

Parecer

Este exemplar corresponde a redação final da tese defendida por Carlos Alberto Rodrigues Anjos e aprovada pela Comissão Julgadora em 04.06.92.

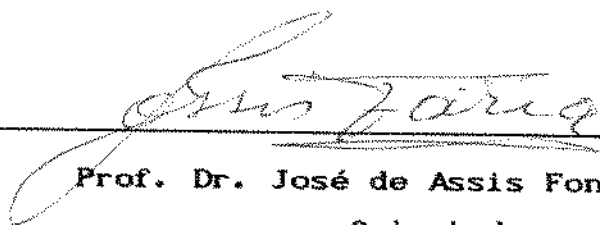

CARLOS ALBERTO RODRIGUES, ANJOS *in/58*
ENGENHEIRO DE ALIMENTOS

JOSÉ DE ASSIS FONSECA, FARIA, Ph. D. *in/*
ORIENTADOR

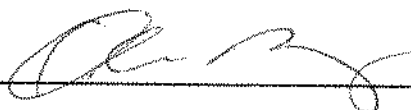
CAMPINAS, SP - 1992

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

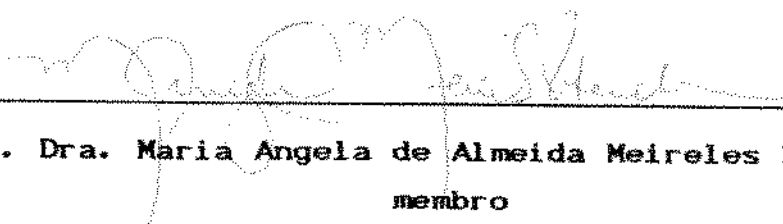
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador



Prof. Dr. Olavo Rusig
membro



Profa. Dra. Maria Angela de Almeida Meireles Petenate
membro



Prof. Dr. Kill Jin Park
membro

CAMPINAS, SP - 1992

A memória de meu pai,
Carlos Frederico Anjos Filho

AGRADECIMENTOS

- . Ao orientador José de Assis Fonseca Faria pelo companheirismo e dedicação dispensada.
- . À Scarpa Plásticos Ltda. pela oportunidade de iniciar o Mestrado.
- . Ao químico Antonio José Rocha de Albuquerque pela participação no desenvolvimento e conclusão do experimento,
- . À Kimie Alice M. Shiosawa pela colaboração na realização de análises.
- . À banca examinadora que muito contribuiu para melhorar os conhecimentos em pesquisa.
- . Aos professores da Faculdade de Engenharia de Alimentos pelas sugestões e troca de idéias.
- . Aos colegas de pós-graduação pelos pensamentos positivos.
- . Aos funcionários do Departamento de Tecnologia de Alimentos pela colaboração e simpática convivência.
- . À CAPES pela concessão de bolsa.
- . À ABIA pelas cópias da Tese.

ÍNDICE

	PÁGINA
ÍNDICE DE TABELAS.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	ii
ÍNDICE DE ANEXOS.....	iii
NOMENCLATURA.....	v
RESUMO.....	vi
SUMMARY.....	vii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1. PERMEABILIDADE.....	8
2.1.1. Teoria.....	8
2.1.2. Equações.....	9
2.1.3. Fatores que afetam os coeficientes de Solubilidade, Difusibilidade e Permeabilidade..	12
2.1.3.1. Cristalinidade e Orientação molecular.	12
2.1.3.2. Expansão elástica.....	13
2.1.3.3. Tensão molecular.....	13
2.1.3.4. Espessura da parede.....	14
2.1.3.5. Viscosidade intrínseca.....	14
2.1.3.6. Temperatura.....	15
2.1.3.7. Pressão e concentração.....	18
2.2. POLIETILENO TEREFALATO (PET).....	18
2.2.1. Histórico e propriedades físico-químicas.....	18
2.2.2. Características e aplicações em embalagens.....	22
2.2.3. Processos de fabricação.....	24
2.2.3.1. Injeção.....	24
2.2.3.2. Processo em um estágio.....	25
2.2.3.3. Processo em dois estágios.....	25
2.2.3.4. Processo em três estágios.....	26
2.2.4. Influência da presença de aditivos.....	27

2.2.5. Migração de compostos.....	28
2.3. POLICLORETO DE VINILIDENO (PVdC).....	30
2.3.1. Teoria.....	30
2.3.2. Características físico-químicas e de barreira..	31
2.3.3. Processos de aplicação de PVdC em embalagens sopradas.....	33
2.4. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM PET.....	36
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	38
3.1. Delineamento do experimento.....	38
3.2. Matérias-primas utilizadas.....	38
3.3. Equipamentos de transformação.....	39
3.4. Preparo das amostras de pré-formas.....	39
3.5. Preparo e aplicação do verniz de PVdC.....	40
3.6. Sopro das pré-formas.....	41
3.7. Determinação do peso e espessura do revestimento de PVdC.....	41
3.8. Determinação da espessura da parede da embalagem de PET.....	43
3.9. MÉTODO PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ACETALDEÍDO NO ESPAÇO INTERNO DE EMBALAGENS DE PET.	43
3.9.1. Equipamentos e solução padrão.....	44
3.9.2. Condições recomendadas para realização da análise.....	44
3.9.3. Preparo das amostras para análise.....	46
3.9.4. Preparo dos padrões de acetaldeído.....	46
3.9.5. Análise das embalagens.....	47
3.9.6. Purificação das soluções de acetaldeído.....	47
3.9.7. Padronização das soluções aquosas de acetaldeído.....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1. Espessura da parede das embalagens testadas.....	55
4.2. Peso e espessura do revestimento de PVdC.....	55
4.3. Efeito do revestimento de PVdC sobre a concentração de acetaldeído à temperatura ambiente.....	58

4.4. Efeito da temperatura de armazenagem e do revestimento de PVdC sobre a concentração de acetaldeído.....	60
4.5. Coeficiente de difusão e energia de ativação.....	65
4.5.1. Coeficiente de difusão (D).....	65
4.5.2. Energia de ativação (Ed).....	67
5. CONCLUSÕES.....	68
6. SUGESTÕES.....	68
7. BIBLIOGRAFIA.....	70
ANEXOS.....	78

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA		PÁGINA
1	Espessura da parede das embalagens testadas.....	56
2	Peso e espessura do revestimento de PVdC nas embalagens testadas.....	57
3	Coeficiente de difusão de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC.....	66

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA		PÁGINA
1	Formação de acetaldeído via termodegradação de grupos terminais hidroxí-etílicos.....	4
2	Formação de acetaldeído via decomposição de ligações ésteres.....	5
3	Representação esquemática da difusão de acetaldeído em embalagens de PET.....	11
4	Polimerização utilizando ácido tereftálico.....	20
5	Polimerização utilizando di-metil-tereftalato.....	21
6	Esquema do equipamento protótipo de aplicação de PVdC em pré-formas de PET projetado para esse estudo.....	42
7	Sistema <i>Loop</i> de amostragem de gás mostrado na posição <i>Loop</i> cheio.....	45
8	Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas à temperatura ambiente.....	59
9	Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $25,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$...	61
10	Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $35,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$...	62
11	Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $45,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$...	63
12	Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $55,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$...	64

ÍNDICE DE ANEXOS

ANEXOS	PÁGINA
1 Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas à temperatura ambiente.....	79
2 Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $25,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$	80
3 Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $35,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$	81
4 Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $45,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$	82
5 Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $55,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$	83
6 Curva de calibração do cromatógrafo utilizando soluções aquosas de acetaldeído padronizadas volumetricamente segundo itens 3.9.6. e 3.9.7.....	84
7 Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 25°C	85
8 Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 35°C	86
9 Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 45°C	87
10 Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 55°C	88
11 Relação de temperatura com coeficiente de difusão de acetaldeído.....	89
12 Valores típicos de permeabilidades ao vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono de alguns polímeros utilizados em embalagem.....	90

13	Aumento de barreira ao oxigênio e dióxido de carbono de embalagens orientadas de PET e PVC com revestimento de PVdC.....	91
14	Permeabilidade do PVdC a vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e n-hexano.....	92
15	Permeabilidade a vapor de água e oxigênio de outros materiais de barreira, comparados com PVdC.....	93
16	Estabilidade e ganho máximo de oxigênio de produtos alimentícios em embalagens de PET com revestimento de PVdC.....	94
17	Ganho de oxigênio em embalagens de PET em função da espessura do revestimento de PVdC.....	95
18	Temperaturas de secagem de revestimento de PVdC em diferentes materiais poliméricos.....	96

NOMENCLATURA

UNIDADES

A	Área da embalagem	cm^2
C	Concentração de acetaldeído	$\mu\text{g/l}$
D	Coefficiente de difusão	cm^2/s
D_0	Coefficiente pré-exponencial de difusão	cm^2/s
E_p	Energia de ativação para permeabilidade	kcal/mol
E_d	Energia de ativação para difusão	kcal/mol
e	Espessura da embalagem	mm
E	Espessura do revestimento de PVdC	μm
m	Inclinação de uma reta	adimensional
p	Pressão parcial	atm
P	Coefficiente de permeabilidade	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$
P_0	Coefficiente pré-exponencial de permeabilidade	$\text{cm}^3 \cdot \text{cm}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}$
R	Constante universal dos gases	$\text{cal/g} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}$
S	Coefficiente de solubilidade	$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cm Hg}$
S_0	Coefficiente pré-exponencial de solubilidade	$\text{cm}^3/\text{cm}^3 \cdot \text{cm Hg}$
t	Tempo	s
T	Temperatura absoluta	K
ΔH_s	Calor de solubilização	kcal/mol
θ	Tempo de estocagem das amostras	s

RESUMO

Durante a produção de embalagens de polietileno tereftalato (PET) forma-se o composto acetaldeído, em níveis baixos, porém, indesejáveis às indústrias de alimentos. Foi objetivo deste estudo verificar o efeito do revestimento de garrafas de PET com verniz à base de policloreto de vinilideno (PVdC) sobre a retenção de acetaldeído.

O verniz de PVdC foi aplicado nas pré-formas de PET, por imersão, obtendo-se uma espessura de 18,0 μm nas garrafas após o sopro.

Analisou-se por cromatografia gasosa a concentração de acetaldeído nas garrafas com e sem revestimento de PVdC, diariamente, em amostras estocadas em temperaturas de 25,0; 35,0; 45,0 e 55,0 $\pm$ 2,0°C e à temperatura ambiente.

Devido a alta volatilização do acetaldeído e a baixa espessura das garrafas, o acetaldeído reduziu-se em função do tempo e temperatura de estocagem, atingindo após cinco dias níveis inferiores a 2,0 $\mu\text{g/l}$, os quais são toleráveis pelas indústrias de garrafas de PET. O revestimento de PVdC não afetou a redução dos níveis de acetaldeído das garrafas, portanto, a opção de reduzir a permeabilidade das garrafas através do verniz de PVdC pode ser praticada sem restrição aos efeitos do acetaldeído.

SUMMARY

During the processing of packaging made from polyethylene terephthalate (PET), acetaldehyde is formed. Even at low levels this compound may cause flavor problems to the food industries. The objective of this study was to verify the effect of coating PET bottles with polyvinylidene chloride (PVdC) on the diffusion of acetaldehyde.

The coating was applied on the preforms by immersion in order to have 18,0 μm of PVdC on the bottles after the blow moulding. After that the bottles were stored at 25,0; 35,0; 45,0 and 55,0 $\pm$ 2,0°C and at room temperature. The residual of acetaldehyde was analysed by gas chromatography during five days.

The diffusion of acetaldehyde to the environment was a function of temperature and storage time. There was no difference ($P < 0,05$) for the residual acetaldehyde in samples with and without PVdC coating. The mean level of acetaldehyde after five days was inferior to 2,0 $\mu\text{g/l}$ which is well below the limit established by food industries. In conclusion, it is safe to say that the option of PVdC coating for reducing the permeability of PET containers can be practiced without affecting the diffusion of acetaldehyde.

1. INTRODUÇÃO

Os sabores e aromas de refrigerantes carbonatados, águas minerais e vários produtos alimentícios podem ser alterados pela presença de acetaldeído nas paredes de embalagens sopradas e em frascos e potes de polietileno tereftalato.

O acetaldeído aparece como um produto da termodegradação do PET e está presente normalmente nas paredes da garrafa em concentrações de até 5,0 mg/l (LUISI, 1985).

A concentração de acetaldeído em refrigerantes carbonatados e águas minerais acondicionados em PET pode ser subjetivamente detectada por equipes de provadores que varia de produto para produto.

Em água mineral carbonatada, é usual dizer ser mais sensível à alteração de sabor pela presença de acetaldeído do que em água mineral não carbonatada e esta mais sensível do que a maioria dos refrigerantes.

Segundo ROBINSON & MATTHEWS (1983), é comum tomar como base 20,0 e 100,0 µg/l como limites mínimos de detecção para água mineral e refrigerantes carbonatados tipo Cola.

Pesquisas anteriores mostraram que durante a fabricação de pré-formas para embalagens de PET, cujos níveis de acetaldeído estavam abaixo de 5,0 mg/l nas paredes, atenderam às especificações para água mineral. Nos critérios de sabor, usados para muitos produtos, proporcionaram aos mesmos de 6 a 8 meses de estabilidade, antes da alteração no sabor e aroma.

O acetaldeído difunde lentamente das paredes da embalagem, durante o passar do tempo, atingindo os limites característicos. Sabe-se que quanto menor a sua concentração na pré-forma, menor será na embalagem final.

TAYLOR (1986) cita que o acetaldeído é um produto da oxidação do álcool e está presente em diversos alimentos acondicionados. Entretanto, elevados níveis desse composto é

indicativo da ocorrência de termodegradação durante a fabricação da embalagem ou alteração de sabor e aroma dos produtos.

O acetaldeído é também um composto de ocorrência natural, aparecendo em frutas maduras que apresentam sabor ácido antes do amadurecimento, como maçã e uva. Ocorre durante a fermentação de açúcar para álcool e é constituinte natural da manteiga, queijos, azeitonas e vegetais congelados. Surgindo-se, também, em vinhos e refrigerantes alcoólicos após exposição ao ar (OUGH, 1987).

O acetaldeído é usado como aditivo na indústria de alimentos, constando na lista do "The Handbook of Food Additives", (AKZO, 1988).

Como aditivo é usado para realçar sabores cítricos em alimentos, contribuindo para aproximar das características de aromas e sabores naturais de frutas. Exemplos de sua aplicação, incluem a formulação de sorvetes, doces, chocolates, runs e vinhos.

O acetaldeído é, entretanto, um composto químico inócuo de característica aromática. À temperatura ambiente é incolor e solúvel em água e em solventes orgânicos comuns e possui ponto de ebulição 20,8°C (GOOD YEAR, 1987).

Durante a termodegradação do PET no processo de injeção, o acetaldeído formado é retido na estrutura molecular do polímero, logo após o resfriamento da pré-forma. Com o passar do tempo, o acetaldeído difunde da parede da pré-forma a uma baixa taxa de difusão (DONG *et alii*, 1980).

Devido a facilidade de difusão do acetaldeído das paredes da embalagem para o produto acondicionado, a sua produção durante o processo de injeção deve ser cuidadosamente controlada para evitar níveis elevados em pré-formas.

Segundo ROBINSON & MATTHEWS (1983), pré-formas para embalagens de bebidas tipo colas devem apresentar menos de 9,0 mg/l de acetaldeído nas paredes para não ultrapassar o limite de 3,0 µg/l no espaço interno das embalagens, quando analisadas por

cromatografia gasosa.

As reações químicas mostradas nas Figuras 1 e 2 ilustram a formação de acetaldeído durante o processo de termodegradação e decomposição de ligações ésteres, respectivamente.

Por princípio conceitual, uma embalagem não deverá transmitir sabores e odores estranhos para os produtos acondicionados nem interagir provocando mudanças físico-químicas na composição.

A transferência de massa na estrutura de um polímero representa importante função na seleção para ser utilizado como embalagem ou componente de embalagem para alimentos.

O importante na escolha de qualquer polímero como material de embalagem é a estabilidade oferecida na conservação dos alimentos, ou seja, a capacidade do material em não interagir com alimentos e as suas propriedades de barreira (GILBERT et alii, 1983).

A utilização de PET como material de embalagem na indústria de alimentos iniciou com filmes biaxialmente orientados e, a partir de 1977, sua utilização tornou-se mais importante nas embalagens de refrigerantes carbonatados.

A introdução da embalagem de PET no Brasil iniciou-se a partir de 1988 para refrigerantes carbonatados, tendo seu uso expandido para águas minerais, sucos e nectares de frutas, molhos, essências para indústria de alimentos, produtos químicos, defensivos agrícolas e alguns solventes orgânicos.

Muitas das mudanças que ocorrem em alimentos acondicionados são causadas pelas taxas de permeabilidade dos materiais de embalagem, tais como:

- i. Permeabilidade ao oxigênio, provocando reações de oxidação;
- ii. Permeabilidade ao dióxido de carbono, provocando perda de carbonatação de diversas bebidas;
- iii. Sorção e desorção de umidade, afetando produtos desidratados;
- iv. Permeabilidade a odores estranhos do ambiente para o produto;

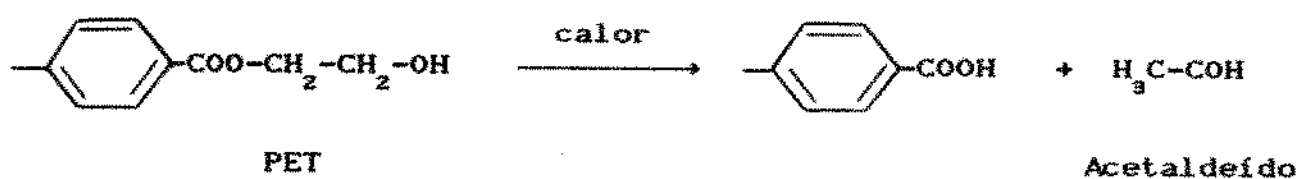


FIGURA 1. Formação de acetaldeído via termodegradação de grupos terminais hidroxí-etílicos.
Fonte: COFFMAN (1988)

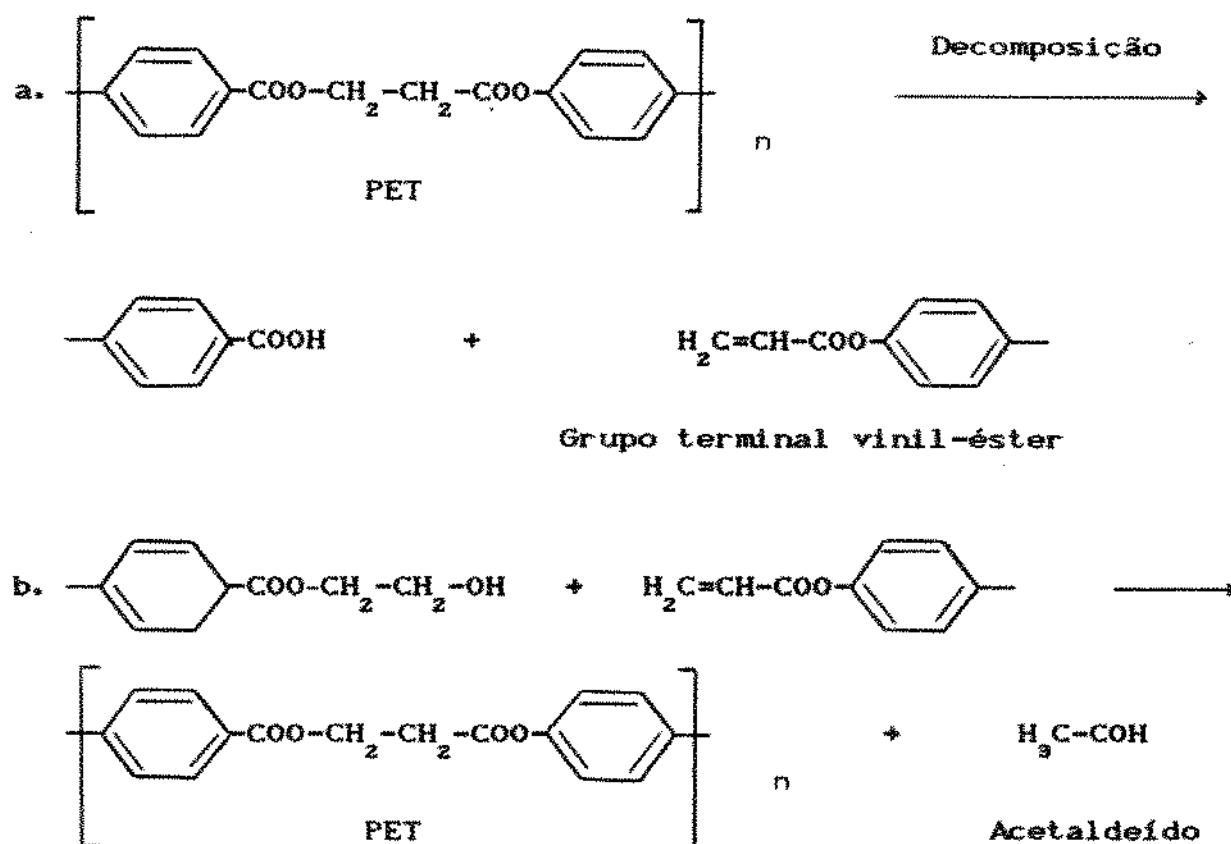


FIGURA 2. Formação de acetaldeído via decomposição de ligações ésteres.

Fonte: COFFMAN (1988)

v. Permeabilidade de compostos aromáticos em refrigerantes alcoólicos, vinhos, cervejas, etc. (NONNI, 1985).

Alimentos sensíveis às alterações pela presença de oxigênio, tais como: óleos comestíveis, maioneses e café solúvel e à perda de dióxido de carbono, tais como: refrigerantes carbonatados e água mineral, são também sensíveis à alteração de sabor e aroma pela presença de acetaldeído.

A aplicação de revestimento de PVdC é uma alternativa aos processos de obtenção de materiais de embalagem de alta barreira, como por exemplo, os processos de co-extrusão e co-injeção. Em embalagens de PET é utilizado para melhorar a barreira a gases e vapores em alguns países do mundo (NONNI, 1985).

Diferentemente dos países mais desenvolvidos, onde a aplicação de PVdC é feita nas embalagens prontas, o estudo em questão foi realizado com embalagens de 2000,0 ml a partir de pré-formas previamente revestidas com PVdC, por processo de imersão contínua, secagem e resfriamento, (BLANJEAN, 1989).

Estimar ou prever a estabilidade de cervejas e vinhos não é tão fácil quanto para refrigerantes carbonatados. Mudanças biológicas e seu efeito no sabor são característicos para cada produto. Segundo NONNI (1985), conhecendo-se a concentração de antioxidantes adicionados em cervejas e vinhos, é possível prever a estabilidade com ganho de 1,0 a 5,0 mg/l dia de oxigênio. Ainda segundo o autor, para embalagens de 2000,0 ml revestidas com 10,0 μm de PVdC a estabilidade é de 1 a 5 meses a $22,0 \pm 1,0^\circ\text{C}$.

Para vinhos, experiências práticas anteriores mostraram estabilidade de 9 meses em embalagens sem revestimento, e de 12 a 18 meses em embalagens revestidas com PVdC, para volumes acima de 2000,0 ml, (ROBINSON & MATTHEWS, 1983).

