



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

APLICAÇÃO DA ENERGIA DE MICROONDAS NA SECAGEM DA RESINA DE
POLIETILENO TEREFALATO (PET)

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade
Estadual de Campinas como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor
em Tecnologia de Alimentos

Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador

Carlos Alberto Rodrigues Anjos, MS
Engenheiro de Alimentos

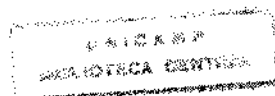
PARECER

Este exemplar corresponde à
redação final da tese defendida
por Carlos Alberto Rodrigues
Anjos aprovada pela Comissão
Julgadora em 21 de agosto de
1998.

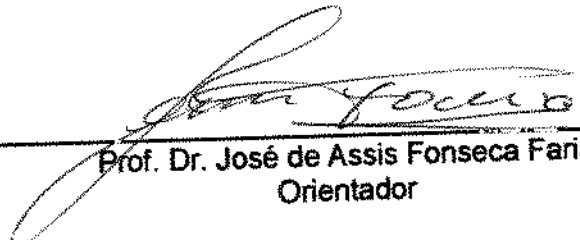
Campinas, 21 de agosto de 1998.

Prof. Dr. JOSÉ DE ASSIS F.
FARIA - Presidente da Banca

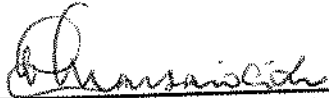
Campinas, Agosto de 1998.



BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. José de Assis Fonseca Faria
Orientador



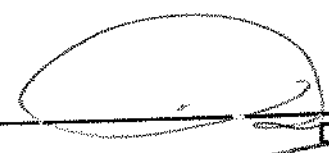
Prof. Dr. Antonio Marsaioli Junior
Membro

Prof. Dr. Chang Tien Kiang
Membro

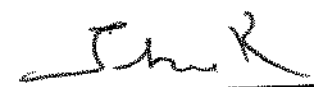
Prof. Dr. Evandro Conforti
Membro



Dra. Leda Coltro
Membro



Dr. Ronald Krauss
Membro



Prof. Dr. Theo Guenter Kieckbusch
Membro

Agosto de 1998

“... É preciso amar as pessoas como se não houvesse o amanhã ...”

Renato Russo

DEDICAÇÃO

À minha mãe Lauricy, minha madrinha Sonia, meus padrinhos Francisco e Diógenes pela educação.

Aos meus irmãos Paulo, Cristina, Guilherme, Silvério, Cláudio e Francisco pelo carinho e união.

À Valéria, minha esposa, pelo amor, compreensão e paciência.

À Fabiana e Paula, minhas filhas, pela presença, amor e carinho.

À Deus pela vida.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão de bolsa para o início do programa de Doutorado,

A FAPESP pela aprovação do projeto que originou a ampliação da infra-estrutura do Laboratório de microondas do DEA-FEA-UNICAMP,

A FINEP pela aprovação do projeto que originou a aquisição da infraestrutura de equipamentos e acessórios para a realização do experimento,

A Fundação Tropical de Pesquisas e Tecnologia André Tosello pelo gerenciamento do projeto FINEP para a aquisição dos equipamentos utilizados no experimento,

Ao Prof. Dr. Antonio Marsaioli Jr. pela participação em todas as etapas do experimento, pela perseverança em busca do desenvolvimento da tecnologia de microondas no Brasil e pela amizade,

Ao Prof. Dr. José de Assis F. Faria pela orientação do programa de tese e pela amizade,

A empresa Rhodia-Ster, Poços de Caldas-MG, através do Sr. Edson de Oliveira pelo fornecimento da matéria-prima, realização de análises e acompanhamento de processos,

A empresa Scarpa Plásticos Ltda., através dos Srs. Carlos Ribeiro dos Santos e Carlos Serigatti pelo fornecimento de matéria-prima e acompanhamento de processos,

A empresa Polyenka através do Sr Ricardo- Controle de Qualidade pelo apoio na realização de análises,

A empresa Imperial Chemical Industries – ICI pelo fornecimento de informações técnicas relevantes ao desenvolvimento do experimento,

Ao DTA da FEA pela oportunidade e apoio em realizar o doutoramento,

Ao DEA da FEA pela utilização das instalações do Laboratório de Microondas para realização do experimento,

Ao Prof. Dr. Chang Tien Kiang da FEQ-UNICAMP pela participação com idéias e sugestões,

Aos Professores Drs. Evandro Conforti FEE-UNICAMP, Theo Guenter Kieckbusch FEQ-UNICAMP e Drs. Ronald Krauss e Leda Coltro ITAL, membros da banca examinadora pelas valiosas sugestões e comentários na Tese,

Aos funcionários do DTA-FEA-UNICAMP, Ana Maria, Ana Lurdes, Nelson e Alice pela ajuda e apoio na realização de análises do experimento,

Ao Médico Veterinário José Ricardo Zebende Borher pela valiosa ajuda na montagem final da Tese e pela amizade,

A todos que direta ou indiretamente participaram e colaboraram no desenvolvimento do experimento.

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS	iii
ÍNDICE DE TABELAS	v
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	vii
RESUMO	x
SUMMARY	xi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	5
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 POLIETILENO TEREF TALATO	6
3.1.1 HISTÓRICO E FABRICAÇÃO	6
3.1.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS	11
3.1.3 ACETALDEÍDO RESIDUAL	13
3.1.4 VISCOSIDADE INTRÍNSECA	14
3.2 SECAGEM DA RESINA DE PET	14
3.2.1 FATORES QUE AFETAM A UMIDADE DA RESINA	14
3.2.2 PROCESSO CONVENCIONAL DE SECAGEM	17
3.3 ENERGIA DE MICROONDAS	23
3.3.1 INTRODUÇÃO	23
3.3.2 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	25
3.3.3 CARACTERÍSTICAS DIELÉTRICAS DE MATERIAIS	28
3.3.4 SECAGEM A MICROONDAS	34
3.4 CARACTERÍSTICAS DE POLÍMEROS	38
3.4.1 FÍSICAS	38
3.4.2 QUÍMICAS	40
3.4.3 FÍSICO-QUÍMICAS	41
4 MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1 MATÉRIA-PRIMA	43
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA	43
4.2.1 UMIDADE	43
4.2.2 PESO DO GRÃO	44
4.2.3 PESO ESPECÍFICO APARENTE	45