As qualidades inerentes do PET que tem contribuído para que os produtos acondicionados façam frente aos mercados dominados pelas embalagens de vidro são, também, fundamentais no

desenvolvimento de novas alternativas para alimentos em conserva.

A penetração do PET no mercado de alguns produtos tradicionalmente acondicionados em vidro ou embalagens metálicas é devido à falta de algum material que ofereça uma satisfatória combinação de propriedades de barreira e inércia química.

O surgimento da tecnologia de injeção-estiramento-sopro de garrafas, frascos, potes, etc., tem sido o caminho para a diversificação desse mercado, (JUNIOR, 1987). Essa tecnologia está em franco desenvolvimento no Brasil e deverá, em alguns anos, tornar o mercado de embalagens muito diversificado. Atenderá aos requisitos não somente de custos, como também de embalagens capazes de mudar a imagem dos produtos; embalagens que permitam a implantação de novas técnicas de conservação de alimentos e que sejam adequadas às novas condições de transporte, distribuição e comercialização.

Os principais objetivos do estudo foram:

- i. Estudar a influência do revestimento de PVdC na retenção e difusão de acetaldeído em embalagens de PET, comparando com as embalagens sem revestimento, produzidas nas mesmas condições,
- ii. Determinar o tempo de estocagem das embalagens antes da utilização, para atingir níveis residuais aceitáveis de acetaldeído em ambas as amostras,
- iii. Determinar em condições aceleradas, o efeito da temperatura na taxa de difusão de acetaldeído.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. PERMEABILIDADE

2.1.1. TEORIA

A taxa de permeabilidade com que um gás, vapor ou líquido passa através de um filme ou lâmina de determinado material é dependente de vários fatores. Alguns desses fatores são controlados pelas propriedades do material, alguns são dependentes das propriedades do gás, vapor ou líquido e alguns são vistos de acordo com o grau de interação que ocorre entre o gás, vapor ou líquido e o material que forma a barreira, (ASHLEY, 1986 e GILBERT *et alii*, 1983).

Os materiais plásticos não formam uma barreira completa aos gases e vapores devido aos microfuros, porosidade e aos espaços intermoleculares que podem variar de acordo com o estado final do material, ou seja, cristalino, amorfo, ou biorientado (ASHLEY apud GARCIA *et alii*, 1989).

O estiramento do material plástico PET, ainda aquecido (90,0 a 110,0°C), seguido de sopro com orientação biaxial, confere ordenação molecular e, conseqüentemente, melhora as propriedades de barreira do material plástico (AKZO, 1988).

O mecanismo de transporte de gases e vapores através dos espaços intermoleculares de materiais poliméricos é geralmente expresso em quatro etapas:

- i. Absorção ou condensação na superfície do material;
- ii. Dissolução do gás ou vapor na superfície interna do material;
- iii. Difusão das moléculas de gás ou vapor na parede do material;
- iv. Desorção e evaporação do gás ou vapor na outra face do material (ASHLEY, 1986).

Geralmente, quando uma face do material é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapas do processo de permeabilidade são mais rápidas que a difusão. Então, a velocidade da difusão controla a permeabilidade ou o fluxo do permeante através do material.

As etapas de absorção, dissolução e evaporação dependem da solubilidade do permeante no material polimérico, ou seja, das forças de Van der Waals, que são forças atrativas que aparecem entre as moléculas devido a polarizações momentâneas das mesmas (CAIRNS *et alii*, 1974).

2.12. EQUACÕES

As forças atrativas entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver. Caso a pressão parcial do permeante (p) seja diretamente proporcional à sua concentração (C) na superfície do polímero, então defrontamos com a lei de Henry:

$$C = S \cdot p \quad (1)$$

S é comumente chamado de constante de proporcionalidade ou coeficiente de solubilidade que é característica do sistema polímero-permeante.

A etapa de difusão representa o movimento do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação das unidades poliméricas criando espaços vazios (GILBERT *et alii*, 1983).

A primeira lei de Fick descreve a difusão de um gás ou vapor através de materiais poliméricos que se encontram no estado

estacionário. A segunda lei de Fick, que é derivada da primeira, descreve a difusão no estado não estacionário, onde o gradiente de concentração é função do tempo (ASHLEY, 1986; CAIRNS *et alii*, 1974; EASTMAN, 1987).

Primeira lei de Fick:

$$\frac{\delta q}{\delta t} \cdot \frac{1}{A} = - \left[D \cdot \frac{\delta c}{\delta x} \right] \quad (2)$$

Onde:

$\delta q / \delta t$ = É a taxa de difusão do composto permeante,
 A = É a área de permeação,
 D = É o coeficiente de difusão do permeante através do filme,
 $\delta c / \delta x$ = É o gradiente de concentração na direção da difusão.

O coeficiente de difusão (D) pode ser considerado independente da concentração do permeante no polímero, para gases do tipo oxigênio, nitrogênio e gás carbônico, devido às fracas interações envolvidas a baixas concentrações (CAIRNS *et alii*, 1974).

A descrição do processo de difusão do acetaldeído é mostrado na Figura 3, e a equação que descreve o processo é a da segunda lei da difusão de Fick :

$$\frac{\delta C(x,t)}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta t} \left[\frac{1}{A} \cdot \frac{dq}{dt} \right] = \frac{\delta}{\delta t} \left[D \cdot \frac{\delta C(x,t)}{\delta x} \right] \quad (3)$$

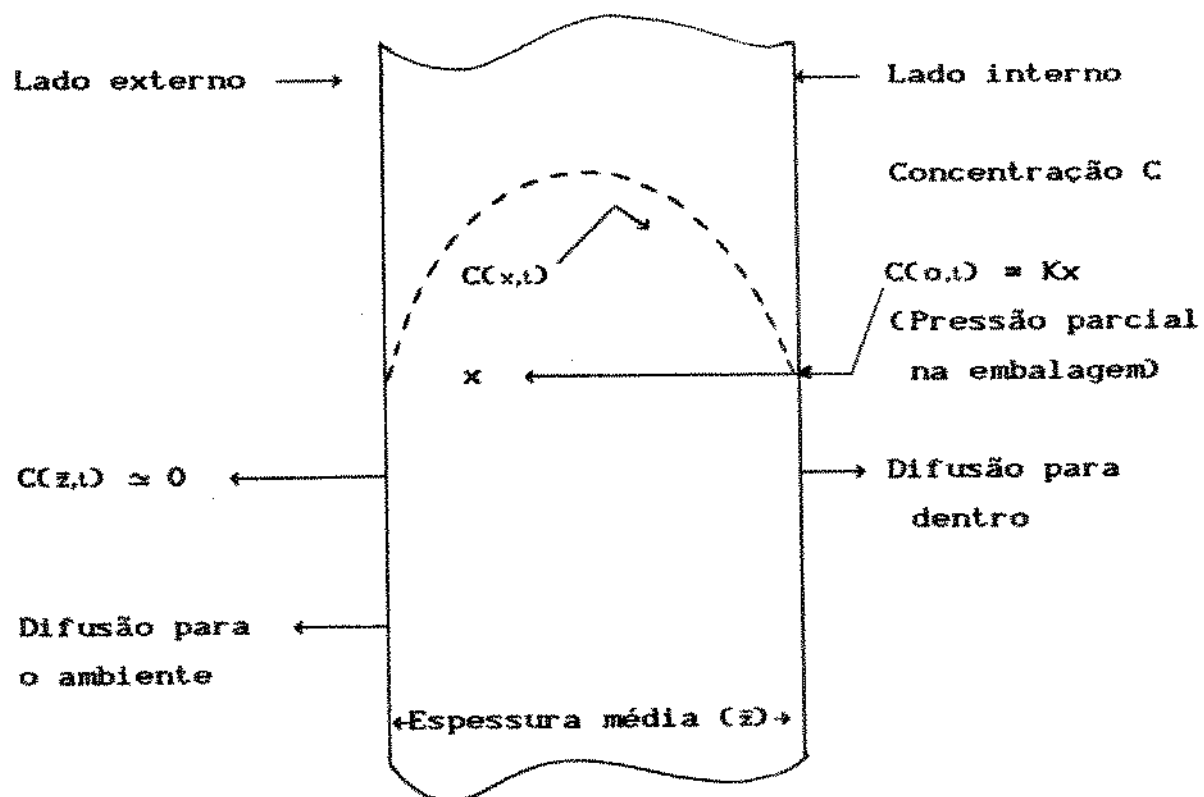


FIGURA 3. Representação esquemática da difusão de acetaldeído em embalagens de PET.

Fonte: EASTMAN (1987)

Onde:

x = É a distância através da parede, ($x = 0$ no lado interno da embalagem),

t = É o tempo,

$C(x,t)$ = É a concentração na parede,

D = Coeficiente de difusão.

2.1.3. FATORES QUE AFETAM OS COEFICIENTES DE SOLUBILIDADE, DIFUSIBILIDADE E PERMEABILIDADE

Diferentes fatores afetam a solubilidade, difusibilidade e permeabilidade de materiais poliméricos e muitos são interdependentes, afetando as taxas de permeabilidade a gases e vapores. Alguns são discutidos a seguir, visando enriquecer, principalmente as informações sobre PET.

2.1.3.1. CRISTALINIDADE E ORIENTAÇÃO MOLECULAR

O PET é um polímero semi-cristalino que apresenta na estrutura molecular regiões cristalinas e amorfas. Pequenos cristais denominados cristalitos são distribuídos na massa polimérica (KAREL, 1974).

As regiões amorfas entre os cristalitos são permeáveis a gases e vapores, porém, os cristalitos não são. Quando o PET é moldado, o nível de cristalinidade é, geralmente, muito baixo.

Temperaturas de aquecimento de pré-formas acima da temperatura de transição vítrea, aumenta o nível de cristalinidade e, conseqüentemente, provoca um decréscimo na permeabilidade. A transparência da pré-forma está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade do polímero. Assim, o PET é transparente quando amorfo e translúcido quando cristalino (COFFMAN, 1988).

A permeabilidade diminui com a orientação das cadeias moleculares amorfas. A orientação biaxial proporciona basicamente, um elevado nível de alinhamento e extensão da cadeia molecular, permitindo maior ordenação, consequentemente, melhoria das propriedades de barreira a gases e vapores (EASTMAN, 1988).

2.13.2. EXPANSÃO ELÁSTICA

O aumento instantâneo do volume inicial de uma embalagem de PET pressurizada é resultado da expansão elástica do material. A expansão é reversível, caso a embalagem seja aberta e despressurizada imediatamente. Entretanto, o volume continuará a crescer com o tempo, enquanto a embalagem continuar pressurizada. Isto é devido ao relaxamento (creep), que é uma deformação elástica irreversível. O creep efetivamente aumenta o espaço livre da embalagem e a perda de gás para esse espaço (AKZO, 1988; EASTMAN, 1987 ; ICI, 1988).

2.13.3. TENSÃO MOLECULAR

A permeabilidade de muitos polímeros semi-cristalinos aumenta quando se encontram sob tensão molecular. Essa tensão é causada pelo esforço elástico sofrido pelo material e, quando está acima do limite de elasticidade do polímero, pode causar deformação em larga escala durante a etapa de sopro da embalagem. A tensão molecular aumenta a permeabilidade, porque cria espaços intermoleculares pelo alongamento das cadeias poliméricas.

Quando os polímeros são esticados através da aplicação de forças de tensão, ocorre sensível acréscimo no volume específico, que certamente causará um aumento no volume livre, e isto provoca aumento na permeabilidade.

Bebidas carbonatadas podem ser citadas como causadores de tensão em embalagens de PET (AKZO, 1988).

2.13.4. ESPESSURA DA PAREDE

A espessura da parede e a área da embalagem são importantes parâmetros para estimativa de estabilidade de produtos acondicionados (Lei de Fick).

No estado estacionário de difusão, a taxa de transferência deve ser inversamente proporcional a espessura do material, e a constante de permeabilidade vai depender de fatores relacionados à estrutura molecular do polímero e das condições de temperatura e pressão de operação, podendo aumentar ou diminuir com o aumento da espessura. Isto tem sido demonstrado, experimentalmente, para a maioria dos materiais (CAIRNS *et alii*, 1974).

Geralmente, em filmes revestidos, a constante de permeabilidade aumenta com a espessura do material, visto que nem toda a espessura do material contribui para as propriedades de barreira. Polímeros defeituosos caracterizam exemplos de materiais em que a constante de permeabilidade diminui com o aumento da espessura, pois os microfuros ou irregularidades podem causar elevação da taxa de permeabilidade (INTER-TECH, 1986).

A uniformidade da distribuição de espessura é muito importante na estimativa de estabilidade de produtos acondicionados em PET.

2.13.5. VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade intrínseca do PET está relacionada com peso molecular médio do polímero e é medida usando uma solução de resina em um solvente específico como: orto- cresol, meta- cresol ou para-cloro-fenol a 60,0°C.

A viscosidade intrínseca é extremamente importante no projeto de pré-formas, condições de sopro de embalagens, características físico-mecânicas, etc. Entretanto, possui pouco efeito nas propriedades de barreira do material (LUISI, 1985).

A maior causa da queda da viscosidade intrínseca é a termodegradação das moléculas do polímero e degradação por hidrólise, durante a fusão do material (ICI, 1988).

A queda da viscosidade intrínseca provoca aumento do grau de cristalização, perda das propriedades físico-mecânicas, deficiência no processo de sopro e, conseqüentemente, orientação biaxial. Pode, ainda, afetar a distribuição uniforme de espessura e, finalmente a permeabilidade. Isso ocorre porque as cadeias poliméricas, com pesos moleculares inicialmente elevados, são fracionadas, criando espaços, não permitindo um bom entrelaçamento (EASTMAN, 1987).

2.13.6. TEMPERATURA

Em todos os sistemas polímero-permeante, o coeficiente de permeabilidade apresenta uma dependência da temperatura, que é expressa matematicamente pelo modelo de Arrhenius. Esse modelo mostra a relação entre a permeabilidade e a temperatura (ASHLEY, 1986 e CAIRNS *et alii*, 1974):

$$P = P_0 \cdot e^{(-E_p/RT)} \quad (4)$$

Onde:

- P = Coeficiente de permeabilidade;
- P₀ = Coeficiente pré-exponencial de permeabilidade;
- E_p = Energia de ativação para permeabilidade;
- R = Constante universal dos gases;
- T = Temperatura absoluta.

A Equação (4) é aplicada para materiais elásticos e não elásticos.

Os coeficientes de difusibilidade (D) e de solubilidade (S) obedecem a equações similares, apresentando a mesma dependência da temperatura:

$$D = D_0 \cdot e^{(-E_d/RT)} \quad (5)$$

$$S = S_0 \cdot e^{(-\delta H_s/RT)} \quad (6)$$

Onde:

E_d = Energia de ativação para o processo de difusão,

D_0 = Coeficiente pré-exponencial de difusão;

S_0 = Coeficiente pré-exponencial de solubilidade;

δH_s = Calor de solubilização.

Para gases permanentes como oxigênio, nitrogênio e hidrogênio, δH_s é pequeno e positivo; assim, S aumenta levemente com a temperatura. Para vapores facilmente condensáveis como o vapor de água, δH_s é negativo, devido a contribuição do calor de condensação e, assim, S diminuirá com a temperatura (CAIRNS *et alii*, 1974)

A energia de ativação para permeabilidade é expressa por:

$$E_p = \delta H_s + E_d \quad (7)$$

A energia de ativação para a difusão é sempre positiva, assim, o coeficiente de difusibilidade D aumenta com a temperatura para os gases e vapores.

Na Equação (5), a constante independente da temperatura (D_0) deve ser considerada como uma medida do afrouxamento da estrutura molecular do polímero ou a medida do número de furos na estrutura entrelaçada, em algum instante de tempo.

A energia de ativação para a difusão (E_d) está associada com a energia requerida para separar suficientes átomos na formação de um microfuro, ou seja, será a medida da energia de coesão do polímero (BRANDT, 1959). Assim, com dois polímeros de energias coesivas similares, a exemplos do polietileno e da borracha, o segundo tendo uma estrutura muito frouxa, devido a falta de simetria molecular, é esperado um grande coeficiente de difusão.

Similarmente, quando dois polímeros simétricos são parecidos, polietileno e policloreto de vinilideno (PVdC), o mais polar (PVdC), tendo a energia de coesão maior, apresenta menor constante de difusão (CAIRNS et alii, 1974).

Considerações semelhantes aplicam-se quando materiais poliméricos são adicionados de plastificantes. A adição desses aditivos diminui E_d e aumenta D_0 . O vapor de água difundindo através de um material hidrofílico como o celofane, é um exemplo. A água que é absorvida pelo filme de celofane com plastificante diminui a energia de ativação, aumentando o afrouxamento da estrutura, permitindo, assim, uma alta taxa de permeabilidade.

A adição de pigmentos e ou cargas durante a fabricação de um polímero pode provocar aumento da permeabilidade, se o volume adicionado exceder aos limites críticos.

CAIRNS et alii, (1974) apud GARCIA et alii, (1989) citam que a permeabilidade de materiais pigmentados pode diminuir ou aumentar, de acordo com a natureza do pigmento, o volume adicionado e o tamanho e forma das partículas.

2.13.7. PRESSÃO E CONCENTRAÇÃO

Para gases permanentes, o coeficiente de permeabilidade (P) é independente da pressão de difusão do gás. Isto também é verdadeiro em muitos exemplos com outros gases e vapores, desde que não exista interação caracterizada entre o filme e o material difundido, como é o caso do vapor de água e filme de polietileno (GILBERT *et alii*, 1983). Quando gases ou vapores interagem fortemente com o polímero, como vapor de água e celofane, o coeficiente de permeabilidade é dependente da pressão. Isso é devido ao aumento da constante de difusibilidade pelo efeito plastificante do vapor absorvido e do aumento do coeficiente de solubilidade.

A difusão através da massa molecular é caracterizada pelo movimento das moléculas difundindo de furo para furo sobre a influência do gradiente de concentração. Certamente, a difusão molecular necessitará ganhar um mínimo de energia antes do movimento e isto é interpretado como energia de ativação para o processo de difusão (ASHLEY, 1986 ; CAIRNS *et alii*, 1974).

2.2. POLIETILENO TEREFTALATO (PET)

2.2.1. HISTÓRICO E PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

O PET representa o primeiro polímero sintético policondensado com características "fiber-forming". É o resultado das pesquisas desenvolvidas por CAROTHERS & HILL (1932) apud WEINE (1989), que estudaram a obtenção de fibras sintéticas a partir de compostos químicos simples e chegaram à conclusão que para possuir tal propriedade, o polímero deveria apresentar as seguintes características:

- i. Ser linear e possuir peso molecular acima de 10.000;

- ii. Possuir elevado grau de simetria, afim de não permitir polimerizações em cadeias laterais;
- iii. O material deve ser facilmente orientado, afim de proporcionar alta resistência e reduzido alongamento;
- iv. O polímero deve conter, regularmente espaçados, grupos polares, para permitir forte coesão intermolecular e alto ponto de fusão;
- v. O polímero deve ser resistente ao calor, à umidade, a produtos químicos, solventes orgânicos e permitir a adição de pigmentos e corantes.

Em 1941, J.R. WHINFIELD e J.T. DICKSON patentearam o PET como fibra textil, nos laboratórios da The Calico Printer's Association, Accrington, Inglaterra (ROBINSON & MATTHEWS, 1983).

O desenvolvimento do PET em fios e fibras aconteceu mais regularmente após o ano de 1948 pelas empresas Imperial Chemical Industries da Inglaterra e E.I. Du Pont nos E.U.A. Nos anos 50, seu uso expandiu-se para componentes elétricos, motores, chapas radiográficas, embalagens e, mais recentemente, fotografias, fitas magnéticas e de vídeo (BUENO, 1989).

Da década de 70 até então, o uso do PET adquiriu importância cada vez maior até emergir para uma nova aplicação em embalagens de refrigerantes carbonatados, principalmente as do tipo Cola (LUISI, 1985).

O PET é obtido da polimerização do monômero bis- β -hidroxi-etil-tereftalato, sintetizado a partir da reação química entre os compostos ácido 1,4-di-carboxílico- benzeno ou ácido tereftálico e 1,2-di-hidroxi-etano ou etileno- glicol. Em lugar do ácido tereftálico pode ser utilizado o 1,4-dimetil-tereftalato (COFFMAN, 1988).

Os dois compostos reagem sob alta temperatura e vácuo, resultando no monômero como produto principal e um produto secundário que pode ser a água ou metanol, dependendo da utilização do ácido tereftálico ou do 1,4-di-metil-tereftalato, respectivamente, como reagente. As Figuras 4 e 5 mostram as reações de polimerização para obtenção do PET.

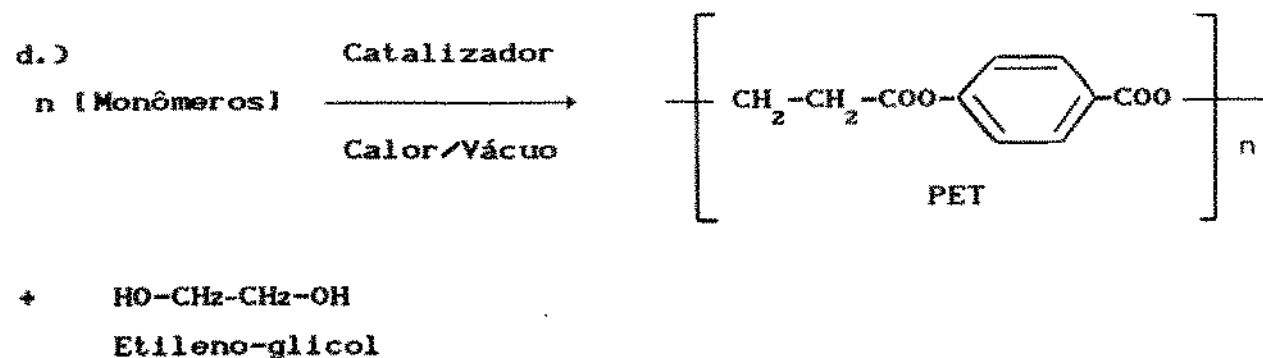
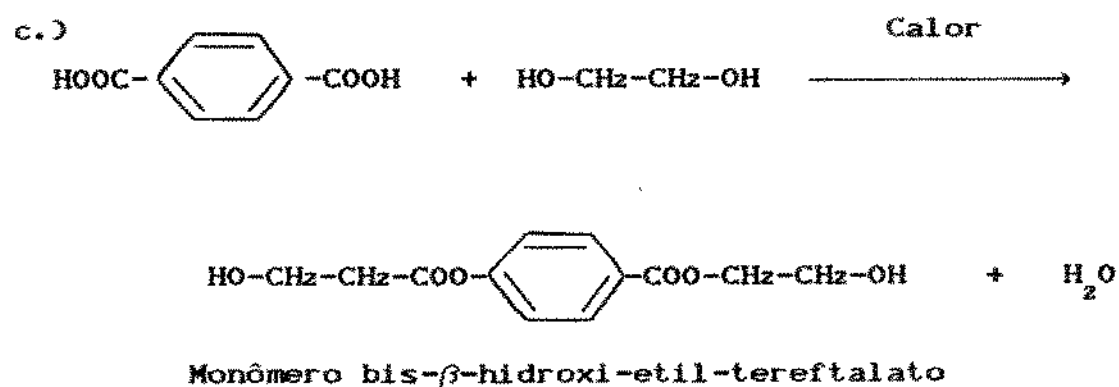
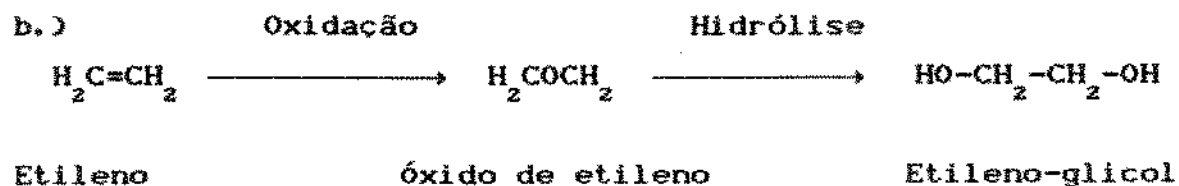
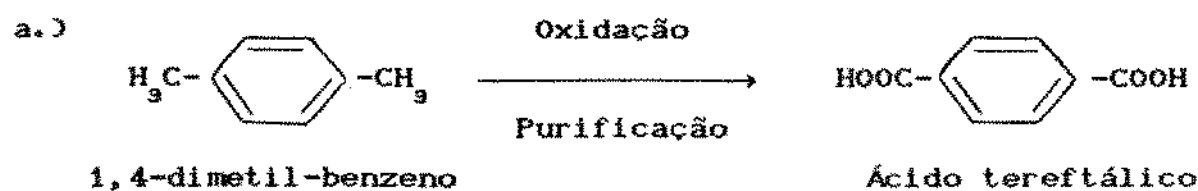
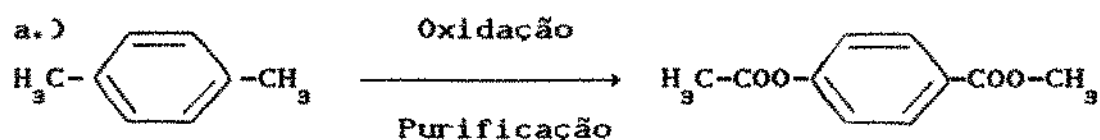


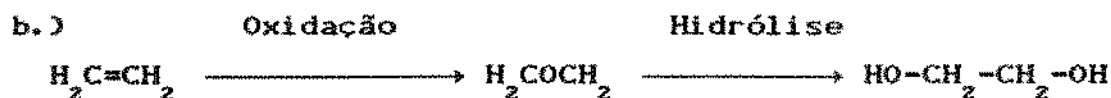
FIGURA 4. Polimerização utilizando ácido tereftálico.