4.2.4	ANÁLISE INSTRUMENTAL DE COR L,a, b – (CIE)	45
4.2.5	VISCOSIDADE INTRÍNSECA	45
4.2.6	ACETALDEÍDO RESIDUAL	46
4.3	COMPONENTES DE UM SISTEMA CONVENCIONAL DE SECAGEM	49
4.4	EQUIPAMENTOS PARA MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO	51
4.4.1	SISTEMA COMBINADO DE AR SECO	52
4.4.2	AQUECIMENTO DO AR	52
4.4.3	SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO	57
4.4.4	AMOSTRAGEM	57
4.4.5	CONDUTORES DE AR E CONEXÕES	57
4.4.6	GERADOR DE MICROONDAS E GUIA DE ONDAS	58
4.5	ACESSÓRIOS E PARÂMETROS DA SECAGEM NO SISTEMA CONTÍNUO	60
4.5.1	TEMPO DE PERMANÊNCIA	60
4.5.2	POTÊNCIA CONSUMIDA E REFLETIDA	60
4.5.3	TEMPERATURA DO AR	60
4.5.4	FLUXO DO AR	63
4.5.5	PONTO DE ORVALHO DO AR	63
4.5.6	TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DO LABORATÓRIO	63
4.6	FORNO DE LABORATÓRIO CEM	63
4.6.1	OPERAÇÃO DO FORNO CEM	64
4.6.2	DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA RESINA	67
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	68
5.1	SECAGEM CONVENCIONAL DA RESINA DE PET	68
5.2	SECAGEM A MICROONDAS	72
5.2.1	CONFIGURAÇÃO HORIZONTAL DE ALIMENTAÇÃO DA RESINA DE PET	72
5.2.2	CONFIGURAÇÃO VERTICAL DE ALIMENTAÇÃO DA RESINA DE PET	75
5.3	ANÁLISE DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA	81
5.3.1	VISCOSIDADE INTRÍNSECA APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL	81
5.3.2	VISCOSIDADE INTRÍNSECA APÓS A SECAGEM A MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO	82
5.4	ANÁLISE DO ACETALDEÍDO RESIDUAL	83
5.4.1	ACETALDEÍDO RESIDUAL APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL	83
5.4.2	ACETALDEÍDO RESIDUAL APÓS A SECAGEM A MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO	84
5.5	ANÁLISE INSTRUMENTAL DE COR - L,a,b (CIE)	85
5.5.1	COR DAS AMOSTRAS APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL	85
5.5.2	ANÁLISE DE COR DAS AMOSTRAS APÓS A SECAGEM A MICROONDAS	86
5.6	SECAGEM UTILIZANDO O FORNO CEM	88
6	CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS	96
6.1	SECAGEM CONTÍNUA A MICROONDAS	96
6.2	SECAGEM COM FORNO CEM	99
7	SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	103
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Polimerização da resina de PET utilizando-se ácido tereftálico (COFFMAN,1988).....	8
Figura 2	Polimerização da resina de PET utilizando-se dimetil-tereftalato (COFFMAN,1988).....	9
Figura 3	Sistema genérico de secagem convencional da resina de PET (KRUPP,1987). 1. filtro de ar; ventilador; 3. canais de distribuição; 4. câmara de secagem do ar; 5. canal coletor; 6. aquecedor; 7. regulador de temperatura; 8. condutor de ar seco; 9. distribuidor de ar seco; 10. resina de PET; 11. condutor de ar de retrocesso.....	20
Figura 4	Relação entre ondas eletromagnéticas, comprimentos de onda e frequências (MARSAIOLI JR., 1991).....	26
Figura 5	Significado físico dos parâmetros dielétricos de materiais (SENISE, 1985).....	31
Figura 6	Sistema de secagem convencional da resina de PET com os estágios do processo (CONAIR,1985).1. alimentador por sucção; 2. tubulação de entrada do ar; 3. filtro de ar para retenção de pó; 4. ventilador para circular o ar; 5. câmaras de secagem do ar; 6. resistências elétricas de aquecimento do ar; 7. ventilador do ar de regeneração; 8. aquecimento do ar para regeneração.....	50
Figura 7	Configuração de aplicação de energia de microondas utilizado no experimento-montagem horizontal com alimentação por rosca. 1. leitura da temperatura do ponto de orvalho do ar seco; 2. toco triplo para ajuste de impedância; 3. guia de onda; 4. magnetron; 5. dispositivo para circulação de água; 6. frasco coletor de amostras; 7. alimentador de resina de PET; 8. leitura de potência.....	54
Figura 8	Configuração de aplicação de energia de microondas utilizado no experimento-montagem vertical com alimentação em fluxo contínuo descendente. 1. silo de alimentação da resina; 2. válvula para leitura do ponto de orvalho; 3. guia de ondas; 4. magnetron; 5. dispositivo de circulação de água; 6. entrada de ar seco; 7. válvula rotativa de amostragem; 8. frasco coletor de amostras; 9. redutor de velocidade; 10. leitura de potência; 11. controlador de vazão; 12. saída do ar de secagem.	55
Figura 9	Sistema de desumidificação do ar por abaixamento de temperatura e membrana. 1. estágio de desumidificação por abaixamento de temperatura; 2. filtros de óleo e impurezas; 3. estágio de separação de umidade por membrana; 4. válvulas de redução de pressão.....	56
Figura 10	Estágios da linha de ar aquecido utilizados no experimento. 1. resistências elétricas; 2. dispositivo de ionização do ar; 3. condutores de ar; 4. célula de fluxo laminar; 5. leitura de fluxo de ar; 6. painel de controle.....	59

Figura 11	Configuração horizontal da aplicação de microondas. 1. Funil de alimentação da resina; 2. Leitura do ponto de orvalho; 3. Guia de ondas retangular; 4. Guia de ondas retorcido; 5. Toco triplo para ajuste de impedância; 6. Magnetron; 7. Leitura de velocidade de alimentação; 8. Frasco coletor de amostras; 9. Leitura de potência; 10. Rotâmetros de fluxo da carga de água; 11. Linha de circulação de água; 12. Descarte de água; 13. Sistema de ar seco; 14. Válvulas de redução de pressão; 15. Célula de fluxo laminar; 16. Leitura de fluxo de ar; 17. Resistências elétricas.....	61
Figura 12	Configuração vertical da aplicação de microondas. 1. Funil de alimentação da resina; 2. Leitura do ponto de orvalho; 3. Guia de ondas retangular; 4. Guia de ondas retorcido; 5. Toco triplo para ajuste de impedância; 6. Magnetron; 7. Leitura de velocidade de alimentação; 8. Frasco coletor de amostras; 9. Leitura de potência; 10. Rotâmetros de fluxo da carga de água; 11. Linha de circulação de água; 12. Descarte de água; 13. Sistema de ar seco; 14. Válvulas de redução de pressão; 15. Célula de fluxo laminar; 16. Leitura de fluxo de ar; 17. Resistências elétricas.....	62
Figura 13	Forno de laboratório com microprocessador. 1. Menu de programação; 2. Câmara de ar seco; 3. Base de teflon; 4. Pesa filtros; 5. Sensor de temperatura; 6. Mangueira de ar seco.....	65
Figura 14	Mudanças de cor em filme termosensível, situado sobre as amostras de resina PET nas cavidades da base de teflon, devido a variação da distribuição do campo de microondas durante o funcionamento do forno CEM.	66
Figura 15	Curva de aquecimento da resina de PET submetida a potência de 332 W por 35 minutos.....	93

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Propriedades dielétricas de materiais sólidos e líquidos a 915 e a 2450 MHz.....	34
Tabela 2	Propriedades dielétricas da resina de PET.....	39
Tabela 3	Valores de umidade residual determinados na secagem convencional.....	69
Tabela 4	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência de 300 W e tempo de 0,6 h.	73
Tabela 5	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência aplicada de 100 W e tempo de 1,25 h.....	74
Tabela 6	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência aplicada de 150 W e tempo de 1,25 h.....	75
Tabela 7	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 150 W e tempo de 1,5 h.	76
Tabela 8	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 e 100 W e tempo de 1 h.	76
Tabela 9	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 a 75 W e 100 W e tempos de 1,0; 1,3; 1,5 e 1,6 h.	77
Tabela 10	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50, 75 e 100 W e tempos de 1,5 e 2,0h.....	78
Tabela 11	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 e 100 W e tempo de 2,0 h.	79
Tabela 12	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 a 75 W e tempo de 2,6 h.	80
Tabela 13	Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50, 75 e 100 W e tempo de 2,6 h.	81
Tabela 14	Valores de viscosidade intrínseca determinados para as amostras submetidas à energia de microondas.....	82
Tabela 15	Níveis residuais de acetaldeído na resina após o processo de secagem convencional.	84
Tabela 16	Níveis residuais de acetaldeído (mg/kg) na resina de PET após o processo de secagem a microondas.	85

Tabela 17	Valores de cor L,a,b determinadas na resina de PET após o processo de secagem convencional.	86
Tabela 18	Valores de cor L,a,b da resina de PET, após o processo de secagem com microondas.	86
Tabela 19	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 30 minutos de tratamento.	89
Tabela 20	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 35, 40 e 45 minutos de tratamento.	89
Tabela 21	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 25 e 30 minutos de tratamento.	90
Tabela 22	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 60 minutos de tratamento.	90
Tabela 23	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 90 minutos.	91
Tabela 24	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 90 minutos de tratamento.	91
Tabela 25	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 85 e 90 minutos.	92
Tabela 26	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 100 e 110 minutos de tratamento.	93
Tabela 27	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 85 minutos.	94
Tabela 28	Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 125 e 130 minutos de tratamento.	95