Fonte: ICI (1988)



1,4-dimetil-benzeno

di-metil-tereftalato



Etileno

óxido de etileno

Etileno-glicol

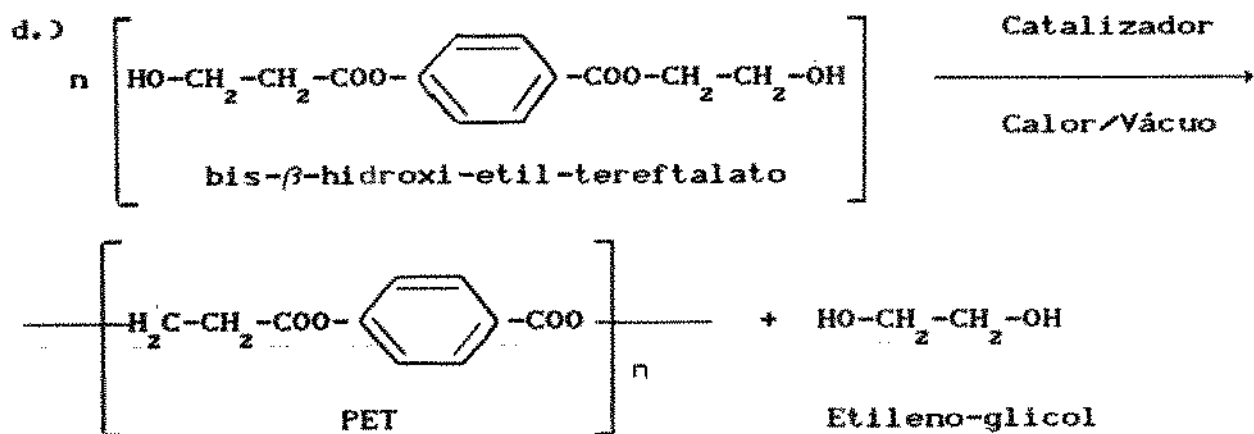
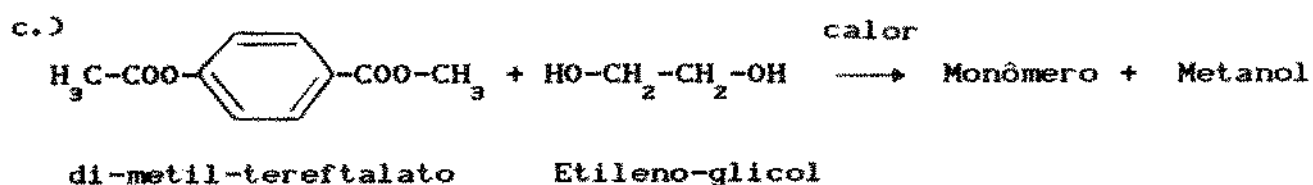


FIGURA 5. Polimerização utilizando di-metil-tereftalato.

Fonte: ICI (1988) ; MORRISON & BOYD (1961)

O ácido tereftálico e o 1,4-di-metil-tereftalato são obtidos a partir da oxidação e purificação do 1,4-di-metil-benzeno ou para-xileno, refinado do petróleo. O etileno-glicol é obtido do etileno, também derivado do petróleo.

Ocorrida a reação para obtenção do monômero, este passa pelo processo de policondensação onde a cadeia polimérica aumenta em tamanho e peso, chegando a contar com aproximadamente 120 unidades monoméricas. Crescem também as características positivas da resina, associadas às resistências físico-mecânicas e químicas (HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969).

Segundo ROBINSON & MATTHEWS (1983), a diferença entre se utilizar o ácido tereftálico e o 1,4-di-metil-tereftalato, reside na facilidade de se encontrar o primeiro em grau puro, o que evita a utilização de etapas mais complexas de processo, o mesmo não ocorre quando se utiliza o 1,4-di-metil-tereftalato, embora este apresente maior facilidade de purificação.

WEINE (1989) e AKZO (1988) relatam que o PET é um polímero moldado sob influência de temperatura e pressão, com forma final reversível e, após a polimerização é fracionado em peletes ou grãos e conduzido ao processo de pós-condensação em fase sólida. Nessa fase, a umidade intrínseca do polímero é eliminada para que a resina atinja seu ponto ótimo para ser utilizada nos processos de injeção e sopro.

2.2.2. CARACTERÍSTICAS E APLICAÇÕES EM EMBALAGENS

O PET é largamente empregado na fabricação de fibras sintéticas, filmes, embalagens semi-rígidas e rígidas, devido à capacidade de sofrer orientação biaxial por processo de estiramento e a seguir cristalizado a fim de proporcionar a fabricação de produtos de alta resistência físico-mecânica. Assim, pode o PET amorfo ser convertido em material cristalino de alta resistência. No entanto, sem ser submetido a um processo de estiramento, o polímero não oferecerá todo o seu potencial.

O maior grau de cristalinidade ocorre a aproximadamente 190°C (HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969).

No estado amorfo, o PET amolece a temperaturas superiores a 70,0°C, mais próximas da temperatura de transição vítrea, entre 90,0 e 110,0°C. Portanto, geralmente não é considerado um polímero de moldagem (COFFMAN, 1988).

O PET na forma de peletes é cristalino, já na forma de pré-forma é amorfo e nas embalagens finais o estado é orientado ou biorientado. O PET de alta cristalinidade apresenta ponto de fusão de aproximadamente 270,0°C; resistência à tração de 1760,0 a 2530,0 kgf/cm² (orientado) e, aproximadamente, 560,0 kgf/cm² para não orientado. Densidade de 1,33 g/cm³ quando amorfo, e 1,40 g/cm³ quando cristalino (COFFMAN, 1988 ; HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969).

O PET apresenta boas características de barreira quando comparado com outros polímeros utilizados como materiais de embalagem (D'HEUR, 1986).

Nos últimos anos, o PET foi o material sintético que mais se desenvolveu nos segmentos de embalagem. Como um polímero para utilização em embalagens sopradas, o PET reúne importantes características, tais como:

- i. Baixo consumo de energia na fabricação;
- ii. Baixo índice de perdas por quebras e eliminação de ruídos em linhas automáticas de envase;
- iii. Manuseio fácil e seguro desde o envase até o consumo final;
- iv. Boa transparência e brilho;
- v. Alta resistência a impactos;
- vi. Baixo peso;
- vii. Alta resistência a pressão interna;
- viii. Isento de aditivos intencionais, exceto pigmentos e corantes;
- ix. Pode ser fabricado em várias cores, formatos e tamanhos;
- x. Boa resistência química a solventes orgânicos, ácidos e sais orgânicos e inorgânicos;

xi. Aprovado pelo Food and Drug Administration (FDA), para contato com alimentos, produtos farmacêuticos e afins (BUENO, 1989; GOOD YEAR, 1987; MIKI, 1985; POMMERET & LEBLOND, 1989; RICE, 1986; JUNIOR, 1987; AKZO, 1987).

Devido às características citadas, a utilização do PET tem sido largamente difundida nos segmentos de embalagens para alimentos, bebidas, farmacêuticos, cosméticos, químicos, etc.

É largamente encontrado nos países da Europa, E.U.A. e Japão, diversos produtos acondicionados em PET, tais como: vinhos, licores, uísques, vodcas, sucos de frutas, águas minerais, conservas, temperos, cremes para café, óleos comestíveis, maionese, café solúvel, aromas para alimentos, cervejas, mostardas e outros (JUNIOR, 1987).

2.2.3. PROCESSOS DE FABRICAÇÃO

Atualmente, existem três diferentes processos para a fabricação de embalagens de PET, que são:

- i. Injeção-estiramento-sopro
- ii. Injeção-sopro
- iii. Extrusão-sopro

O processo de injeção-estiramento-sopro foi utilizado para obtenção das embalagens testadas nesse estudo e pode ser de um, dois ou três estágios. Antes de descrever cada estágio, discutiremos sobre o princípio básico que os origina, que é a injeção das pré-formas.

2.2.3.1. INJEÇÃO

Fundamentalmente, o processo consta da fusão dos peletes de PET no interior do canhão da injetora, atingindo a temperatura

de aproximadamente 270,0 a 275,0°C, que é a temperatura ótima de fusão da resina (INTER-TECH, 1987).

A resina em fusão, é injetada na forma de pequenos tubos de fundo fechado, com uma rosca na extremidade aberta. Estes tubos são chamados de pré-formas. Na etapa seguinte, as pré-formas são reaquecidas, estiradas e sopradas a alta pressão de ar em moldes que proporcionam a forma final da embalagem (INTER-TECH, 1985).

Partindo desse princípio, três estágios de fabricação são utilizados na confecção de embalagens de PET. Nos três estágios, torna-se necessário secar a resina antes de utilizá-la, pois, em condições normais de armazenamento e manuseio, até 0,6% do peso total é devido à umidade absorvida do ambiente. Após a secagem, o nível de umidade cai aproximadamente 100 vezes, o que garante uma resina uniforme e com ótimas características de injeção e sopro (HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1989).

2.2.3.2. PROCESSO EM UM ESTÁGIO

É conhecido como processo integrado. O PET é injetado através de uma unidade produtora de pré-formas, acoplada a uma unidade de sopro. Assim que a pré-forma é injetada, é conduzida para os fornos de aquecimento da sopradora, onde é reaquecida e posteriormente estirada e soprada, adquirindo a forma final (NISSEI, 1989).

2.2.3.3. PROCESSO EM DOIS ESTÁGIOS

Este processo proporciona melhor rendimento, podendo chegar até 40000 unidades/h e melhor flexibilidade (POMMERET & LEBLON, 1989). As injetoras e sopradoras estão fisicamente separadas, o que significa que elas não necessitam estar no mesmo prédio, nem na mesma cidade ou estado.

Isso possibilita a implantação de centrais produtoras de pré-formas, as quais seriam enviadas às unidades sopradoras localizadas em diferentes cidades do país (BATTENFELD, 1989 ; IRWIN, 1986). O processo em dois estágios se adapta melhor às condições utilizadas para a aplicação do revestimento de PVdC.

Nesse processo, as pré-formas ficam estocadas por aproximadamente 24 horas antes do processo de sopro. Isso não é regra geral. Estudos tem demonstrado que esse período de estocagem contribui para o alívio das tensões causadas pelo processo de injeção. O aquecimento das pré-formas para o sopro é feito através de lâmpadas de radiação infra-vermelho, entre 90,0°C e 110,0°C em fornos rotativos ou contínuos (KRUPP, 1988).

O estiramento e sopro é uma fase importante nas características físico-mecânicas de uma embalagem de PET, associadas à resistência e durabilidade da embalagem.

A diferença de qualidade entre uma embalagem de PET e uma embalagem de outro polímero, como o policloreto de vinila e polietileno de alta densidade é dada também pelo tipo de sopro utilizado. Isto porque, a orientação proporcionada pelos alongamentos longitudinal e circunferencial confere características altamente positivas quanto ao peso, permeabilidade a gases, resistência a impactos e resistência química, permitindo a produção de embalagens com ótima relação (baixo peso e baixa espessura) e excelentes propriedades físico-mecânicas (BUENO, 1989 ; AKZO, 1988).

2.2.3.4. PROCESSO EM TRÊS ESTÁGIOS

Este processo é muito pouco utilizado e consiste na extrusão contínua de um tubo de PET, que posteriormente é cortado em pequenas partes com o mesmo tamanho de uma pré-forma. Em um segundo passo, estes pedaços de tubo são trabalhados em outro equipamento, de maneira a se tornarem verdadeiras pré-formas. A seguir, no terceiro passo, as pré-formas são aquecidas, estiradas e sopradas em um equipamento de sopro à parte, adquirindo a forma

final (LUISI,1985).

Nos processos de um e três estágios, alguns problemas são evidentes. Em um estágio o equipamento torna o processo inflexível e improdutivo, aproximadamente 1300 unidades/h, dependendo do modelo (NISSEI,1989). O processo em três estágios é muito complexo e trabalhoso, apresentando muitas variáveis a serem ajustadas no decorrer da operação (LUISI,1985).

2.2.4. INFLUÊNCIA DA PRESENÇA DE ADITIVOS

Em geral, a aditivação é realizada no processo de fabricação da resina, visando uma homogeneização mais perfeita do material polimérico em todos os pontos, para que suas propriedades sejam constantes. Entretanto, esta adição pode ser realizada posteriormente com a utilização de concentrados ou "master-batches" ou "liquid colors", fabricados com aditivos compatíveis.

Concentrados são materiais constituídos por uma resina chamada de veículo, onde o aditivo é incorporado de maneira concentrada para depois ser dispersado ou diluído na resina final a que se destina. Essa resina normalmente é a mesma que será aditivada (DOMENE, apud FERNANDES et alii, 1987).

O PET pode ser colorido facilmente com as mesmas cores utilizadas para os vidros. Existem basicamente dois fatores que restringem a escolha de pigmentos para embalagens de PET, a alta temperatura de processamento do polímero e as exigências legais para uso em contato com alimentos (AKZO, 1988). A utilização de corantes e ou pigmentos em PET pode provocar leves variações na viscosidade intrínseca do polímero, favorecendo a formação de acetaldeído.

As embalagens de PET que se destinam a acondicionar produtos sensíveis a luz ultra violeta são, na sua maioria, nas cores amarela, verde, azul ou âmbar, dependendo do produto a ser acondicionado.

Refrigerantes carbonatados aromatizados artificialmente, tais como guaraná, limão, laranja, uva, etc., utilizam embalagens pigmentadas, porém, o limite máximo aceitável de acetaldeído residual nas embalagens é de 15,0 $\mu\text{g/l}$ (COCA-COLA, 1988). Isso porque, aromas artificiais contêm acetaldeído. Nesses casos, o residual de acetaldeído nas embalagens não afetaria o sabor desses produtos.

As embalagens pigmentadas absorvem mais calor que as sem pigmentos, podendo apresentar resultados diferenciados de níveis residuais de acetaldeído, quando estocadas em diferentes temperaturas ou durante o aquecimento da pré-forma. Cuidados devem ser tomados em relação à temperatura de estocagem e transporte pois, podem provocar deformações físicas com perdas de características físico-mecânicas. Temperaturas de estocagem acima de 55,0°C provocam instabilidade dimensional das embalagens de PET, tornando-as impróprias para uso em linhas automáticas de envase (BLANJEAN, 1989).

2.2.5. MIGRAÇÃO DE COMPOSTOS

Segundo ROBINSON & MATTHEWS (1983), em adição às características físico-mecânicas e de barreira que tem proporcionado aumento da utilização do PET em contato com alimentos, a ausência ou não de aditivos intencionais tem contribuído significativamente para o avanço desse termoplástico.

CASTLE et alii. (1989) cita que o PET foi testado através de um procedimento de migração global utilizando óleo de oliva como simulante de alimentos e os valores encontrados para compostos de baixo peso molecular foram relativamente baixos, ou seja, 0,70 mg/dm^2 a 40,0°C por dez dias e 4,0 mg/dm^2 a 175,0°C por duas horas. A presença de constituintes menores em embalagens de PET com potencial para migração tem sido estudado com relativa importância. Os níveis de acetaldeído residual em embalagens de PET tem sido monitorados por fabricantes de resina e embalagens, segundo as exigências de utilização. WYATT (1983) menciona que um simples laboratório de controle de qualidade em uma fábrica de embalagens de PET, analisa anualmente, até 50000 amostras de

embalagens para controle de acetaldeído.

KASHTOCK & BREDER (1980) estudaram a migração de etileno glicol em embalagens de PET, utilizando ácido acético a 3,0% como simulante de alimentos, estocadas durante seis meses. Os resultados mostraram níveis de 0,10 mg/kg que é muito baixo em relação ao máximo de 30,0 mg/kg permitido pela European Community by Migration from Plastics Materials and Articles.

Os mesmos autores relatam que níveis residuais de 1,50 e 1,70 mg/kg do ácido tereftálico, tem sido encontrados em filmes e embalagens de PET, respectivamente, mas a migração para alimentos utilizando simulantes como água, ácido acético e álcool à 15,0%, mostrou níveis menores que 0,01 mg/kg. Utilizando-se etanol a 50,0% e óleo de oliva, os níveis obtidos foram de 0,02 a 0,03 mg/kg, respectivamente.

Estudos anteriores demonstraram que o PET contém pequenas quantidades de oligômeros de baixo peso molecular, os quais são compostos cíclicos, dímeros e pentâmeros. Os níveis desses compostos extraídos do PET com o solvente di-cloro-metano foi de 0,06 a 1,00 mg/kg, dependendo do tipo de resina (KASHTOCK & BREDER, 1980).

SEYMOUR (1979) cita que a extração total em garrafas de PET a 250,0°C em água, mostrou resíduos de menos de 2,0 mg/kg.

CASTLE et alii, (1989) descreve um método de determinação de oligômeros pela conversão destes em ácido tereftálico, devido à inúmeras dificuldades para desenvolvimento de processos analíticos para determinação de oligômeros individuais. Embora os maiores constituintes capazes de migrar da embalagem para alimentos acondicionados sejam os oligômeros, não existem estudos publicados sobre a determinação desses compostos, quantificados e identificados individualmente.

2.3. POLICLORETO DE VINILIDENO (PVDC)

2.3.1. TEORIA

O PVdC é um polímero de natureza química polar, originado da polimerização do monômero 1,1-di-cloro-etano ou cloreto de vinilideno. O carbono e o hidrogênio são originados de derivados do petróleo, enquanto que o cloro é originado da eletrólise do sal cloreto de sódio. O monômero é polimerizado individualmente ou copolimerizado com outros monômeros para formar uma variedade de resinas para usos diversos (GRAY, 1983). Segundo BROW (1984), a maior característica de homopolímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno é a baixa permeabilidade a gases, vapores e líquidos, resistência química e à combustão.

SACHAROW (1989) cita que copolímeros de cloreto de vinilideno com cloreto de vinila, acrilatos e nitrilas, são utilizados especialmente em processamento à quente (extrusão), soluções ou dispersões para revestimentos.

O mesmo autor menciona que o monômero de cloreto de vinilideno pode ser polimerizado pelos processos de emulsão ou suspensão. Polímeros de emulsão são usados diretamente como latex, ou coagulado para o preparo de soluções de revestimento ou em processos de extrusão ou injeção.

As resinas de PVdC são utilizadas em embalagens de alimentos como material de barreira, como componente em embalagens laminadas e como soluções para revestimentos e latex.

Copolímeros de alta barreira são utilizados em embalagens rígidas termoformadas para retenção de substâncias voláteis e exclusão de gases e vapores em embalagens do tipo forma-enche-fecha e em recipientes plásticos. Esses materiais combinam a alta barreira com resistência ao "stress-cracking", sob condições de tratamentos térmicos utilizados em alimentos acondicionados (BROW, 1984).

Filmes simples de PVdC são utilizados no uso doméstico, como envoltórios para alimentos e na composição de

muitas embalagens para produtos farmacêuticos e cosméticos. Estruturas laminadas contendo PVdC são utilizadas para embalagem de carnes frescas, processadas, carnes de aves, queijos e muitos outros produtos.

GRAY (1983) cita que a aplicação de revestimento de PVdC sobre filmes de polipropileno biorientado (BOPP), proporciona aumento de 10 a 20% na barreira ao vapor de água.

Segundo TAYLOR (1986), alguns tipos de dispersões aquosas especiais, como o IXAN WA 73 da Solvay et Cie., tem sido utilizadas com satisfatória qualidade em revestimentos de embalagens de PET. Estes tipos de latex realçam as propriedades do PVdC e apresentam baixa capacidade para formar espuma, boa estabilidade mecânica, forma filme transparente e brilhante e resistência a abrasão. Acrescenta-se ainda, a boa adesão ao policloreto de vinila (PVC) e ao PET, sem aplicação de bases para prevenir delaminação durante a utilização.

2.3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS E DE BARREIRA

O PVdC possui ponto de fusão de 198,0 a 205,0°C e se decompõe rapidamente a 210,0°C. É resistente a produtos químicos, exceto a bases e ácidos fortes (SOLVAY, 1990).

Os polímeros e copolímeros de cloreto de vinilideno podem se apresentar em forma de pó ou peletes. Partículas de PVdC de 150,0 a 280,0 μm são comumente utilizadas para aplicação em processos de injeção, extrusão e laminação. Partículas de 15,0 a 25,0 μm são utilizadas para formulação de adesivos.

Conforme descrito por BROWN (1984), copolímeros de cloreto de vinilideno são injetados, comprimidos e transferidos moldados, extrusados, soprados em filmes, co-extrusados entre filmes, calandrado, moldado por sopro e extrusado em forma de filmes laminares.

D'HEUR (1986) cita que a aplicação de revestimento de PVdC para melhorar as características de barreira de embalagens para alimentos é bem conhecida e dominada.

Tecnologia similar pode ser utilizada para melhorar a performance de barreira de embalagens sopradas. O autor mostra o efeito de diferentes espessuras de revestimento de PVdC sobre o aumento de barreira a oxigênio e gás carbônico em embalagens de PET e PVC orientadas.