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

LATINOS

A	área das placas do capacitor, m^2
C	capacitância, F
d	distância entre as placas do capacitor, m (figura 6)
E_m	intensidade do campo elétrico entre as placas do capacitor, V/m
E_0	intensidade de campo elétrico no vácuo, V/m
e	base do sistema neperiano de logaritmos
G	condutância elétrica entre as placas, S
I_m	corrente elétrica máxima, A
$i(t)$	corrente elétrica alternada, A
j	unidade imaginária
V_m	tensão elétrica máxima, V
$v(t)$	tensão elétrica alternada, V
W_t	conteúdo de água no tempo t, % p/p
W_0	conteúdo de água inicial, % p/p
W_g	conteúdo de água de equilíbrio, % p/p
D	coeficiente de difusão, m^2/h
U	conteúdo de umidade, % p/p
D_0	parâmetro de difusão, m^2/h
E_a	energia de ativação, kcal/mol
R	constante de gases, kcal/mol K
T	temperatura, °C (na equação 5, K)
P	potência desenvolvida no material, W/cm^3
P_a	potência aplicada, W
P_r	potência refletida, W
P_c	potência consumida, Wh/kg
E	voltagem do eletrodo ou Magnetron, kV
d	distância entre os eletrodos, cm (equação 6)

f	frequência, MHz
k	condutividade térmica,
c_p	calor específico do material, cal /g °C
C	constante do viscosímetro em relação ao solvente orto-cloro-fenol
C	velocidade de propagação da luz no espaço
c	concentração da solução polímero-solvente
t	tempo, h
x	comprimento, m
ABS	acrilonitrilo-butadieno-estireno
PC	poli-carbonato
PET	poli-etileno tereftalato
PVC	poli-cloroeto de vinila
EVOH	copolímero de etileno com álcool vinílico
VI	viscosidade intrínseca, dl/g

GREGOS

ϵ'	constante (permissividade) dielétrica, F/m
ϵ''	fator (constante) de perda elétrica ($\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$), F/m
δ	ângulo de fase, rad
ω	velocidade angular, rad/s
φ	ângulo de defasagem entre corrente e tensão elétrica, °
σ	condutividade elétrica, S/m
ϵ_0	constante (permissividade) dielétrica do vácuo, F/m
ϵ^*	constante dielétrica complexa, F/m
ϵ'_r	constante (permissividade) dielétrica relativa, F/m
ϵ''_r	fator (constante) de perda elétrica relativa, F/m
$\operatorname{tg} \delta$	fator de perda
Δ	variação
ΔT	aumento de temperatura, °C/min
ρ	densidade, g/cm ³
μ_r	viscosidade relativa
μ	viscosidade intrínseca, dl/g
μ'	permeabilidade,
μ''	fator (constante) de perda magnética,
μ^*	constante magnética complexa,
λ	comprimento de onda

RESUMO

A secagem da resina é uma das etapas mais importantes no processamento de polietileno tereftalato (PET) destinado à fabricação de embalagens, peças de engenharia e diversas outras aplicações. É o estágio responsável pela qualidade final da resina antes de ser transformada pelos processos de injeção, injeção-estiramento-sopro, injeção-sopro ou extrusão-sopro que requer elevado consumo de energia e longo tempo de duração, representando gastos excessivos no processamento antes da transformação da resina em embalagens.

O superaquecimento superficial da resina de PET pode provocar aumento do grau de cristalização, redução da viscosidade intrínseca e alteração da cor inicial, consequentemente, redução de propriedades importantes nas embalagens finais.