Para produtos sensíveis à oxidação pelo oxigênio e à perda de dióxido de carbono é necessário a utilização de material de barreira que reduza a taxa de permeabilidade a esses gases.

BLANJEAN (1989) cita que o primeiro polímero de barreira testado foi o poliacrilo nitrila (PAN) em embalagens biorientadas e com resultados satisfatórios. No entanto, tornou-se inviável pelo alto preço e suspeitas de propriedades cancerígenas do monômero acrílico-nitrila (MAN).

Outras alternativas surgiram na tentativa de novas embalagens para cerveja com propriedades de barreira, como o uso da tecnologia de co-extrusão, onde são extrusados dois ou mais polímeros simultaneamente. Inicialmente, foram utilizados materiais de barreira como o copolímero de etileno com álcool vinílico (EVOH) e o policloreto de vinilideno.

O mesmo autor menciona que na Grã-Bretanha, um pequeno mercado foi conquistado para cervejas de produção doméstica, de consumo imediato, em embalagens de 2000,0 ml de PET com revestimento de PVdC. Embalagens co-extrusadas de copolímero de polietileno tereftalato glicol (PETG) e EVOH foram introduzidas sem sucesso no mercado francês, devido ao elevado preço praticado.

A permeabilidade do PVdC é baixa, caracterizando as suas propriedades de barreira. Não é afetado quimicamente pela presença de umidade, sendo a permeabilidade a diversos solventes orgânicos muito baixa. BROWN (1984) cita as permeabilidades típicas do PVdC a vapor de água, oxigênio, gás carbônico e n-hexano. SOLVAY (1990) compara a permeabilidade a vapor de água, oxigênio e gás carbônico de outros polímeros e copolímeros de barreira com PVdC. Segundo ICI (1988), a espessura típica do revestimento de PVdC é de 8,0 a 12,0 μm , sendo que um revestimento de 8,0 μm em uma embalagem de PET de 350,0 μm de espessura para refrigerantes carbonatados, é equivalente a uma embalagem de 750,0 μm de PET.

NONNI (1985) relaciona a estabilidade com o ganho máximo de oxigênio para alguns produtos alimentícios acondicionados em PET com revestimento de PVdC.

NEWTON (1986) cita que o ganho de oxigênio através da parede de uma embalagem de PET revestida com PVdC é função da espessura desse revestimento e do volume da embalagem.

Uma nova técnica chamada OXBAR para obtenção de embalagens de alta barreira, foi desenvolvida pela empresa Carnaud Metal Box - CMB, na Inglaterra (CMB, 1990). Essa técnica consiste na aplicação de um polímero de poliamida e sal de cobalto com ácido carboxílico. O sal de cobalto catalisa a reação da poliamida com o oxigênio que penetra através da parede da embalagem, impedindo-o de atravessar e entrar em contato com o produto acondicionado.

2.3.3. PROCESSOS DE APLICAÇÃO DE PVDC EM EMBALAGENS SOPRADAS

O revestimento externo de PVdC em embalagens sopradas pode ser aplicado por diversos processos, segundo considerações de NONNI (1985) ; D'HEUR (1986). Esses processos possuem patentes de grandes empresas com a finalidade de proteger as tecnologias desenvolvidas e vender os respectivos equipamentos.

Atualmente, são conhecidos os seguintes processos:

- i. Imersão
- ii. Spray no ombro com posterior fluidez
- iii. Rolagem na superfície de latex
- iv. Indução por rolo transferidor

Todos os processos necessitam esgotar o excesso de latex aplicado e posterior secagem.

NONNI (1985) menciona que o tempo de esgotamento do latex aplicado, vai de 15,0 a 90,0 segundos, dependendo do processo utilizado.

As temperaturas de secagem variam com o tipo de polímero utilizado, e temperaturas acima da faixa estabelecida podem provocar deformações físicas nas embalagens.

BLANJEAN (1989) relata que, antes da aplicação do revestimento de PVdC, as embalagens são devidamente lavadas com solução aquosa de detergente comercial para remoção de impurezas que possam influenciar na aderência do latex. Após a lavagem, as embalagens são secas cuidadosamente a $58,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ por uma hora e levadas ao processo de revestimento. Após a aplicação e esgotamento do excesso de latex, as embalagens são levadas à secagem em fornos de ar quente a $60,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$ por dois minutos e posteriormente resfriadas, paletizadas e estocadas.

O mesmo autor menciona que para o tratamento de 6000 embalagens/h de 2000,0 ml a $58,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$, a secagem demanda seis minutos, sendo que a distância entre eixos dos elementos porta-embalagem da linha, é de 12,50 cm e o túnel de secagem tem aproximadamente 75,0 m de comprimento. Nada impede a construção de túneis que comportem diversas linhas de porta-embalagens paralelas, porém, isso complica sobremaneira os elementos mecânicos de alimentação do túnel e sobretudo, dificilmente se consegue garantir uma temperatura de secagem uniforme ao redor de cada embalagem.

PIERCE (1987) comenta que o processo de revestimento de PVdC em embalagens de PET pode trazer economias nos custos de produção e aumentar significativamente a vida útil dos produtos acondicionados, pelo incremento de barreira proporcionado pelo PVdC.

A Solvay et Cie. da Bélgica, desenvolveu um processo para aplicação de revestimento de PVdC em pré-formas de PVC para a fabricação de embalagens sopradas biorientadas (BLANJEAN, 1989). O processo é integrado com o equipamento de sopro e consiste basicamente na imersão das pré-formas recém-injetadas, ainda aquecidas ($140,0 \pm 5,0^{\circ}\text{C}$), em latex de PVdC, facilitando a secagem. Um aquecimento de apoio pode ser feito por meio de lâmpadas de radiação infra-vermelho.

Durante a operação de imersão e secagem, a temperatura da pré-forma cai a 105,0-110,0°C, que é a faixa ideal para a biorientação do PVC. A pré-forma revestida e seca pode ser soprada em seguida para a obtenção da embalagem final. As vantagens desse processo são:

- i. Não é necessário lavagem porque a aderência da pré-forma à quente é excelente,
- ii. O revestimento de PVdC é biorientado ao mesmo tempo que o PVC, assegurando boas propriedades de barreira;
- iii. O tempo de secagem é bem menor, cerca de 10,0 segundos, em função da alta temperatura de secagem,
- iv. O equipamento de aplicação de PVdC pode estar integrado na sopradora, economizando espaço e mão-de-obra,
- v. A qualidade final é boa, pois a existência ou não de ranhuras ou estampagem não apresenta problemas porque o revestimento é feito na pré-forma, com paredes lisas,
- vi. O processo é econômico devido a índices muito baixos de perdas durante a fabricação.

Segundo D'HEUR (1986), a aplicação de dispersões aquosas de PVdC apresenta alguns problemas, quando utilizadas para revestimentos de embalagens, tais como: dificuldade de remoção de toda a umidade presente e instabilidade de aderência do revestimento, mesmo em embalagens preparadas previamente.

ONASCH & JUNK (1988) relatam que o processo de revestimento de PVdC em embalagens sopradas, compete fortemente com o processo de co-extrusão. Isso é mais evidente no campo das embalagens opacas que nas transparentes. É uma vantagem do processo, proporcionar revestimento externo transparente, o que é muito difícil em co-extrusão, onde o polímero de barreira quase sempre encontra-se entre outras camadas de polímeros.

WITT (1984) menciona que a empresa BASF AG desenvolveu uma dispersão de PVdC que aplicada em embalagens de PVC e PET reduz em 50,0% a taxa de permeabilidade a gases.

ANON. (1986) cita que a empresa ICI Americas Ltda., desenvolveu um revestimento de PVdC para aplicação em embalagens rígidas de PET, para ser utilizado nos processos mencionados anteriormente. Esse revestimento pode ser aplicado em embalagens de molhos, sucos de frutas, conservas, bebidas carbonatadas e em produtos farmacêuticos, sendo mais econômico quando comparado às embalagens co-extrusadas de alta barreira.

ANON. (1990) cita que foi realizado uma Joint Venture entre as empresas Airco Coating Technology da Inglaterra e Eastman Chemical Company dos E.U.A. para a fabricação de equipamentos para aplicação de um revestimento reciclável, com a finalidade de melhorar a barreira a oxigênio em embalagens de PET. A tecnologia foi desenvolvida pela Airco e envolve a deposição de um plasma químico chamado QLF. O filme transparente de sílica é depositado sobre as embalagens de PET a uma espessura menor que 3,0 μm .

2.4. MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM PET

WYATT (1983) descreve um método semi-automático para a determinação de acetaldeído no espaço interno de embalagens de PET por cromatografia gasosa.

EASTMAN (1986) cita um método semi-automático adaptado a um sistema contendo dezesseis válvulas para dezesseis embalagens, sendo analisadas simultaneamente por cromatografia gasosa, segundo programas de computador.

DONG et alii. (1980) descreve um método para determinar acetaldeído em resinas, pré-formas e embalagens de PET por cromatografia gasosa. Segundo o autor a quantificação de acetaldeído em resinas e pré-formas ajuda a prever níveis iniciais em embalagens sopradas.

A ENCON (1989) desenvolveu teste acelerado para determinação do conteúdo de acetaldeído no espaço interno de embalagens sopradas de PET, utilizando a condição de $60,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ por uma hora. O erro médio encontrado em 403 amostras analisadas, comparando com o método $22,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ por 24 horas foi de 0,168 $\mu\text{g/l}$.

Os métodos descritos pelos autores citados são variações do modelo utilizado nesse estudo com a finalidade de facilitar ou dinamizar a utilização das análises em linhas automáticas de fabricação de embalagens. As respostas podem ser mais rápidas com significativa redução de custos.

3. MATERIAL E MÉTODOS

Parte dos experimentos foi conduzida na empresa Scarpa Plásticos Ltda., Campinas, São Paulo - SP.

A pré-forma utilizada foi de $53,0 \pm 0,5$ g e com espessura de parede de $4,50 \pm 0,1$ mm, para uma embalagem final de 2000,0 ml com fundo côncavo.

3.1. DELINEAMENTO DO EXPERIMENTO

As amostras sopradas foram paletizadas e condicionadas a 25,0; 35,0; 45,0; $55,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e à temperatura ambiente. Diariamente, durante cinco dias, cinco amostras em duplicata com e sem revestimento de PVdC foram analisadas segundo procedimento descrito por COCA-COLA (1988) e calculadas as médias de acetaldeído.

Após atingida cada condição do teste, as amostras foram deixadas a $22,0 \pm 2,0^\circ\text{C}/1\text{h}$ para estabilização da pressão interna. Durante a estocagem em armazem, diariamente, foram lidos os valores de temperatura e umidade relativa.

Na interpretação dos resultados foi utilizado análise estatística de variância.

3.2. MATÉRIAS-PRIMAS UTILIZADAS

As matérias-primas utilizadas foram o PET (X 5122 C) da Imperial Chemical Industries do Brasil S.A. (ICI), São Paulo e a resina PVdC (F 288 E) da Dow Química Ltda., São Paulo. O nível inicial de acetaldeído no PET virgem era de 2,50 mg/kg, determinado segundo método desenvolvido pela Celbrás Química e Textil S.A., São Paulo.

3.3. EQUIPAMENTOS DE TRANSFORMAÇÃO

Na injeção das pré-formas foi utilizado equipamento da PIC PETERSEN e Cia. Ltda., com capacidade nominal para, aproximadamente, 3800 unidades/h. No sopro das embalagens utilizou-se equipamento da BEKUM do BRASIL Indústria e Comércio Ltda., com capacidade para, aproximadamente, 3200 unidades/h.

3.4. PREPARO DAS AMOSTRAS DE PRÉ-FORMAS

As amostras de pré-formas foram obtidas de uma mesma cavidade do molde de injeção contendo 32 cavidades. Esse cuidado foi tomado devido ao fato de que a posição das pré-formas em relação ao bico de injeção do equipamento exerce influência nos níveis residuais de acetaldeído (KRUPP, 1988).

O número de amostras foi obtido segundo o delineamento do experimento e em condições controladas de operação do equipamento (ICI, 1988).

Na secagem da matéria-prima as condições foram de $175,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}/6\text{h}$ e $-40,0^{\circ}\text{C}$ de ponto de orvalho. A secagem da resina foi feita por batelada onde o funil foi carregado com aproximadamente 2000,0 kg. O ar seco e aquecido foi soprado na parte inferior do funil e retirado na parte superior para desumidificação e retorno. Condições do ar de secagem diferentes de $170,0-175,0^{\circ}\text{C}$ por 4 a 6 horas e $-40,0-20,0^{\circ}\text{C}$ de ponto de orvalho podem provocar degradação do polímero e, conseqüentemente, perda das propriedades físico-químicas e formação de acetaldeído (KRUPP, 1988).

Na injeção das pré-formas, a temperatura utilizada foi $270,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$. Temperaturas acima dessa faixa provocam fracionamento das cadeias poliméricas e aparecimento de compostos de baixo peso molecular, conseqüentemente ocorre formação de acetaldeído.

Considerando-se que a temperatura de fusão do polímero tende a aumentar quando fica estacionado no canhão da injetora, as pré-formas foram produzidas sequencialmente sem paradas, a fim de evitar degradação térmica do polímero com formação de acetaldeído e possibilidades de variação desse composto dentro do mesmo lote.

Na injeção das pré-formas foi utilizado ciclo de 30,0 segundos, isso porque quanto maior o ciclo de injeção ($>30,0$ segundos), maior a probabilidade de ocorrer formação de acetaldeído.

Durante o processo de injeção das pré-formas, utilizou-se baixa pressão traseira no extrusor ($300,0 \text{ kgf/cm}^2$) e velocidade de rosca de $35,0\text{--}40,0 \text{ rpm}$. É recomendável trabalhar com baixa pressão e baixa velocidade de rosca para diminuir o atrito e a temperatura do polímero em fusão.

As condições climáticas da sala de injeção foram fixadas em $20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e $50,0 \pm 5,0 \%$ de umidade relativa, a fim de evitar condensação e absorção de água pelo polímero fundido, provocando degradação por hidrólise.

A temperatura da água de resfriamento do molde durante a injeção das pré-formas foi $4,5 \pm 2,0^\circ\text{C}$. Um molde eficientemente resfriado minimiza o problema de condensação e hidrólise do polímero.

3.5. PREPARO E APLICAÇÃO DO VERNIZ DE PVDC

O verniz foi preparado utilizando-se os solventes tolueno e tetra-hidro-furano em resina de PVdC nas proporções 3:5:2 (v/v). Na aplicação do verniz, foi montado um equipamento protótipo de operação manual em três estágios com capacidade para 250 unidades/h e ciclo de, aproximadamente 15 segundos. O primeiro estágio tratou-se de um tanque onde o verniz foi mantido em nível desejado com temperatura e viscosidade controladas. No segundo estágio foram adaptadas resistências elétricas aletadas, nas laterais e ventiladores na parte inferior.

No terceiro estágio foram adaptados ventiladores voltados paralelamente à passagem das pré-formas. As pré-formas foram imersas no verniz até a região abaixo do anel de suporte, secadas com ar quente a $80,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$, resfriadas com ar frio a $20,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ e estocadas a $22,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$ (Figura 6).

3.6. SOPRO DAS PRÉ-FORMAS

Os equipamentos para sopro de embalagens de PET diferem, basicamente, no sistema de aquecimento das pré-formas para posterior estiramento e sopro.

Os equipamentos BEKUM apresentam sistema de aquecimento com cinco estágios ou fornos de radiação infra-vermelho, proporcionando aquecimento homogêneo e permitindo que as pré-formas atinjam a temperatura ótima de sopro que é a temperatura de transição vítrea, situada na faixa de $90,0$ a $110,0^\circ\text{C}$ (COFFMAN, 1988). Devido a isso e por estarem disponíveis na unidade fabril da Scarpa Plásticos Ltda., em Campinas, os equipamentos BEKUM foram utilizados no sopro das embalagens.

Nesse estágio da produção das embalagens não ocorre formação de acetaldeído, apenas maior difusão pela diminuição da espessura da parede, de $4,50 \pm 0,1$ mm na pré-forma reduz-se para $0,25$ a $0,30$ mm na embalagem final (ICI, 1988).

3.7. DETERMINAÇÃO DO PESO E ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE PVDC

O peso expresso em gramas (g) do revestimento de PVdC foi determinado pesando-se a pré-forma antes e após a aplicação do verniz, utilizando-se balança semi-analítica marca Mitutoyo.

A espessura expressa em micrometros (μm) foi determinada removendo-se o revestimento de PVdC de uma área de $72,0\text{ cm}^2$ da embalagem, através do solvente tetra-hidro-furano e usando-se

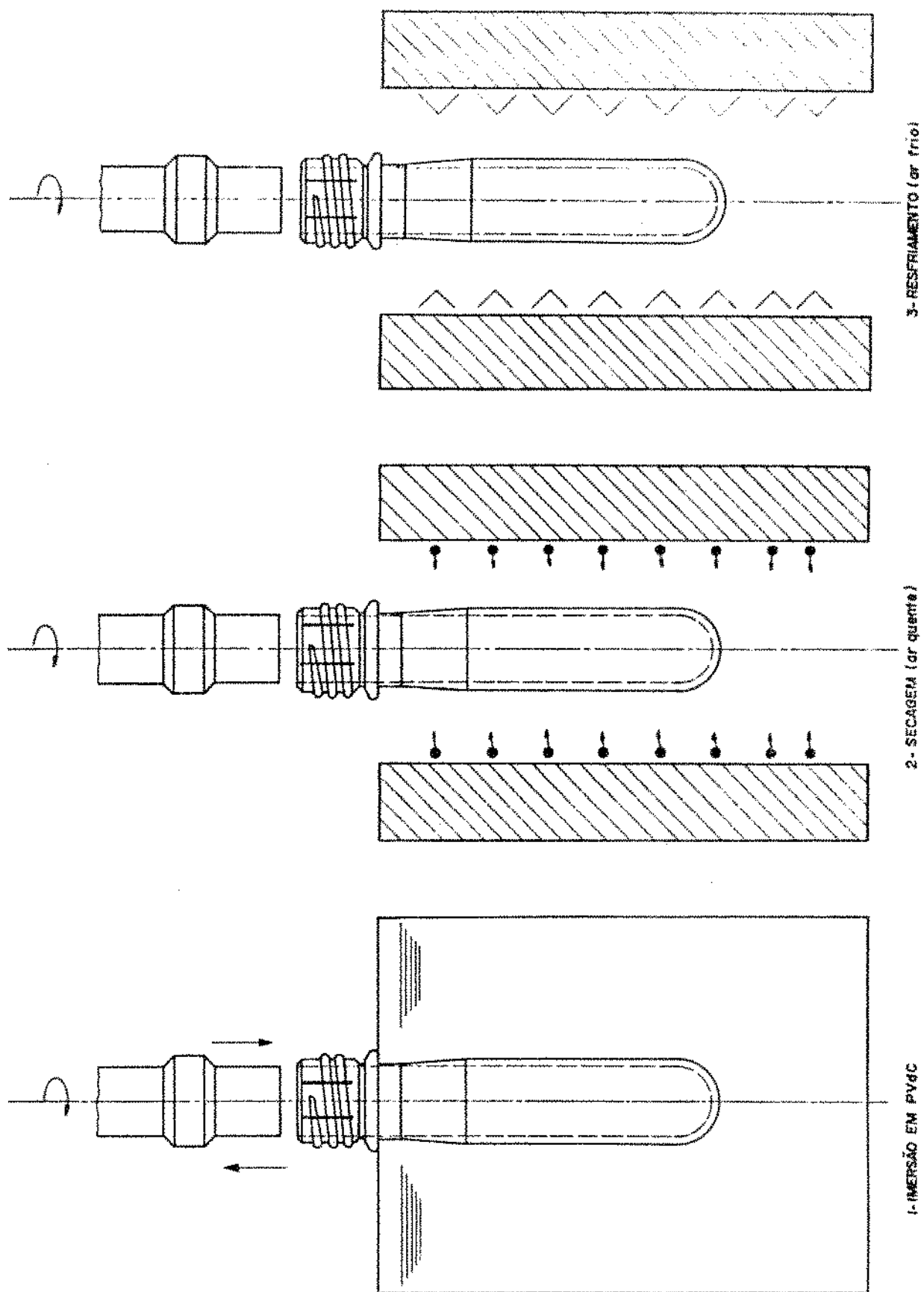


FIGURA 6. Esquema do equipamento protótipo de aplicação de PVdC em pré-formas de PET, projetado para esse estudo.

os seguintes cálculos, segundo KAVANAGH & HAYES (1989):

$$V = \frac{m}{\rho} \quad \text{e} \quad E = \frac{V \times 10000}{Ae}$$

Onde:

V = Volume do revestimento de PVdC em cm^3 ,

ρ = Densidade do PVdC em g/cm^3 ($1,70 \text{ g/cm}^3$),

m = Peso do revestimento de PVdC em g,

E = Espessura do revestimento de PVdC em μm ,

Ae = Área da superfície do revestimento de PVdC na embalagem em cm^2 .

3.8. DETERMINAÇÃO DA ESPESSURA DA PAREDE DA EMBALAGEM DE PET

Após a extração do revestimento de PVdC, a espessura da parede foi determinada de amostras de $2,50 \text{ cm}^2$ retiradas da embalagem e utilizando-se um micrômetro digital marca Mitutoyo.

3.9. MÉTODO PADRÃO PARA DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO DE ACETALDEÍDO NO ESPAÇO INTERNO DE EMBALAGENS DE PET.

Segundo COCA-COLA (1988), utilizou-se a seguinte metodologia para quantificar acetaldeído no espaço interno das embalagens após 24 horas do sopro:

3.9.1. EQUIPAMENTOS E SOLUÇÃO PADRÃO

Micro seringa de 10,0 μ l,
Frasco de vidro de 1000,0 ml com tampa provida de septo de silicone,
Nitrogênio comercial para jatear as embalagens,
Tampas de embalagens providas de septo de silicone,
Solução padrão de acetaldeído em água (1,0 mg/ml),
Bomba de vácuo marca PRIMAR modelo 141 tipo 2VC e manômetro marca SALCAS modelo 0-760 mm Hg,
Cromatógrafo a gás modelo CG 37 da INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG, com detector de ionização de chama,
Loop de amostragem de gás (Figura 7),
Integrador-registrador da INSTRUMENTOS CIENTÍFICOS CG, modelo CG 300.

3.9.2. CONDIÇÕES RECOMENDADAS PARA REALIZAÇÃO DA ANÁLISE

Coluna de vidro (3,0x 1828,0 mm) com enchimento Porapak QS.80/100 "mesh", marca CG 4600,
Temperatura da coluna de 140,0°C ou suficiente para obter um tempo de retenção de pelo menos 2,0 minutos,
Detector de ionização de chama a 250,0°C,
Amostragem por seringa ou pelo sistema loop,
Nitrogênio a 40,0 ml/min como gás de arraste,
Hidrogênio e oxigênio a 40,0 ml/min,
Integrador-registrador.