Em ambientes de elevada umidade relativa a umidade da resina de PET pode chegar a 0,6 % (p/p), porém o máximo de desempenho em processos, principalmente de injeção, requer umidades de 0,05 e 0,005% (p/p) ou menos, dependendo da aplicação.

No presente estudo, procurou-se desenvolver a aplicação da energia de microondas na secagem da resina de PET, a partir de configurações de diferentes processos, com o objetivo de verificar o comportamento da resina de PET sob campo de microondas, comparado com o processo convencional a ar aquecido, e através de um forno de laboratório com microprocessador a fim de estabelecer parâmetros de tratamento tais como temperatura, tempo e potência de microondas.

Trabalhou-se com potências de 50 a 300 W e tempos de 0,6 a 2,6 horas com o objetivo de reduzir a umidade e manter inalteradas características importantes ao desempenho da resina durante os processos de transformação.

Devido o PET ser um polímero de baixa permissividade dielétrica e de seu elevado grau de cristalização, atingiram-se valores de umidade de até 0,04% (p/p), acima de 0,005 (p/p), considerado valor ótimo para a transformação em embalagens, porém próximos dos valores para a utilização em outros segmentos, como por exemplo o de peças de engenharia.

Verificou-se, ainda, que a aplicação da energia de microondas não afetou as características de viscosidade intrínseca e cor. Entretanto, os níveis de acetaldeído diminuíram em algumas amostras, o que é um resultado considerado satisfatório.

SUMMARY

The drying of the resin is one of the most important stages in the processing of polyethylene terephthalate (PET) for use in the manufacture of packaging materials, engineering parts and other applications. It is the stage responsible for the final quality of the resin before its transformation by processes of injection, injection-stretching-blowing or extrusion-blowing, and it consumes a lot of energy and long periods of time, representing excessive expenditure in the processing before the transformation step into packages.

Superheating of the surface of the PET resin can result in an increase in the degree of crystallization, reduction in the intrinsic viscosity and change in the initial colour, with a consequent reduction in the important properties of the final packaging materials.

In atmospheres of high relative humidity, the moisture content of the PET resin can rise to 0,6% (w/w), where as maximum performance during processing, especially in those involving injection, requires moisture contents of 0,05% (w/w) or less, depending on the application.

This study aimed at development the application of microwave energy in the drying of PET resin according to the configurations for different processes, with the objective of determining the behaviour of the PET resin in a microwave field as compared to the conventional hot air process and using a laboratory microwave oven equipped with a microprocessor for controlling time, temperature and power

Potentials of 50 to 300 W and times of 0,6 to 2,6 hours were used with the objective of reducing the moisture content while retaining the important characteristics related to the performance of the resin during the transformation processes.

Since PET is a polymer of low dielectric permissivity and high degree of crystallization, moisture values of up to 0,04% (w/w) were obtained, greater than the value of 0,005% (w/w) considered optimum for transformation into packaging materials, but close to the values used in other sectores, such as for engineering parts.

It was also shown that the application of microwave energy did not affect the intrinsic viscosity and colours and that the acetaldehyde levels of some samples were reduced, which is considered to be a satisfactory result.

1 INTRODUÇÃO

As necessidades alimentares da vida moderna, somadas ao crescimento populacional em todo o mundo, proporcionaram o aparecimento de alternativas mais econômicas de embalagens, que apresentassem também menor peso e facilitassem o transporte doméstico e internacional. Dentre os materiais que foram desenvolvidos nos últimos quarenta anos, destacam-se os plásticos que apresentaram grande desenvolvimento e plena aceitação por parte do consumidor. Apesar disso, as tendências do mercado de consumo solicitavam embalagens ainda mais específicas, exigindo novos esforços por parte dos especialistas.

A partir da década de 70, com a notada crise do petróleo no mundo, diversas alternativas tecnológicas de processos industriais foram estudadas com a finalidade de desenvolver novas tecnologias de fontes de energia que não a do petróleo.

Em 1977, o PET começou a ser utilizado como material de embalagem e plástico de engenharia, produto este derivado de petróleo, de excelentes características físicas que requer tratamento especial antes de ser transformado pelos diferentes processos de fabricação de peças ou embalagens, tais como: injeção, extrusão, injeção-sopro e outros.

Com o aparecimento da resina de polietileno tereftalato (PET), o segmento de embalagens plásticas tornou o mercado de alimentos e, principalmente o de bebidas carbonatadas mais versátil e inovador. O uso desta resina somente na aplicação de embalagens excede a 1 milhão de toneladas por ano no mundo. No Brasil, o consumo de resina em 1995 foi de aproximadamente 145.000 toneladas, em 1996 de 150.000 t e estimativas apontam para 1997 um consumo aproximado de 163.000 t (DATAMARK, 1996). Foi lançado no Brasil em 1989 e em sete anos o consumo cresceu 3000%. Cerca de 40% do volume de refrigerantes carbonatados são comercializados em embalagens de PET. Essa resina apareceu nos EUA em 1977 e depois foi sendo utilizada em diversos países da Europa e no Japão.

A secagem é uma das operações unitárias mais utilizadas nos processamentos industriais de materiais com certa tendência higroscópica. É uma das etapas de transformação física dos materiais plásticos que requer relativamente elevado gasto de

energia, representando uma operação dispendiosa, também no caso da resina de PET destinada à fabricação de embalagens.

Existem vários tipos de equipamentos de secagem de resina com características diversas de operação. A seleção do tipo mais adequado vai depender de alguns fatores, tais como: natureza do produto, taxa de alimentação, modo de transferência de calor, temperatura e pressão de operação, estado físico do material, etc. (HASAN & MUJUMDAR, 1987), sendo que o processo de seleção do melhor método de secagem de polímeros vai depender da natureza química do polímero, do processo de polimerização e da umidade final desejada.

As resinas poliméricas podem ser divididas em duas classes: higroscópicas e não higroscópicas. A capacidade de absorção e ou adsorção de água depende tanto do tipo de resina como também do ambiente onde estão estocadas. Materiais como o polietileno tereftalato (PET), náilon, acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) e policarbonato (PC) são os exemplos mais comuns na classificação de resinas higroscópicas. Essas resinas absorvem umidade no interior dos granulos e necessitam de ar seco e aquecido para secagem e demandam projeto específico de secador e complexo controle do sistema para cada aplicação, como o uso de substâncias dessecantes para obtenção de ar de secagem com baixo ponto de orvalho.

Devido tornar-se um polímero higroscópico após a secagem, a transformação da resina de PET com umidade elevada pode produzir peças ou embalagens com qualidade final indesejada, pois durante o processo de fusão da resina, poderá ocorrer hidrólise do polímero com queda do peso molecular, e conseqüentemente, perda das propriedades mecânicas e aumento da permeabilidade da embalagem a gases e vapores. O PET destinado à fabricação de embalagens pelo processo de injeção-estiramento-sopro requer umidade menor ou igual a 0,005% (p/p), enquanto que o PET destinado às peças de engenharia requer 0,05% (p/p) (ICI, 1988).

Atualmente, na transformação da resina destinada à fabricação de embalagens é utilizado um sistema de secagem onde o secador é acoplado sobre o equipamento de transformação (injetora ou extrusora). Esse cuidado é para evitar ou diminuir o contato da resina com ambientes de elevadas umidades. Nesse sistema, considerado o mais

eficiente em uso, diversos parâmetros de processo são considerados para se obter um polímero com boa capacidade de injeção ou extrusão. Geralmente, as resinas são introduzidas no secador em forma de granulos, de aproximadamente 3 a 4 mm³.

Com o advento da crise energética mundial, a partir da década de 70, novas modalidades do uso de energia têm sido estudadas nos segmentos têxtil, engenharia e de embalagens. Diversos autores estudaram novas aplicações de energia em processamento de polímeros, dentre elas a energia de microondas (BRUCE, 1988; GRIFIN & HENDRIX, 1986).