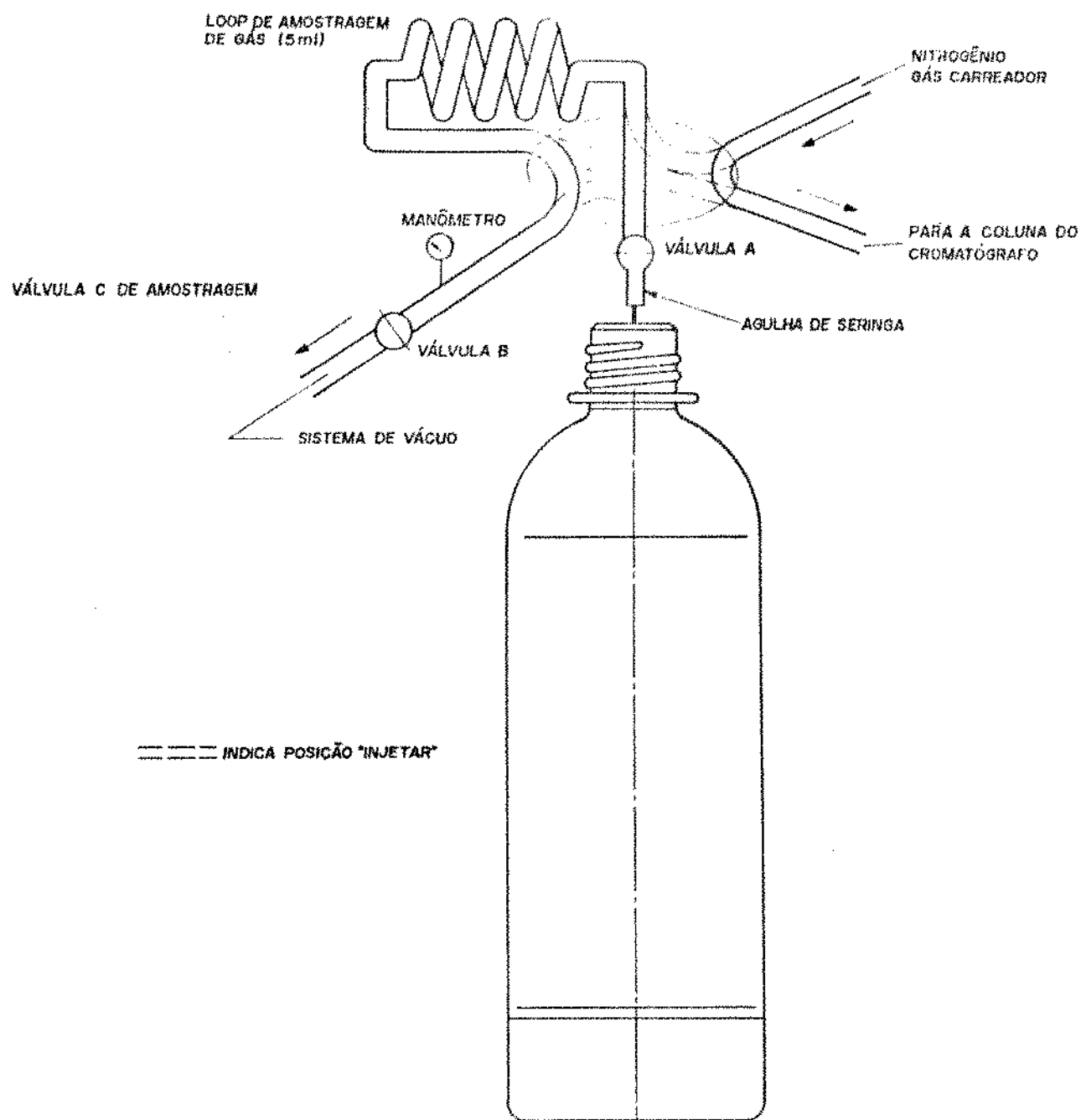


FIGURA 7. Sistema Loop de amostragem de gás mostrado na posição Loop cheio (COCA-COLA, 1988).

3.9.3. PREPARO DAS AMOSTRAS PARA ANÁLISE

As embalagens foram jateadas com fluxo contínuo de nitrogênio por 20,0 segundos e fechadas imediatamente com tampas providas de septos de silicone. Cada amostra foi devidamente identificada e analisada conforme o delineamento do experimento.

3.9.4. PREPARO DOS PADRÕES DE ACETALDEÍDO

O padrão de acetaldeído foi preparado uma hora antes de se iniciar a bateria de testes.

Tomou-se um frasco de vidro de 1000,0 ml, fluxou-se com nitrogênio por 20 segundos e fechou-se com tampa provida de septo de silicone.

Injetou-se 5,0 ml de uma amostra de gás deste frasco no cromatógrafo. Esta amostra foi o branco.

O cromatograma não apresentou nenhum pico no tempo de retenção para acetaldeído.

Com a seringa de 10,0 μ l, injetou-se no frasco, 4,0 μ l de uma solução padrão de acetaldeído em água a 1,0 mg/ml.

A concentração da solução de acetaldeído e o volume do frasco de vidro, eram conhecidos com precisão.

Deixou-se o frasco à temperatura ambiente por 30,0-45,0 minutos até que a solução aquosa evaporasse.

Injetou-se em triplicata amostras de 5,0 ml retiradas do frasco de vidro. Obteve-se uma contagem média de área e determinou-se o fator resposta (contagem/concentração) para a bateria de testes. A cada bateria de testes fez-se a checagem do fator resposta, o qual não variou mais que 5,0% em relação ao anterior (COCA-COLA, 1988).

3.9.5. ANÁLISE DAS EMBALAGENS

Após o procedimento definido no delineamento do experimento e permanência das embalagens por 24 horas a $22,0 \pm 2^\circ\text{C}$, injetou-se 5,0 ml de cada amostra no cromatógrafo, conforme descrito a seguir:

Com o sistema loop de amostragem de gás na posição cheio, fechou-se a válvula A, abriu-se a válvula B e limpou-se o loop com a bomba de vácuo. Fechou-se a válvula B.

Introduziu-se a embalagem amostra, perfurando o septo de silicone com a agulha do loop e abriu-se a válvula A. Uma amostra de 5,0 ml de gás foi então removida da embalagem para o loop, e a leitura no manômetro caiu a zero. Fechou-se a válvula A. Colocou-se a válvula C de amostragem para a posição de injetar. O fluxo de gás de arraste levou a amostra para a coluna.

Após a amostra ter eluído da coluna, retornou-se a válvula C para a posição cheio e repetiu-se o processo com a amostra seguinte.

3.9.6. PURIFICAÇÃO DAS SOLUCÕES DE ACETALDEÍDO

Considerando-se que o acetaldeído é pouco estável, tendendo-se a oxidar e polimerizar, produzindo soluções padrões sem precisão, a menos que sejam cuidadosamente preparadas, o seguinte procedimento foi utilizado segundo COCA-COLA (1988):

a). MATERIAIS UTILIZADOS

Micro destilador marca BERSE

Balança analítica marca METTLER

Balão volumétrico de 250,0 ml

Água destilada desaerada

Acetaldeído P.A. (RIEDEL-DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER)

Gelo seco

Pipetas Pasteur

Pérolas de vidro

Nitrogênio puro da WHITE MARTINS S.A

Manta de aquecimento com termostato

b). PROCEDIMENTO

Montou-se o microdestilador com água gelada através do condensador e o frasco coletor imerso em gelo seco,

Colocou-se aproximadamente 50,0 ml de acetaldeído P.A. no frasco de destilação e aqueceu-se a $22,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$, para iniciar a destilação.

Desprezou-se os 5,0-10,0 ml iniciais. Coletou-se os próximos 10,0-20,0 ml de acetaldeído, mantendo-se a temperatura a $22,0 \pm 2,0^{\circ}\text{C}$.

Removeu-se o frasco coletor, injetou-se nitrogênio e fechou-se. Adicionou-se cerca de 245,0 ml de água destilada em um balão volumétrico de 250,0 ml e borbulhou-se nitrogênio para diminuir o oxigênio dissolvido,

Tarou-se o peso (g) do conjunto (balão/água/tampa) na balança e, adicionou-se rapidamente cerca de 250,0 mg de acetaldeído recém-destilado à água. Essa operação foi mais facilmente realizada utilizando-se pipetas Pasteur. Fechou-se e misturou-se bem.

Completoou-se o volume do balão com água destilada desaerada, misturou-se bem e injetou-se nitrogênio no espaço livre.

Analísou-se três alíquotas de 2,0 ml desta solução pelo procedimento de Padronização de Soluções Aquosas de Acetaldeído e determinou-se a concentração exata de acetaldeído na solução. A determinação foi feita logo após o preparo da solução.

Transferiu-se a solução com pipeta Pasteur para cubetas de 2,0 ml providas de septos revestidos de teflon. As cubetas foram enchidas até transbordar para a eliminação do espaço vazio e em seguida fechadas.

Cada cubeta foi identificada com a concentração e estocada em refrigerador até o momento do uso.

3.9.7. PADRONIZAÇÃO DAS SOLUCÕES AQUOSAS DE ACETALDEÍDO

Segundo COCA-COLA (1988), após a purificação das soluções de acetaldeído, procedeu-se a padronização conforme descrito abaixo.

Uma solução aquosa de aproximadamente 1,0 mg/ml de acetaldeído foi preparada e padronizada volumetricamente.

Primeiramente, a solução foi padronizada pela adição de bissulfito de sódio, para formar o complexo acetaldeído-bissulfito para então destruí-lo com base e, titular o bissulfito liberado com iodo padrão. A solução foi usada como padrão para calibrar o cromatógrafo na determinação de acetaldeído nas embalagens (ANEXO 6)

a). MATERIAIS

Buretas de 25,0 e 50,0 ml

Pipetas de 2,0; 10,0; 25,0 e 50,0 ml

Balão volumétrico de 100,0; 250,0; 500,0 e 1000,0 ml

Pipetas Pasteur

Provetas de 10,0 e 50,0 ml

Bequer de 10,0 e 50,0 ml

Erlenmeyer de 125,0 ml

b). REAGENTES (Merck S. A. Indústrias Químicas)

Ácido acético glacial

Bissulfito de sódio

Carbonato de sódio anidro

Iodo e Iodeto de potássio

Solução de amido indicador

Solução de acetaldeído em água
Solução padrão 0,1 N de tiosulfato de sódio
Dicromato de potássio seco a 100,0°C
Ácido clorídrico 1,0 N

C).-PREPARO DAS SOLUCÕES

Para cada bateria de testes, as soluções foram preparadas conforme descrito abaixo. Segundo COCA-COLA (1988), algumas soluções são instáveis e é recomendável, todas as vezes em que o procedimento for utilizado, que as soluções devam ser recém-preparadas.

Dissolveu-se 80,0 g de carbonato de sódio anidro em aproximadamente 500,0 ml de água destilada em um balão volumétrico de 1000,0 ml. Após dissolução total, adicionou-se vagarosamente 20,0 ml de ácido acético glacial de uma proveta e completou-se o volume para 1000,0 ml.

Dissolveu-se $1,0 \pm 0,1$ g de bissulfito de sódio em água destilada, transferiu-se para um balão volumétrico de 100,0 ml e completou-se o volume.

Dissolveu-se aproximadamente 25,0 g de tiosulfato de sódio em 1000,0 ml de água destilada. Ferveu-se lentamente durante 5,0 minutos e transferiu-se, enquanto aquecido, para o balão volumétrico. Armazenou-se a solução no escuro e em local frio.

Pipetou-se 50,0 ml de tiosulfato de sódio 0,1 N em um balão volumétrico de 100,0 ml e completou-se o volume com água destilada.

Pipetou-se 25,0 ml de solução padrão de tiosulfato de sódio 0,1 N para um balão volumétrico de 250,0 ml e completou-se o volume com água destilada.

Dissolveu-se $1,0 \pm 0,1$ g de amido em 10,0 ml de água gelada. Adicionou-se a 200,0 ml de água fervente e ferveu-se até a solução ficar transparente.

Deixou-se em repouso por uma noite e utilizou-se o líquido sobrenadante como indicador.

Dissolveu-se $25,0 \pm 0,5$ g de iodeto de potássio em cerca de 25,0 ml de água destilada em um balão volumétrico de 1000,0 ml. Dissolveu-se cuidadosamente $12,7 \pm 0,1$ g de iodo nesta solução e completou-se o volume para 1000,0 ml com água destilada. Pipetou-se 50,0 ml da solução de iodo 0,1 N em um balão de 500,0 ml e completou-se o volume com água destilada.

d). PADRONIZAÇÃO

Pesou-se 0,200-0,230 g de dicromato de potássio, seco a $100,0^{\circ}\text{C}$ por 2 horas, e colocou-se em um frasco com tampa esmerilhada. Dissolveu-se em 80,0 g de água destilada contendo 2,0 g de iodeto de potássio. Adicionou-se, com agitação, 20,0 ml de ácido clorídrico 1,0 N e, imediatamente, colocou-se o frasco no escuro por aproximadamente 10,0 minutos. Titulou-se com solução de tiosulfato de sódio, adicionando solução de amido indicador após maior parte do iodo ter sido consumido. Calculou-se a média de três repetições e achou-se a normalidade da solução de tiosulfato de sódio:

$$N = \frac{\text{peso (g) dicromato de potássio}}{\text{volume (ml) tiosulfato de sódio} \times 49,032}$$

Pipetou-se 25,0 ml da solução de iodo 0,01 N em um erlenmeyer de 125,0 ml e titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio 0,01 N, até que aparecesse cor amarelo pálido. Enxaguou-se os lados do frasco com água destilada. Adicionou-se gotas de solução de amido indicador e titulou-se até que a cor azul desaparecesse. Calculou-se a média de três titulações e a normalidade da solução de iodo:

$$N_{si} \times V_i = N_t \times V_t$$

Onde:

N_{si} = Normalidade da solução de iodo

V_i = Volume de iodo em ml

N_t = Normalidade do tiosulfato de sódio

V_t = Volume de tiosulfato de sódio em ml

Utilizando-se uma proveta, adicionou-se 10,0 ml de solução de bissulfito de sódio a 1,0% em um erlenmeyer. Adicionou-se 2,0 ml de solução aquosa de acetaldeído, utilizando uma pipeta com a ponta dentro da solução de bissulfito de sódio.

Adicionou-se algumas gotas de solução de amido indicador através de pipeta Pasteur e agitou-se lentamente o frasco por 2,0 a 3,0 minutos.

Adicionou-se iodo 0,01 N por uma bureta, até que a solução se tornasse azul. Destruiu-se o excesso de iodo pela adição de gotas de tiosulfato de sódio 0,05 N, utilizando-se uma pipeta, até que a solução se tornasse novamente clara.

Adicionou-se solução de iodo 0,01 N por uma bureta até que aparecesse cor azul claro.

Resfriou-se a solução em um banho de gelo por 10,0 a 12,0 minutos.

Adicionou-se 25,0 ml de solução gelada de carbonato de sódio, utilizando proveta,

Titulou-se o bissulfito de sódio liberado com iodo 0,01 N até que aparecesse cor azul claro.

Anotou-se o volume de iodo gasto. Repetiu-se o procedimento por mais duas vezes e calculou-se a média. Uma determinação branco foi preparada com 20,0 ml de água destilada, utilizando o mesmo procedimento.

e). CÁLCULOS

i. NORMALIDADE DO IODO

1,0 ml de iodo 0,01 N é equivalente a 0,220 mg de acetaldeído.

$$N_i \times V_i = N_t \times V_t$$

Onde:

N_i = Normalidade do iodo

V_i = Volume de iodo em ml

N_t = Normalidade do tiosulfato de sódio

V_t = Volume do tiosulfato de sódio em ml

ii. CONCENTRAÇÃO DO ACETALDEÍDO EM SOLUÇÃO AQUOSA

$$C_a = \frac{N_i \times 0,220 \times (V_i - B)}{0,01 \times V_a}$$

Onde:

C_a = Concentração de acetaldeído em mg/ml

N_i = Normalidade do iodo

V_i = Volume do iodo em ml

V_a = Volume de acetaldeído utilizado em ml

B = Branco

Após os procedimentos descritos nos itens 3.9.1.; 3.9.2. e 3.9.3., foram feitos os seguintes cálculos (COCA-COLA, 1988):

a). CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO NO GÁS PADRÃO

$$C_g = \frac{V_s \times C_s}{V_f}$$

Onde:

Cg = Concentração de acetaldeído no gás padrão em $\mu\text{g/l}$

Vs = Volume da solução aquosa de acetaldeído injetado em μl ,

Cs = Concentração da solução aquosa de acetaldeído em mg/l ,

Vf = Volume do frasco de vidro em litros.

b.) FATOR RESPOSTA

$$\text{FR} = \frac{\text{Cmp}}{\text{Cg}}$$

Onde:

FR = Fator resposta,

Cmp = Contagem de área média para o gás padrão.

Cg = Concentração do gás padrão em $\mu\text{g/l}$

c). CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO EM CADA EMBALAGEM

$$\text{CE} = \frac{\text{Caa}}{\text{FR}}$$

Onde:

CE = Concentração de acetaldeído na embalagem em $\mu\text{g/l}$

Caa = Contagem da área da amostra,

FR = Fator resposta

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ESPESSURA DA PAREDE DAS EMBALAGENS TESTADAS

A Tabela 1 mostra os valores de espessura em μm , a partir do corte das embalagens em formatos de $2,50\text{ cm}^2$ e posterior leitura.

A COCA-COLA (1988) cita que a espessura mínima da parede lateral da embalagem de PET de 2000,0 ml para que ofereça a barreira desejável é de 0,25 mm. Com base no valor médio encontrado ($0,33 \pm 0,02\text{ mm}$), esta espessura atende as exigências de mercado.

COFFMAN (1988) menciona que a distribuição de espessura na parede da embalagem é fundamental para a manutenção das propriedades de barreira, devido ser nessa região que ocorre maior grau de biorientação molecular.

Os resultados obtidos nas amostras testadas foram satisfatórios, verificando-se pequena variação sem significância entre as amostras. Essa ocorrência é comum em sopro de embalagens de PET.

A distribuição de espessura em embalagens de PET depende fundamentalmente da qualidade da pré-forma no processo de injeção (ordenação molecular), da temperatura de aquecimento e do desenho da mesma. A pré-forma em uso atual pela empresa foi projetada para apresentar $4,50 \pm 0,1\text{ mm}$ de espessura e perfeito arranjo molecular. No controle de qualidade, são analisadas em luz polarizada a $0,0$, $45,0$ e $90,0^\circ$ para verificação do fluxo do polímero, logo após o processo de injeção (INTER-TECH, 1985).

4.2 PESO E ESPESSURA DO REVESTIMENTO DE PVDC

A Tabela 2 mostra o peso e espessura do revestimento de PVdC aplicado nas pré-formas através do processo protótipo desenvolvido.

TABELA 1. Espessura da parede das embalagens testadas.

Amostra	Espessura (mm)	Amostra	Espessura (mm)
1	0,35	16	0,34
2	0,32	17	0,35
3	0,32	18	0,36
4	0,32	19	0,33
5	0,33	20	0,32
6	0,35	21	0,34
7	0,35	22	0,34
8	0,32	23	0,33
9	0,34	24	0,32
10	0,33	25	0,35
11	0,31	26	0,35
12	0,32	27	0,33
13	0,35	28	0,34
14	0,34	29	0,35
15	0,32	30	0,32
$\bar{x} = 0,33$	$\sigma = 0,014$	Erro médio = 0,0026	

TABELA 2. Peso e espessura do revestimento de PVdC nas embalagens testadas.

Amostra	Peso	Espessura	Amostra	Peso	Espessura
	(g)	(μm)		(g)	(μm)
1	0,210	17,15	16	0,215	17,56
2	0,220	17,17	17	0,220	17,17
3	0,215	17,56	18	0,210	17,15
4	0,230	18,79	19	0,210	17,15
5	0,220	17,97	20	0,210	17,15
6	0,230	18,79	21	0,221	18,05
7	0,221	18,05	22	0,211	17,23
8	0,231	18,87	23	0,213	17,40
9	0,220	17,97	24	0,218	17,80
10	0,215	17,56	25	0,220	17,97
11	0,218	17,81	26	0,215	17,56
12	0,233	19,03	27	0,212	17,32
13	0,231	18,87	28	0,235	19,10
14	0,232	18,95	29	0,240	19,60
15	0,200	16,33	30	0,218	17,81
$\bar{x}_p = 0,220$	$\sigma = 0,0094$		Erro médio = 0,0017		
$\bar{x}_e = 17,89$	$\sigma = 0,7778$		Erro médio = 0,1420		

BLANJEAN (1989) cita que o revestimento de PVdC em pré-formas pelo processo de imersão é variável, podendo chegar até 20,0 μm dependendo da viscosidade do latex ou verniz. O valor médio alcançado foi 17,89 μm , um pouco superior aos demais, porém tecnicamente satisfatório. Os valores de espessura obtidos no estudo proporcionaram boa cobertura das embalagens, boa aderência ao PET e boa capacidade de biorientação molecular. Como um dos objetivos do trabalho foi verificar o efeito do PVdC sobre retenção de acetaldeído, a maior espessura alcançada no experimento permitirá melhor confirmação do efeito.

NEWTON (1986) menciona que a espessura do revestimento de PVdC pode variar de 5,0 a 15,0 μm , dependendo do tamanho e formato da embalagem e da proteção requerida.

ICI (1988) cita que a aplicação de PVdC pelo processo Spray pode proporcionar espessura de 8,0 a 12,0 μm .

4.3. EFEITO DO REVESTIMENTO DE PVDC SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO À TEMPERATURA AMBIENTE

A Figura 8 mostra o perfil de queda da concentração de acetaldeído durante a estocagem à temperatura ambiente (ANEXO 1). A média das temperaturas foi de 27,0°C e das umidades relativas 63,5%, medidas diariamente durante cinco dias através de um termohigrômetro. Após 24 horas de estocagem a queda da concentração de acetaldeído foi significativa, em ambas as amostras. De acordo com os resultados obtidos com e sem PVdC, estocadas à temperatura ambiente, não houve diferença significativa ($P < 0,05$) entre as amostras, com relação à retenção de acetaldeído. Os valores de acetaldeído encontrados durante a estocagem estão abaixo daqueles encontrados em literatura (1,5 a 2,5 $\mu\text{g/l}$), porém sabe-se que, atualmente, existem matérias-primas próprias para cada aplicação em função do residual inicial de acetaldeído e, geralmente, a estocagem não ultrapassa 24 horas (ICI, 1988).

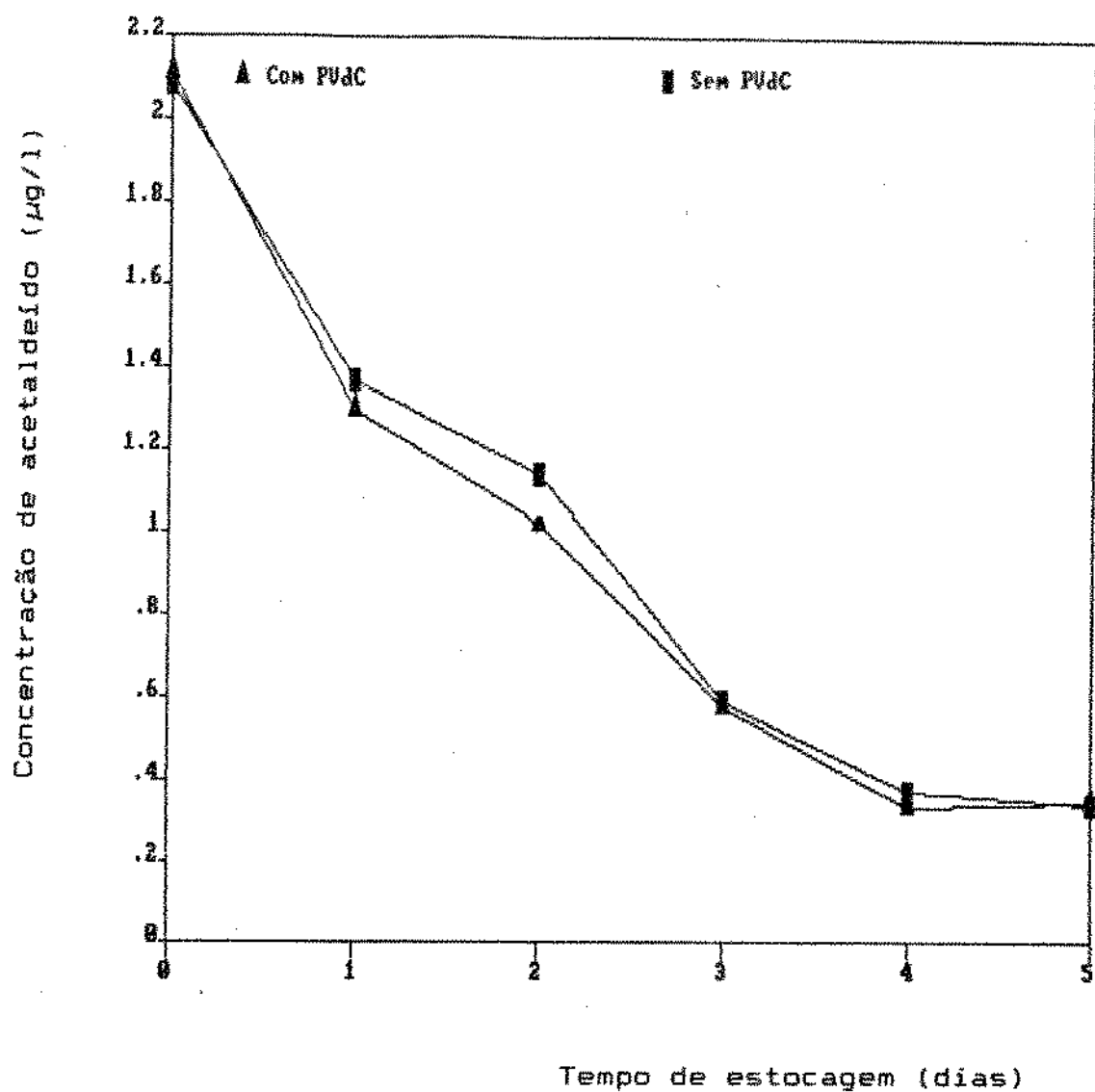


FIGURA 8. Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas à temperatura ambiente.

Como a difusão do acetaldeído na parede da embalagem depende da concentração inicial do composto, acredita-se que a diferença não significativa entre as amostras se deve à baixa concentração inicial nas pré-formas, proveniente de um processo controlado. INTER-TECH (1987) menciona que um processo de injeção de pré-formas devidamente controlado gera baixos níveis de acetaldeído.

4.4. EFEITO DA TEMPERATURA DE ARMAZENAGEM E REVESTIMENTO DE PVDC SOBRE A CONCENTRAÇÃO DE ACETALDEÍDO

As Figuras 9, 10, 11 e 12 mostram o comportamento do acetaldeído nas amostras estocadas a 25,0; 35,0; 45,0 e 55,0 $\pm$ 2,0°C, respectivamente (ANEXOS 2,3,4 e 5).

Observa-se nas figuras citadas uma pequena redução na concentração de acetaldeído nas embalagens com PVdC, porém, sem significância estatística.

Apesar de não ter havido diferença entre os tratamentos com e sem PVdC sobre a concentração de acetaldeído, observou-se que a temperatura modificou o perfil das curvas de queda. Quanto maior foi a temperatura maior foi a taxa de redução de acetaldeído nas embalagens. Após cinco dias as concentrações de acetaldeído foram, aproximadamente, 0,8, 0,3, 0,2 e 0,1 μ g/l para as temperaturas 25,0, 35,0, 45,0 e 55,0°C, respectivamente.

EASTMAN (1987) cita que o tempo e temperatura de estocagem de pré-formas antes do sopro exerce influência nos níveis iniciais de acetaldeído após o sopro. Menciona, ainda, que pré-formas sopradas imediatamente após a injeção e estocadas a 23,0 $\pm$ 2,0°C por sete dias, antes do envase de refrigerantes carbonatados, influenciam a difusão de acetaldeído para o produto. Nos casos em que as linhas de sopro são acopladas às linhas de enchimento, o controle de acetaldeído é feito em pré-formas antes

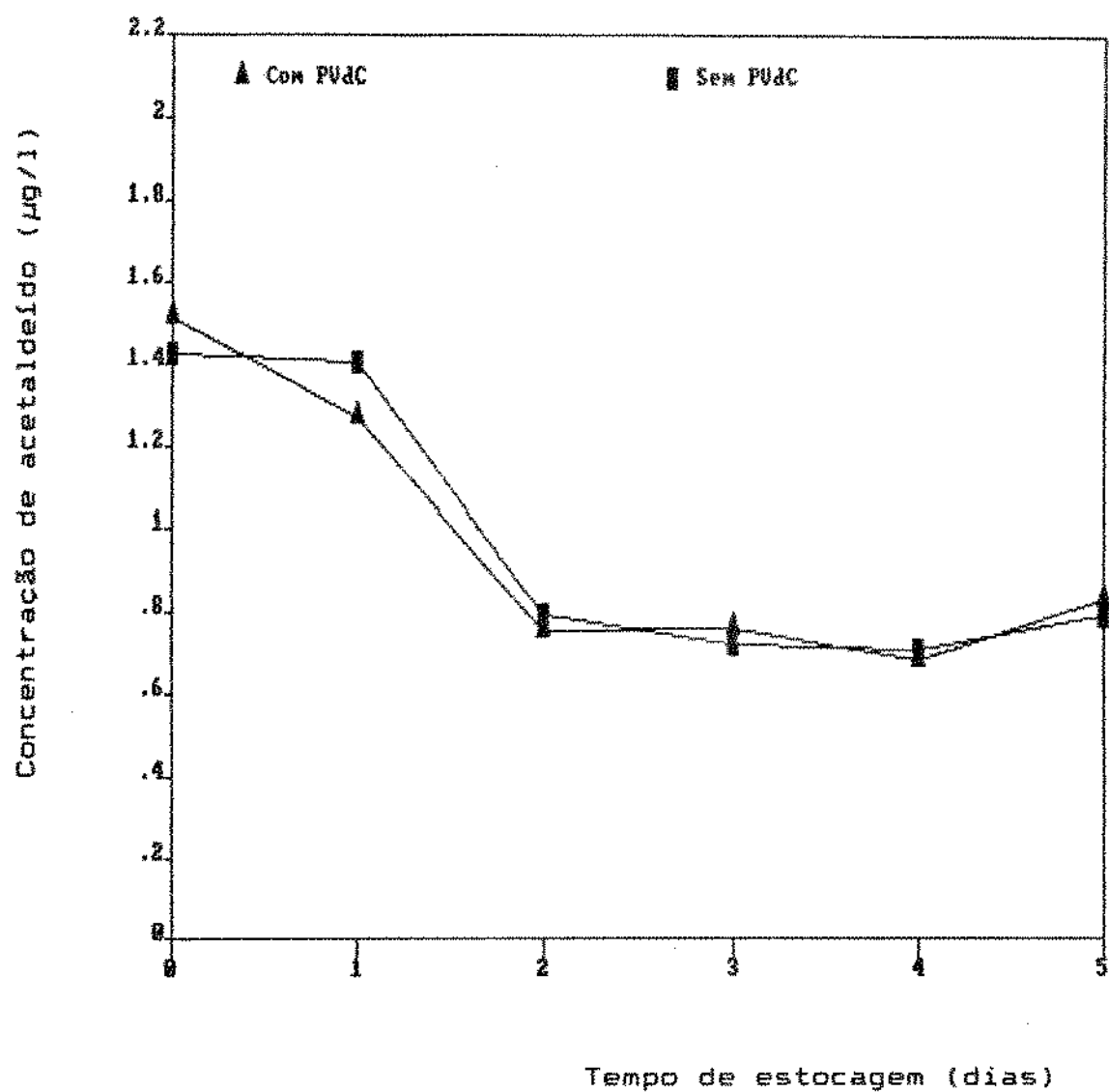


FIGURA 9. Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $25,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

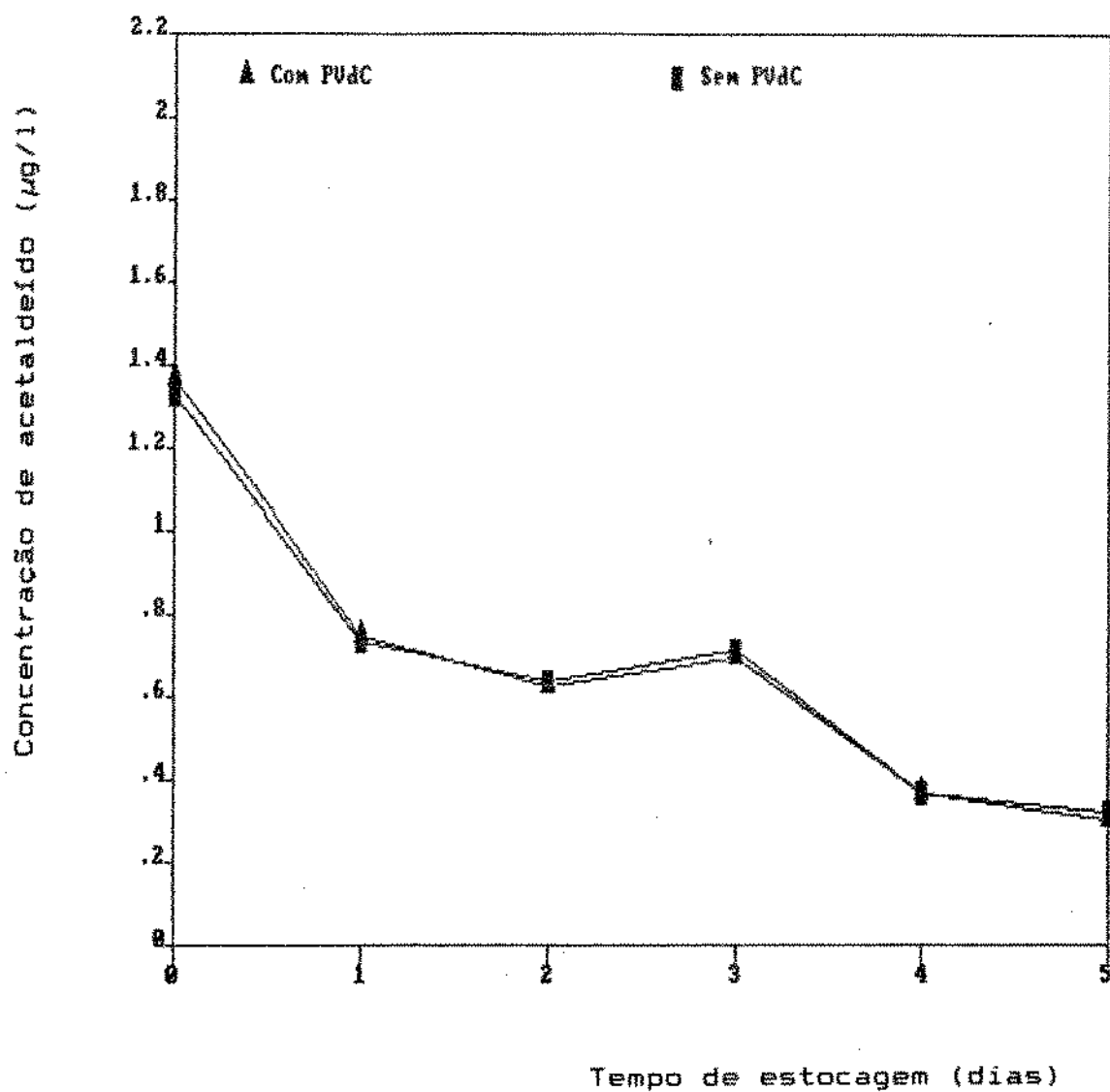


FIGURA 10. Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $35,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

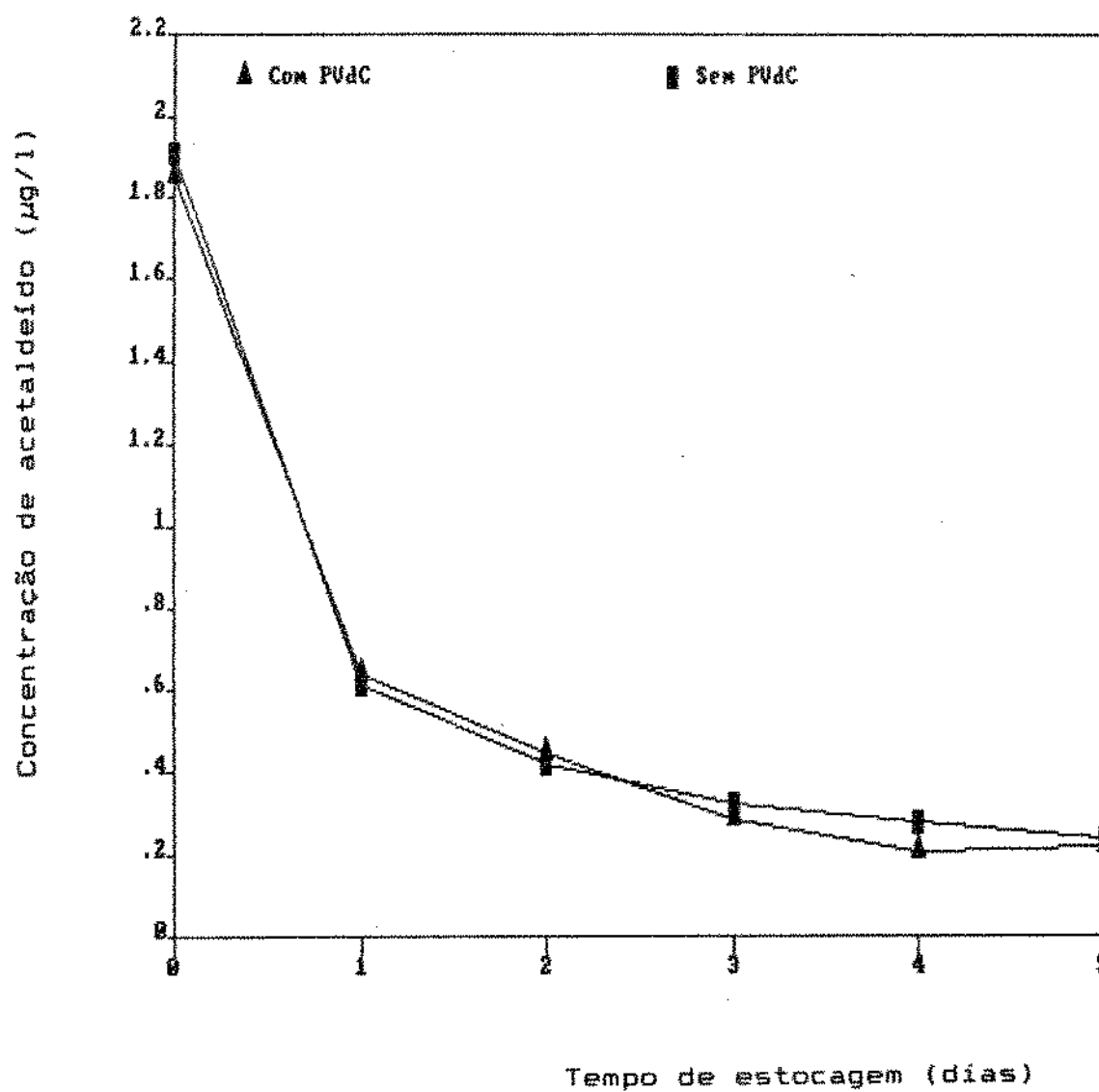


FIGURA 11. Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $45,0^{\circ}\text{C} \pm 2,0^{\circ}\text{C}$.

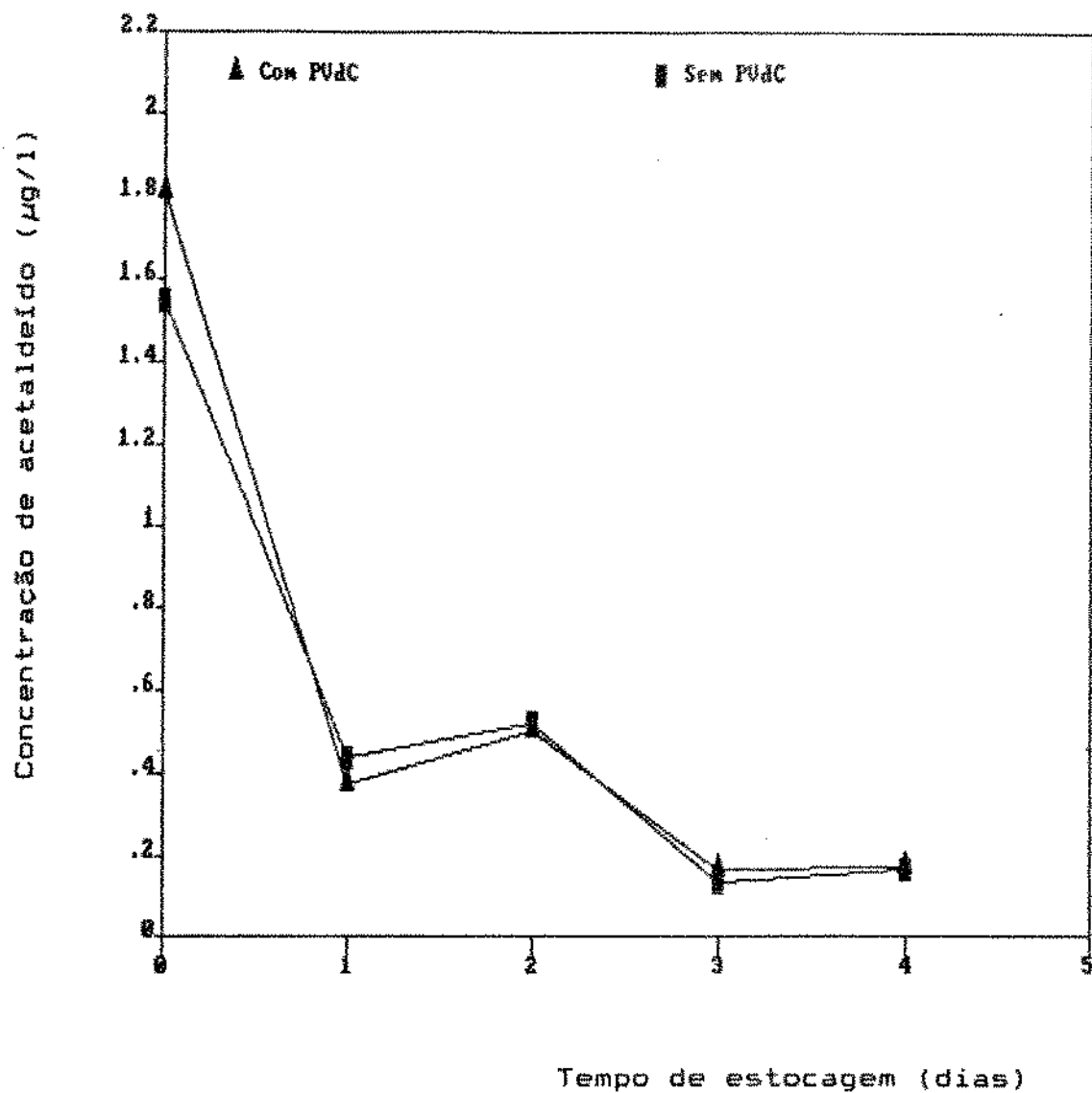


FIGURA 12. Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $55,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

da utilização. A partir desse controle é estabelecido uma sistemática de armazenagem para atingir níveis residuais de acetaldeído aceitáveis para cada segmento de produtos.

Em países de clima tropical ou quente, a estocagem de embalagens de PET em armazéns comuns favorece a evaporação de acetaldeído pelas oscilações de temperatura, contribuindo para a redução dos níveis iniciais desse composto. É prática comum utilizar embalagens de PET 72 horas após o sopro para alívio das tensões mecânicas provocadas pelo estiramento e sopro que alteram o volume final da embalagem (COCA-COLA, 1988). Isso é vantajoso para diminuir níveis residuais de acetaldeído.

O sistema de transporte de embalagens de PET praticado atualmente no Brasil (carrocerias fechadas) e as longas distâncias entre os fabricantes de embalagens e os usuários, favorece a diminuição dos níveis iniciais de acetaldeído. Oscilações de temperatura são comuns no interior das carrocerias, podendo chegar até 65,0°C em dias quentes (COFFMAN, 1988).

4.5. COEFICIENTE DE DIFUSÃO E ENERGIA DE ATIVAÇÃO

4.5.1. COEFICIENTE DE DIFUSÃO (D)

Os coeficientes de difusão para cada temperatura foram calculados utilizando-se a solução da Equação (3) da revisão bibliográfica, e as inclinações das retas de $\ln C/C_0$ em função do tempo de estocagem, mostradas nos Anexos 7, 8, 9 e 10.

A Tabela 3 mostra os valores do coeficiente de difusão calculados para as amostras com e sem PVdC, para cada temperatura de estocagem.

TABELA 3. Coeficiente de difusão de acetaldeído em garrafas de PET com e sem revestimento de PVdC.

TEMPERATURA (°C)	Coeficiente de difusão (cm ² /s .10 ⁻¹¹)	
	Com PVdC	Sem PVdC
25	1,44	1,51
35	3,30	2,71
45	4,35	4,36
55	5,73	5,94

Apesar dos cálculos ilustrativos de D terem sido feitos considerando apenas a concentração de acetaldeído no espaço interno das embalagens, ou seja, a difusão da parede para o interior da embalagem, desconsiderando a difusão da parede para o ambiente, os valores encontrados são semelhantes aos da literatura (EASTMAN, 1987). Esses valores representam a taxa de difusão do acetaldeído em garrafas de PET, em condições normalmente utilizadas pelas indústrias.

Para se conhecer o coeficiente real de difusão do acetaldeído nas embalagens, deveria-se medir o nível desse composto na parede da embalagem, através da trituração e moagem das amostras em nitrogênio líquido e posterior análise do residual existente (DONG et alii, 1980).

Parte do total do acetaldeído residual existente na parede da embalagem não apresenta capacidade para difundir, permanecendo retido devido à biorientação molecular das cadeias poliméricas, que são características do processo de sopro da embalagem e da resina de PET (EASTMAN, 1987).

Presume-se, entretanto, que os valores de D deverão ser específicos para cada utilização da garrafa, ou seja, dependerá do sistema produto/embalagem/ambiente.

O revestimento de PVdC aplicado nas embalagens apresentou baixa barreira ao acetaldeído, considerando que os valores de D calculados foram muito próximos nas amostras com e sem PVdC. Isso ocorreu também, devido a condição experimental utilizada, na qual as garrafas ficando abertas permitiram o escape do acetaldeído para o ambiente, através da boca das mesmas.

4.5.2. ENERGIA DE ATIVAÇÃO (E_d)

A energia de ativação para a difusão de acetaldeído em PET foi calculada com base no modelo de Arrhenius, através do gráfico de $\ln D$ pelo inverso da temperatura absoluta (Anexo 11), cuja declividade está relacionada com E_d .

Os valores de E_d calculados foram 5,38 kcal/mol para as embalagens com revestimento de PVdC e 5,27 kcal/mol para as embalagens sem revestimento de PVdC.

Para o caso específico do acetaldeído, em que o coeficiente de difusão aumenta com a elevação da temperatura, a energia de ativação será sempre positiva.

Considerando que os valores de E_d encontrados foram muito próximos nas amostras com e sem PVdC, presume-se que o revestimento aplicado nas embalagens não afetou a energia de coesão do polímero para as condições utilizadas no estudo, conforme descrito na revisão bibliográfica (BRANDT, 1959). Conforme já mencionado, a pouca diferença observada deveu-se ao fato da barreira do verniz de PVdC situar-se na parte externa da garrafa, porém, ficando o lado externo exposto ao ambiente devido a falta de fechamento das garrafas.

5. CONCLUSÕES

O uso de verniz de PVdC com espessura de no mínimo 18,0 μm não afetou a volatilização de acetaldeído nas embalagens testadas. O tempo e temperatura de estocagem das embalagens exerceram influência significativa na difusão de acetaldeído das paredes das embalagens.

Concluiu-se portanto, que o aumento de barreira do PET através da aplicação de PVdC poderá ser praticada sem interferir no residual de acetaldeído em embalagens sopradas para variadas aplicações.

6. SUGESTÕES

No processo de aplicação de PVdC pode-se utilizar solução aquosa em substituição ao verniz preparado com solventes orgânicos. Essa solução ainda não existe disponível no Brasil e a vida útil após preparada é de aproximadamente três meses, o que pode limitar sua utilização.

No entanto existe grande interesse industrial no desenvolvimento e estudo dessas soluções.

A qualidade de acabamento quanto à aderência e brilho do revestimento de PVdC, depende fundamentalmente do processo de aplicação no que diz respeito a viscosidade do verniz ou solução aquosa ou latex e temperatura de secagem. Em função da espessura do revestimento de PVdC desejado, pode-se produzir embalagens para diversos produtos alimentícios e bebidas que exigem proteção contra ganho ou perda de gases e vapores. Portanto esses fatores devem ser avaliados em futuros estudos.

Em uma fase mais avançada, sugere-se projetar equipamento semi-automático ou automático para aplicação de verniz

ou solução aquosa de PVdC. Esse desenvolvimento permitirá maior e melhor distribuição de espessura de PVdC, bem como, a otimização da aplicação do revestimento.

Industrialmente, a viabilização do processo poderá ser concretizada em fabricantes e ou usuários de pré-formas que usam processo de sopro em dois estágios. Sugere-se, ainda, estudo de permeabilidade a gases do revestimento de PVdC em pré-formas utilizando diferentes tipos de resinas e formulações de solventes.

7. BIBLIOGRAFIA

1. AKZO PLASTICS. Arnite for bottles, why and how !. Technical information. Arnhem, Holland, 1988. 44p.
2. ANON. Beer bottles, Another new market. *Plastics Technology* 29(1):85-86, 1983.
3. ANON. PET from ICI. Now arrives in West Germany. *Packaging Report* 7/8, USA, 1983. 219p.
4. ANON. PET copolymers with improved barrier properties. *Res. Disclosure* 230(6). 219p. 1983.
5. ANON. Airco and Eastman develop recyclable barrier coating. *Packaging Week* 6(6):3, 1990.
6. ANON. PVdC coatings improves barrier for PET bottles. *Packaging*. 31(6):67, Chicago, 1986.
7. ANON. Barrier, PET innovations dominate Europack Packaging Conference. *Modern Plastics International* 17(2):68-68b, 1987.
8. A. SEUCH GmbH. Coatings machine for bottles, preforms and plastic containers. Technical information. Austria, 1989. 3p.
9. ASHLEY, R.J. Permeability and plastics packaging. In: COMYN, J. *Polymers Permeability*. Barking, USA, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. cap. 7, p. 269-308.
10. BATTENFELD FERBATE S/A. A transformação de PET para pré-formas sopráveis biaxialmente para garrafas. In: SEMINÁRIO SOBRE EMBALAGENS DE PET PARA ALIMENTOS E BEBIDAS. *Anais*. Campinas, ITAL, 1989. 27p.

11. BLANJEAN, C. A evolução da embalagem de PVC na Europa e no mundo. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE EMBALAGEM. *Anais*. São Paulo, ABRE, 1989. 20p.
12. BRANDT, W.W. Model calculation of the temperature dependence of small molecule diffusion in high polymers. *Journal of Physical Chemistry* 63:1080-1084, 1959.
13. BRISTON, J. *Plastics in packaging. Properties and applications* Institute of Packaging. USA, 1983 43p.
14. BROADWAY MOLD ASSEMBLY. *Preform manufacture. Factory information*. USA, 1988 30p.
15. BROW, W.E. Vinylidene chloride polymers and copolymers. In: MODERN PLASTICS ENCYCLOPEDIA. USA, Mc Graw-Hill, 1984-1985. vol. 61. n. 104. cap.1. p. 94-96.
16. BUENO, O.R. O PET no Brasil. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE EMBALAGEM. *Anais*. São Paulo, ABRE, 1989. 10p.
17. CAIRNS, J.A.; OSWIN, C.R. & PAINE, F.A. The theory of permeation. In: *Packaging for climatic protection*. News-Butterworth, London. Institute of Packaging Monograph, 1974. cap. 2, p. 4-22.
18. CASTLE, L.; MAYO, A.; CREWS, C. & GILBERT, J. Migration of Poli(ethylene terephthalate) (PET) oligomers from PET plastics into foods during microwave and conventional cooking and into bottled beverages. *Journal of food Protection* 52(5):337-342, 1989.
19. CHARALAMBOUS, G. & HARDWICK, W. Interactions between beer and certain packaging materials. *Technical Quarterly*. 7(1): 55-61, 1970.

- 20.CMB. OXBAR, A new oxigen barrier polymer from CMB packaging technology. Technique. 3:1-4, 1990.
- 21.COCA-COLA INDÚSTRIAS LTDA. Garrafas de PET não retornáveis. Padrões técnicos, Rio de Janeiro, 1988. 30p.
- 22.COFFMAN, P. Polyester Polymer. Boletim técnico. São Paulo, ICI 1988. 37p.
- 23.D'HEUR, J. Barrier improvement technologies for PET and PVC stretched bottles. In: COEX EUROPE 86. INTERNATIONAL COEXTRUSION CONFERENCE. Proceedings... Cologne: Busines Research, 1986. p.265-297.
- 24.DONG, M. DIEDWARD, A.H. & ZITOMER, F. Determination of residual acetaldehyde in Poly(ethylene terephthalate) bottles, preforms and resins by automated headspace gas chromatography. Journal of Chromatography Science 18(5): 242-246, 1980.
- 25.DOW CHEMICAL COMPANY. Saran F-resins, superior barrier for packaging, Technical information. USA, 1984. 35p.
- 26.EASTMAN CHEMICAL COMPANY. Polyester plastics for packaging. Model for the diffusion of acetaldehyde in beverage bottles molded from kodapak. Technical report. USA, 1987. 18p..
- 27.EASTMAN CHEMICAL COMPANY. Semi-automation of headspace gas chromatography. Technical report. 70A. USA, 1986. 4p.
- 28.ENCON, INC. ENCON'S wall variation gages laboratory blow molding equipment short-term acetaldehyde testing and automatic testing equipment. Technical report. USA, 1989. 20p.

- 29.FERNANDES, M.H.C.; GARCIA, E.E.C. & PADULA, M. Migração de componentes de embalagens plásticas para alimentos. Campinas, SBCTA, 1987. 175p.
- 30.GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. & SARANTOPOULOS, C.I.G.L. Embalagens plásticas, propriedades de barreira. ITAL, Campinas, 1989. 44p.
- 31.GILBERT, S.G. Flavor retention in packaged foods. Modern Packaging 129(2):1-5, 1966.
- 32.GILBERT, S.G.; HUANG-LAI, G.R. & LAI, C.C. Enviromental and material composition effects on film permeability as related to meat packaging. American Meat Science Association 36: 47-54, 1983.
- 33.GOOD YEAR. Cleartuf. PET Packaging Resins, Technical report. USA, 1987. 16p.
- 34.GRAMICCIONI, L. Acetaldehyde migration from PET containers. Technological and chemical aspects. Industrie delle Bevande 15(81):1-4, 1986.
- 35.GRAY, J. Converter applied PVdC coating extend OPP applications. Australian Packaging 31(6):21-22, 1983.
- 36.HAWTHORNE, J.M. & HEFFELFINGER, C.J. Plastics, resins, rubbers and fibers. In: ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY. USA, Interscience Publishers, 1969. vol. 11 p.42-61.
- 37.ICI. Melinar. Poly ethylene terephthalate. Technical aspects of injection moulding. Technical information. USA, 1988. 36p.

- 38.INTER-TECH, LTD. Acetaldehyde testing. Gas chromatograph and gas transmission. Technical information. USA, 1986. 34p.
- 39.INTER-TECH, LTD. PET melting point and glass transition temperature. Technical information. USA,. 1987. p5-7.
- 40.INTER-TECH, LTD. The injection molding machine. Extruder and screw design, Technical information. USA, 1985. 17p.
- 41.INTER-TECH, LTD. Preventive maintainace for conair driers, Technical information. USA, 1986. 28p.
- 42.IRWIN, C. Blow moulding container. Packaging 31(4):198-203, Chicago, 1986.
- 43.JUNIOR, F.W.V. Applications and opportunities for PET containers. Eastman technical report. USA, 1987. 40p.
- 44.KAREL, M. Packaging protection for oxigen-sensitive products. Food Technology 8:52-60, 1974.
- 45.KASHTOCK, M. & BREDER,C.V. Migration of ethylene glycol from PET bottles into 3% acetic acid. Journal Association Official Analytical Chemistry 63:166-172, 1980.
- 46.KAVANAGH,L. & HAYES, P. Hand coating of bottles and determination of bottle coat weight, Standard proceedings, ICI. USA, 1989. 3p.
- 47.KISHIMOTO, A. & FUJITA, H. Sucessive differential absorptions of vapors by glassy polymers. Journal of Physical Chemistry 64:594-598, 1960.
- 48.KORDS, W. J.; PAUL, D.R. & ROCHA, A. A. Carbon dioxide sorption and transport in polycarbonate. Journal of Polymer Science 14:687-702, 1976.

- 49.KRUPP CORPOPLAST. Minimal acetaldehyde content in PET bottles for up market mineral water. PET Pointer 1(5):8, 1988.
- 50.LUISI, L.L. PET chega às bebidas carbonatadas. Plástico Moderno 11:22-31, 1985.
- 51.MICHAELS, A.S.; VIETH,W.R. & BARRIE, J.A. Diffusion of gases in Poly ethylene terephthalate. Journal of Applied Physics 34(1):13-20, 1963.
- 52.MIKI, Y. PET bottle prime contender in Japan's beer. Packaging War. Brewers Digest 4:15-17. 1985.
- 53.MORRISON, R.T. & BOYD, R.N. Química Orgânica. Trad. Organic Chemistry, 50 ed. Editora Cardoso; São Paulo, 1961. 757-760p.
- 54.NEWTON, J.R. Coatings for flexible and rigid packaging. Packaging 57(665):27-31, London. 1966.
- 55.NISSEI ASB MACHINE Co., LTD. One stage biaxial orientation stretch blow molding machine. Technical information. USA, 1989. 4p.
- 56.NONNI, C. Enduction PVdC de bouteilles ou flacons en matieres plastiques pour emballage de produits alimentaires. Solvay technical report. Belgique, 1985. 32p.
- 57.OAG, L.D.M. & WEBB, T.J.B. Practical experiences of packaging beer in PET bottles. MBAA Technical Quarterly 21(3): 131-139, 1984.
- 58.ONASCH, J. & JUNK, P.B. A new approach to coextrusion for blow moulded articles. Battenfeld-Fischer technical information. Germany, 1988. 28p.

- 59.ORTIZ, S.A.; GARCIA, E.E.C. & FELÍCIO, P.E. Embalagens termoprocessáveis. In: SEMINÁRIO SOBRE NOVAS TECNOLOGIAS DE ACONDICIONAMENTO DE ALIMENTOS. Anais. Campinas, SBCTA, 1988. p.37-104.
- 60.OUGH, C.S. Use of PET bottles for wine. *American Journal of Enology and Viticulture* 38(2):100-104, 1987.
- 61.PACE, R.J. & DATYNER, A. Statistical mechanical model for diffusion of simple penetrants in polymers. II. Applications Nonvinyl polymers. *Journal of Polymer Science* 17:453-464, 1979.
- 62.PIERCE, L.M. PVdC coating doubles shelf-life of plastic container. *Packaging* 32(1):87, Chicago, 1987.
- 63.POMMERET, H. & LEBLOND, C. A garrafa de PET. Características Técnicas de fabricação e aplicações à pasteurização. Folheto técnico. Sidel. São Paulo, 1989. 12p.
- 64.RICE, J. PET jars, cans & bottles. *Food Processing* 47(5): 186-190, 1986.
- 65.ROBINSON, K. & MATTHEWS, V. Melinar PET barrier performance and PVdC coating technology. In: SEVENTH ANNUAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON ORIENTED PLASTIC CONTAINERS. Proceedings... England: 1983. 36p.
- 66.SACHAROW, S. Barrier Packaging Europe. Food Packaging and labeling. Food and nutrition Press, Inc. News letter. 13(7). 1989, 6p.
- 67.SEYMOUR, R.B. Progress in polymeric containers. *Organic Coatings Plastics Chemistry* 41:313-317, 1979.

- 68.SHUR, Y.J. & RANBY, B. Gas permeation of polymer blends. I. PVC and EVA. Journal of Applied Polymer Science. 19: 1337-1346, 1975.
- 69.SOLVAY & CIE. S/A. PVdC. place aux faits. Technical report. Belgique, 1990. 28p.
- 70.TAYLOR, E. The dual ovenable, frozen food tray market: The critical issues surrounding the processing and use de PET. In: COEX Europe 86. INTERNATIONAL COEXTRUSION CONFERENCE. Proceedings... Cologne: 1986. p.299-318.
- 71.TREYBAL, R.E. Mass-Transfer Operations, 30^{ed}. Mc Graw-Hill, Inc., Tokyo, 1980. cap. 4, p. 89-101.
- 72.WEYNE, G.R.S. Curso intensivo de ciência dos polímeros. Associação Brasileira de Embalagem. São Paulo, 1989. 153p.
- 73.WITT, F. New developments for coating PET and PVC. Verpackungs-Rundschau 35(5):811-817, 1984.
- 74.WYATT, D.M. Semi-automation of headspace as applied to determination of acetaldehyde in PET bottles. Journal of Chromatographic Science 21(11):509-511, 1983.

ANEXOS

ANEXO 1

Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas à temperatura ambiente.

Tempo de estocagem (dias)	Concentração de acetaldeído ⁽¹⁾ (µg/l)	
	Com PVdC	Sem PVdC
0	2,1076 ± 0,0653	2,0852 ± 0,1437
1	1,2935 ± 0,0458	1,3682 ± 0,0340
2	1,0214 ± 0,0216	1,1415 ± 0,0831
3	0,5798 ± 0,0242	0,5958 ± 0,0018
4	0,3380 ± 0,0367	0,3763 ± 0,0411
5	0,3508 ± 0,0192	0,3410 ± 0,0067

(1) = média de cinco amostras ± erro padrão da média.

ANEXO 2

Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $25,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

Tempo de estocagem (dias)	Concentração de acetaldeído ⁽¹⁾ ($\mu\text{g/l}$)	
	Com PVdC	Sem PVdC
0	$1,5122 \pm 0,0109$	$1,4209 \pm 0,0251$
1	$1,2656 \pm 0,0231$	$1,4030 \pm 0,0230$
2	$0,7590 \pm 0,0294$	$0,7947 \pm 0,0058$
3	$0,7623 \pm 0,0038$	$0,7278 \pm 0,0272$
4	$0,6858 \pm 0,0143$	$0,7113 \pm 0,0231$
5	$0,8350 \pm 0,0074$	$0,7945 \pm 0,0242$

(1) = média de cinco amostras $\pm$ erro padrão da média.

ANEXO 3

Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $35,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

Tempo de estocagem (dias)	Concentração de acetaldeído ⁽¹⁾ ($\mu\text{g/l}$)	
	Com PVdC	Sem PVdC
0	$1,3651 \pm 0,0147$	$1,3271 \pm 0,0158$
1	$0,7537 \pm 0,0216$	$0,7355 \pm 0,0216$
2	$0,6259 \pm 0,0002$	$0,6381 \pm 0,0017$
3	$0,6975 \pm 0,0096$	$0,7165 \pm 0,0092$
4	$0,3680 \pm 0,0227$	$0,3700 \pm 0,0388$
5	$0,3071 \pm 0,0209$	$0,3221 \pm 0,0090$

(1) = média de cinco amostras $\pm$ erro padrão da média.

ANEXO 4

Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $45,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

Tempo de estocagem (dias)	Concentração de acetaldeído ⁽¹⁾ ($\mu\text{g/l}$)	
	Com PVdC	Sem PVdC
0	$1,8513 \pm 0,0033$	$1,9105 \pm 0,0886$
1	$0,6405 \pm 0,0162$	$0,6134 \pm 0,0242$
2	$0,4433 \pm 0,0061$	$0,4187 \pm 0,0021$
3	$0,2840 \pm 0,0090$	$0,3216 \pm 0,0218$
4	$0,2067 \pm 0,0328$	$0,2792 \pm 0,0195$
5	$0,2190 \pm 0,0003$	$0,2418 \pm 0,0184$

(1) = média de cinco amostras $\pm$ erro padrão da média.

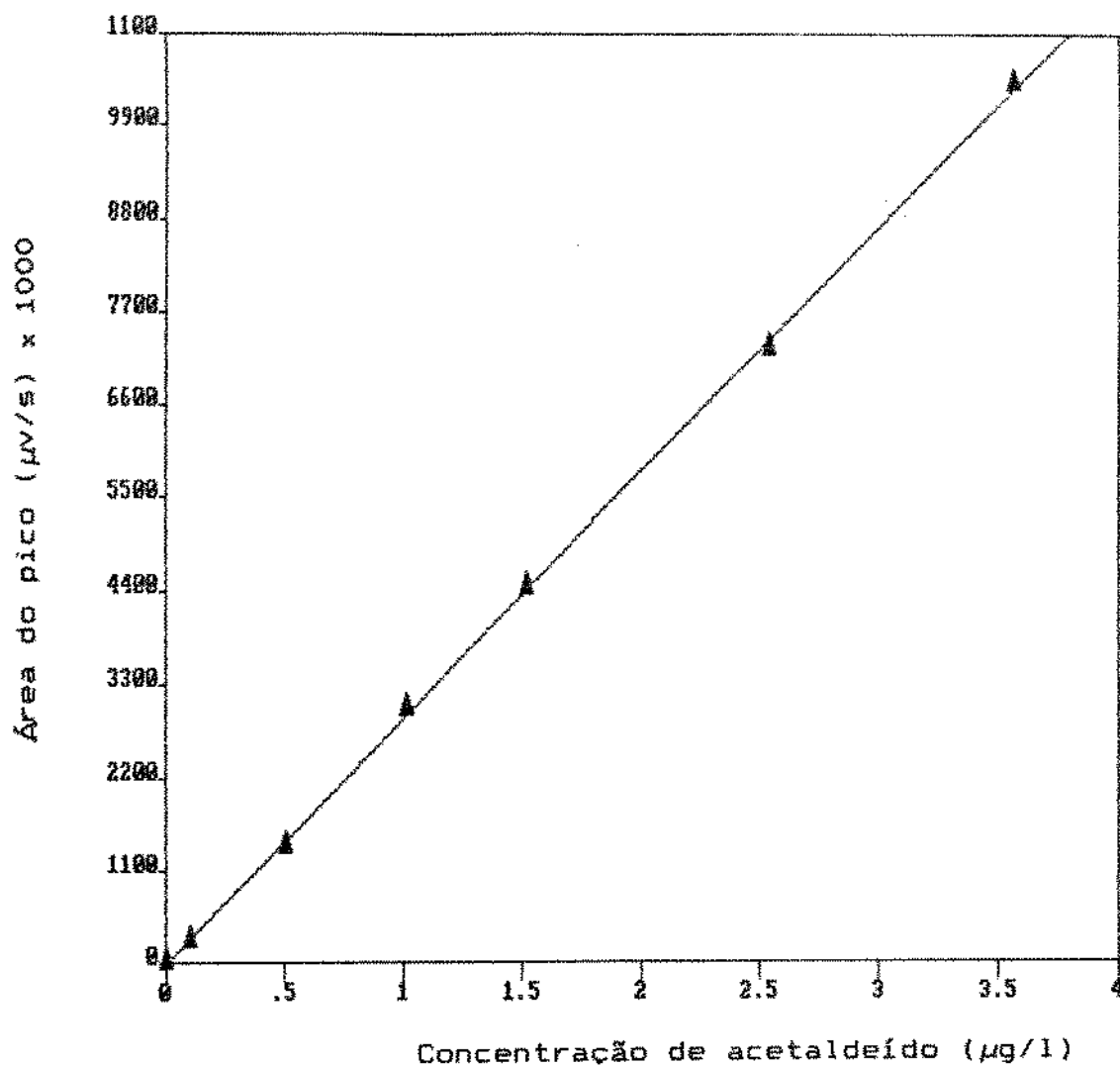
ANEXO 5

Concentração de acetaldeído em embalagens de PET com e sem revestimento de PVdC, estocadas a $55,0 \pm 2,0^\circ\text{C}$.

Tempo de estocagem (dias)	Concentração de acetaldeído ⁽¹⁾ ($\mu\text{g/l}$)	
	Com PVdC	Sem PVdC
0	$1,8046 \pm 0,0145$	$1,5483 \pm 0,0079$
1	$0,3781 \pm 0,0441$	$0,4383 \pm 0,0029$
2	$0,5033 \pm 0,0030$	$0,5214 \pm 0,0105$
3	$0,1664 \pm 0,0003$	$0,1351 \pm 0,0003$
4	$0,1776 \pm 0,0024$	$0,1651 \pm 0,0218$
5	Não detectado	Não detectado

(1) = média de cinco amostras $\pm$ erro padrão da média.

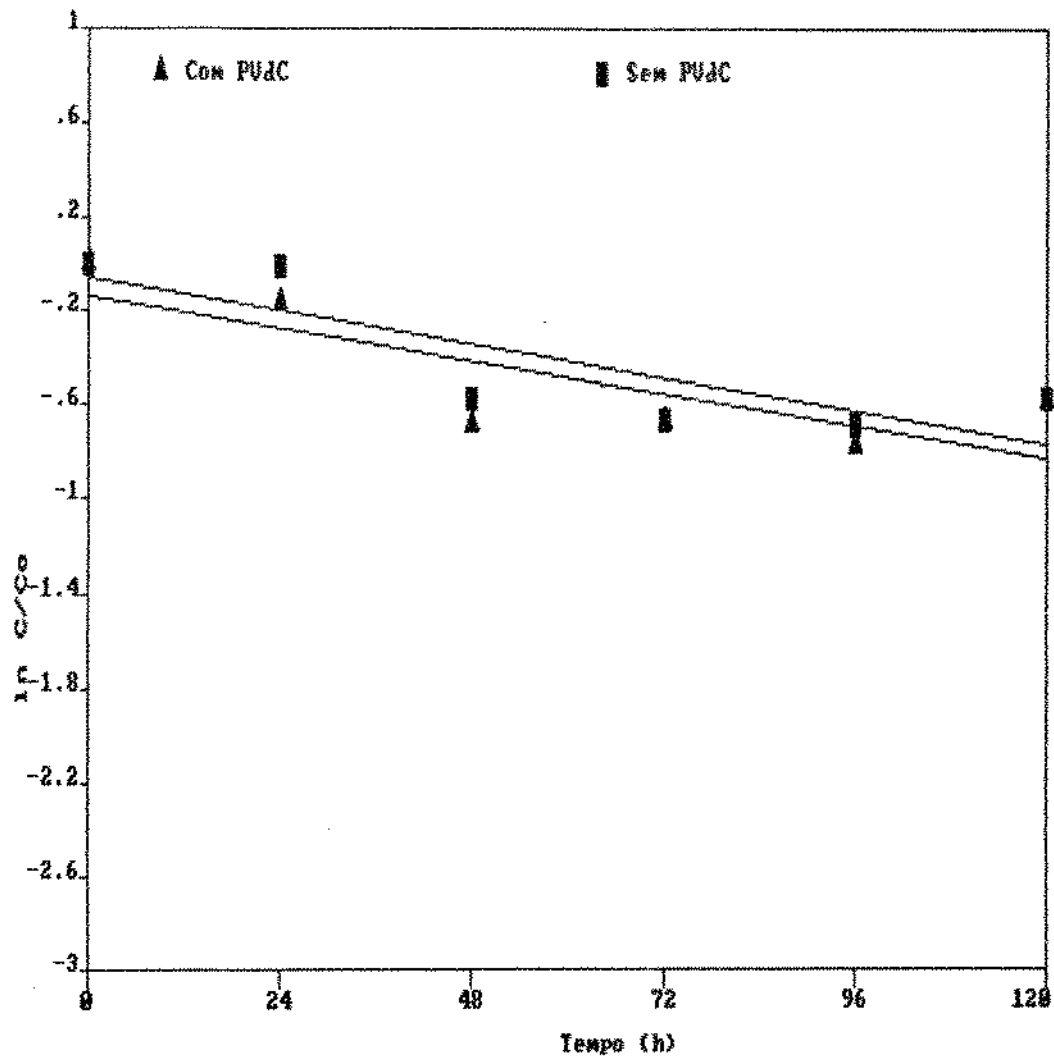
ANEXO 6



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$(-1.791E+01) + (2.904E+03)*X$
 THE VARIANCE - $4.515E+03$

Curva de calibração do cromatógrafo utilizando soluções aquosas de acetaldeído padronizadas volumetricamente segundo itens 3.9.6 e 3.9.7.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-1.464E-01) + (-5.718E-03)*X$$

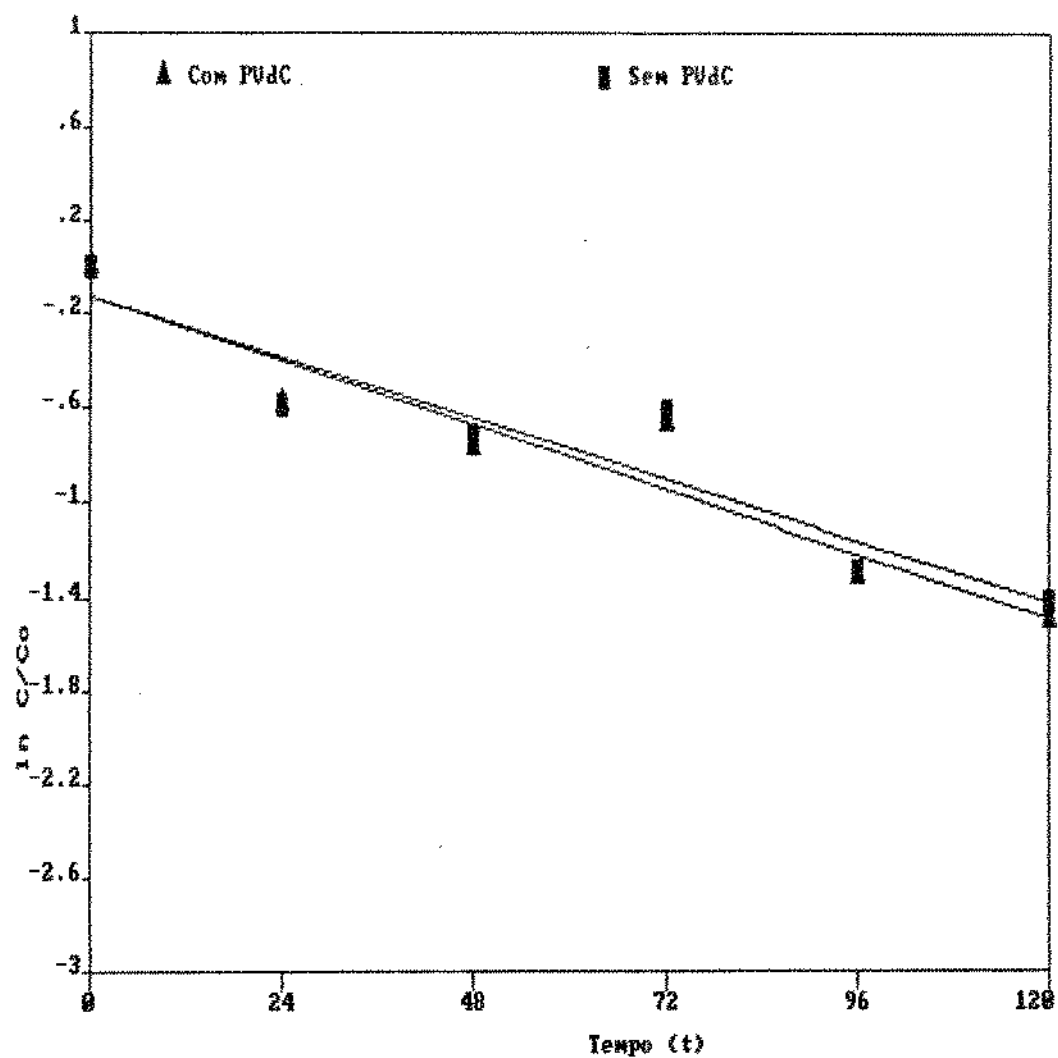
THE VARIANCE - 3.114E-02

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -

$$(-6.320E-02) + (-5.991E-03)*X$$

THE VARIANCE - 2.808E-02

Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 25°C.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-1.294E-01) + (-1.131E-02)*X$$

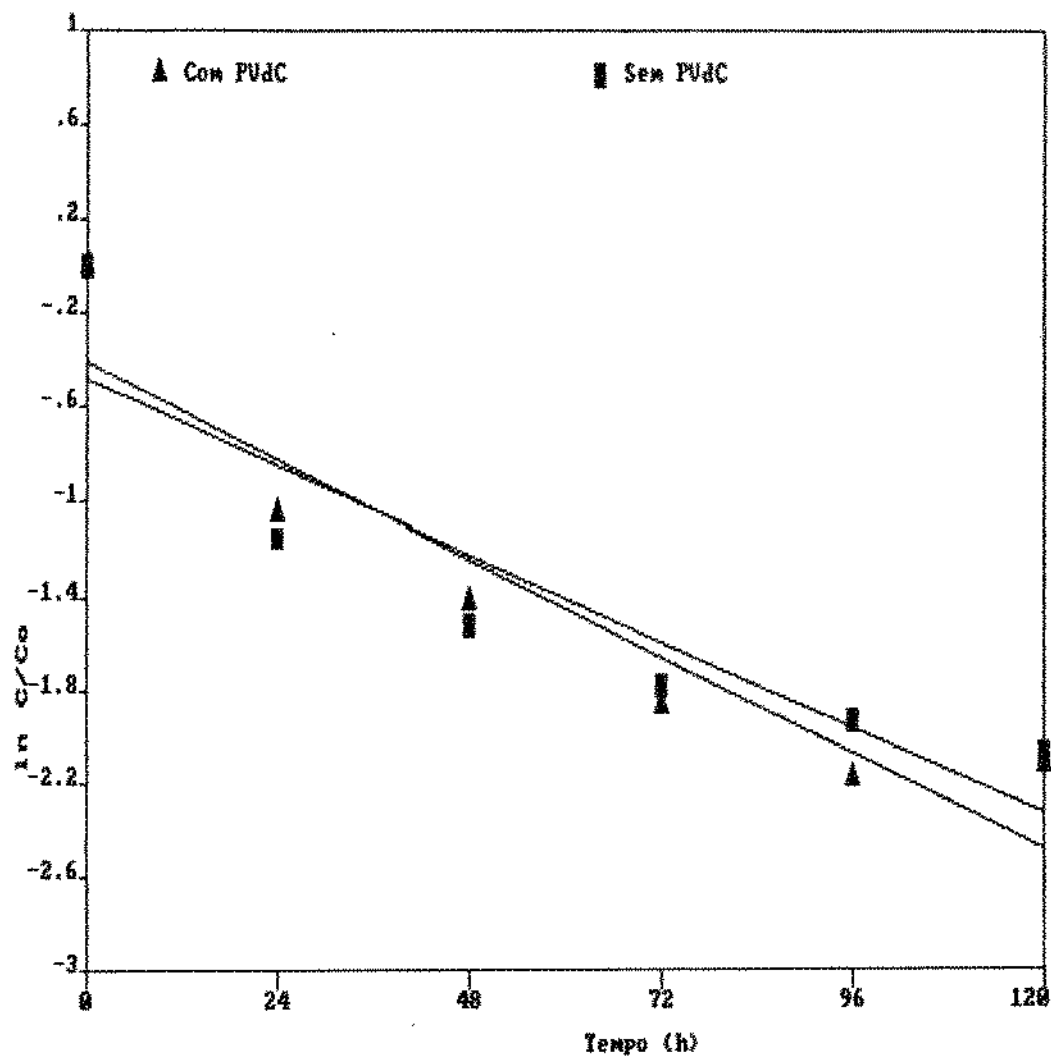
THE VARIANCE - 2.483E-02

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -

$$(-1.274E-01) + (-1.074E-02)*X$$

THE VARIANCE - 2.688E-02

Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 35°C.



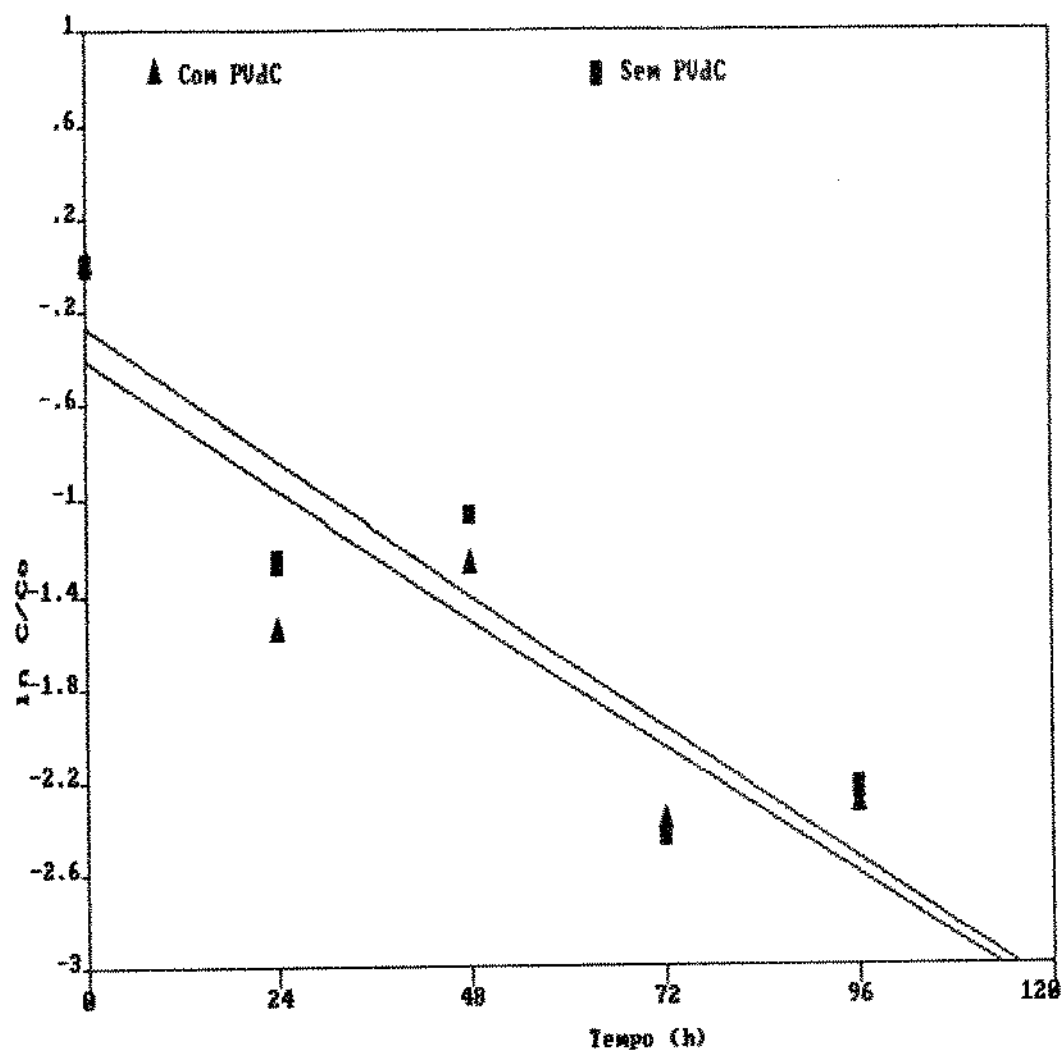
THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$(-4.121E-01) + (-1.728E-02)*X$
 THE VARIANCE - $7.427E-02$

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -

$(-4.787E-01) + (-1.543E-02)*X$
 THE VARIANCE - $8.474E-02$

Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 45°C.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-4.170E-01) + (-2.276E-02)*X$$

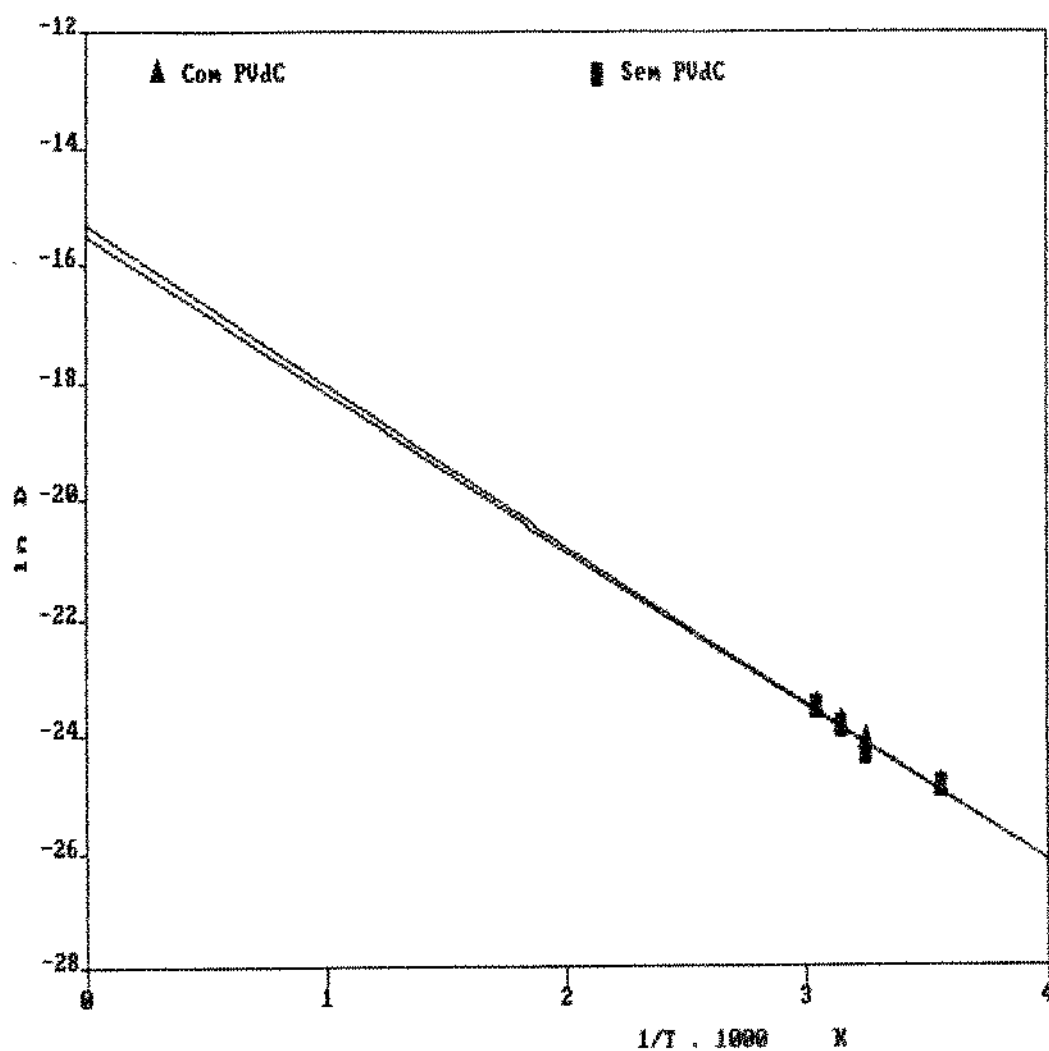
THE VARIANCE - 1.557E-01

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -

$$(-2.748E-01) + (-2.355E-02)*X$$

THE VARIANCE - 1.324E-01

Regressão linear da concentração de acetaldeído pelo tempo de estocagem a 55°C.



THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 1 -

$$(-1.534E+01) + (-2.705E+00)*X$$

THE VARIANCE - $4.775E-05$

THE REGRESSION POLYNOMIAL OF LINE 2 -

$$(-1.555E+01) + (-2.652E+00)*X$$

THE VARIANCE - $1.071E-02$

Relação de temperatura com coeficiente de difusão de acetaldeído.

ANEXO 12

Valores típicos de permeabilidades ao vapor de água, oxigênio e dióxido de carbono de alguns polímeros utilizados em embalagens.

Polímero	Vapor de água	O ₂	CO ₂
Poliétileno de alta densidade	197	43307	118110
Polipropileno orientado	197	177165	59005
Poliétileno tereftalato	787-1575	1968-3937	4724-7874
Policloreto de vinila	787-1181	3149-5905	7874-15748
Poliacrilo nitrila	1968	393	1181
Policarbonato	29527	104330	216535

Vapor de água: g. $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ a 38,0°C/100% UR.

O₂ e CO₂: cm³. $\mu\text{m}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h} \cdot \text{atm}$ a 23°C/100% UR.

Fonte: D'HEUR (1986)

ANEXO 13

Aumento de barreira ao oxigênio e dióxido de carbono de embalagens orientadas de PET e PVC com revestimentos de PVdC.

Embalagem	PVdC		Fator de aumento	
	Espessura (μm)	Peso (g)	O ₂	CO ₂
PET Orientado	10,0	1,0	2,1	1,9
1000 ml (39,0 g)	20,0	2,0	3,1	2,8
PET Orientado	4,8	0,43	1,7	-
1000 ml (42,0 g)	8,5	0,78	2,2	-
	17,5	1,60	4,1	-
PET Orientado	10,0	1,40	2,2	2,4
1500 ml (53,0 g)				
PVC Orientado	12,0	1,3	2,3	2,1
1250 ml (65,0 g)				

O₂: 23,0°C/50,0% UR e $\delta p = 0,21$ bar.

CO₂: 23,0°C/85,0% UR e 2,50 moles CO₂/l

Fonte: D'HEUR (1986)

ANEXO 14

Permeabilidade do PVdC a vapor de água, oxigênio, dióxido de carbono e n-hexano.

Substância	Permeabilidade
n-hexano	0,039 - 0,390
O ₂	15,7 - 393,7
Vapor de água	19,6 - 196,8
CO ₂	39,3 - 944,8

Vapor de água : g.µm/m².24h.atm. a 38,0°C/90,0% UR.

O₂ e CO₂ : cm³.µm/m².24h.atm. a 23,0°C

n-hexano : g.µm/m².24h.atm. a 23,0°C.

Fonte: BROW (1984)

ANEXO 15

Permeabilidade a vapor de água e oxigênio de outros materiais de barreira, comparados com PVdC.

Materiais	H ₂ O (1)	O ₂ (2)	CO ₂ (3)
PVdC (copolímero)	10 - 80	15 - 250	15 - 250
EVOH (copolímero de etileno com álcool vinílico)	2500 - 3000	4-60	300 - 500
N-MXD6 (poliamida semi-cristalina)	2000	250	600
D.N-MXD6 (poliamida semi-cristalina orientada)	1100	50	150
PCTFE (policloro-tri-fluor etileno)	15	4400	4400

(1): g.µm/m².24h.atm. a 38,0°C/90,0% UR

(2): cm³.µm/m².24h.atm. a 25,0°C/0,0% UR

(3): cm³.µm/m².24h.atm. a 25,0°C/100,0% UR.

Fonte: SOLVAY (1990)

ANEXO 16

Estabilidade e ganho máximo de oxigênio de produtos alimentícios em embalagens de PET com revestimento de PVdC.

ALIMENTOS	Ganho de O ₂ (mg/l)	Estabilidade (meses)		
		S/PVdC	C/PVdC 10,0 µm	C/PVdC 20,0 µm
Leite enlatado, carnes, peixes e aves. Comida infantil, café instantâneo. Vegetais enlatados, sopas, espaguete e molhos.....	1,0-5,0	0,5-2,5	1,0- 5,0	2,0- 10,0
Frutas enlatadas, nozes, salgados e alimentos desidratados.....	5,0-1,5	2,5-7,0	6,0-17,0	9,0-28,0
Sucos frutas, refrigerantes e bebidas em geral.....	10,0-40,0	4,5-19,0	11,5-46,0	18,5-74,0
Óleos,gordura , saladas temperadas. Geléias, gelatinas, xaropes, pickles, azeitonas e vinagres. Licores, condimentos e pasta de amendoim.....	50,0-200,0	23,5-94,0	57,5-94,0	92,5-370,0

Fonte: NONNI (1985)

ANEXO 17

Ganho de oxigênio (mg/l/24h) em embalagens de PET em função da espessura do revestimento de PVdC.

Espessura (μm)	Volume da embalagem (ml)				
	250	500	1000	1500	2000
Sem revestimento	0,12	0,11	0,09	0,08	0,07
5,0	0,07	0,05	0,05	0,05	0,04
10,0	0,05	0,04	0,04	0,04	0,03
15,2	0,04	0,04	0,03	0,03	0,02

Fonte: NEWTON (1986)

ANEXO 18

Temperaturas de secagem de revestimento de PVdC em diferentes materiais poliméricos.

Material	Temperatura de secagem (°C)
Policloreto de vinila orientado	60,0 - 65,0
Polietileno tereftalato orientado	60,0 - 65,0
Policloreto de vinila comum	80,0 - 85,0
Polietileno de alta densidade	90,0 - 95,0
Polipropileno	90,0 - 95,0
Policarbonato	90,0 - 95,0

Fonte: NONNI (1985)