Embora a utilização da energia de microondas no segmento de plásticos seja ainda pouco utilizada, ela pode ser aplicada e introduzida com substancial eficiência, especialmente no tratamento de polímeros como o PET em que a retirada da água ligada é fundamental para a manutenção das propriedades físico-químicas e mecânicas da peça a ser produzida. A aplicação de microondas evitará o superaquecimento superficial da resina como também proporcionará significativa redução no tempo de secagem (PEARCE *et al* 1988).

O superaquecimento superficial da resina de PET pode provocar aumento do grau de cristalização, queda no valor da viscosidade intrínseca e significativa alteração de cor, conseqüentemente, perda de propriedades importantes da embalagem final. A orientação das moléculas do polímero durante o estiramento e sopro da pré-forma depende fundamentalmente da viscosidade intrínseca. Quanto maior a viscosidade intrínseca, maior será a capacidade de orientação molecular, no caso do PET nos sentidos longitudinal e radial (biorientação), devido à presença de estruturas químicas com maior peso molecular. A queda da viscosidade intrínseca significa redução do peso molecular do polímero e aparecimento de estruturas moleculares de tamanhos pequenos, com baixa capacidade de biorientação, provocando maior velocidade de cristalização e aumento da densidade do polímero, conseqüentemente aumento de peso das pré-formas injetadas. Isso é uma desvantagem em termos de custo e pode provocar problemas de distribuição de espessura durante o sopro das pré-formas.

Na prática, durante o estiramento e sopro das pré-formas, baixas viscosidades provocam baixo grau de biorientação molecular e acúmulo de material em regiões

inferiores da embalagem pela alta mobilidade das cadeias de baixo peso molecular. A baixa biorientação molecular provoca aumento da permeabilidade da embalagem e imperfeições no equilíbrio da distribuição de espessura do plástico, tornando a embalagem com baixa resistência mecânica, principalmente à carga vertical e queda livre.

Na região próxima ao ponto de injeção da pré-forma pode ocorrer "stress-cracking" devido ao aparecimento de regiões cristalinas e, conseqüentemente, fissuras com posterior vazamento nas embalagens sopradas. Para produtos agressivos quimicamente, tais como defensivos agrícolas e desinfetantes, a frequência de aparecimento de pontos de vazamentos é bem maior que para não agressivos. A permeabilidade do PET ao oxigênio diminui com o aumento do grau de biorientação. Por exemplo, para 0% de biorientação a permeabilidade é de aproximadamente $150 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia. atm}$, e para 500% de biorientação o valor é de $80 \text{ cm}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dia. atm}$ (D'HEUR, 1986).

Em função de algumas propriedades importantes na fabricação de embalagens de PET, tais como: viscosidade intrínseca e níveis residuais de acetaldeído, procurou-se durante o experimento, verificar a influência da energia de microondas nos valores das características acima mencionadas, como complemento do estudo.

Alguns estudos preliminares com aplicação de microondas em secador cilindro-rotativo foram conduzidos no Laboratório de Microondas do DEA-FEA-UNICAMP, com a finalidade de iniciar estudos de aplicação dessa modalidade de energia. Os resultados preliminares foram apresentados no 29th MICROWAVE POWER SYMPOSIUM, em Chicago, EUA em 1994 (ANJOS *et alii*, 1994) e um segundo trabalho apresentado no 6th INTERNATIONAL CONGRESS OF FOOD ENGINEERING, em Tokio, Japão em 1993 (ANJOS *et alii*, 1993).

Nos dois trabalhos citados acima, os testes foram conduzidos em forno de laboratório a fim de estabelecer a melhor combinação do nível de energia aplicada e tempo de exposição para a secagem até níveis desejados de umidade da resina de PET. Nesse experimento o tempo de processamento foi de 30 a 60 minutos. Algumas dificuldades, tais como a distribuição homogênea da energia de

microondas, causando desvios na temperatura das amostras de 10°C. A evolução dos níveis de energia, baseado em medidas calorimétricas produziram erros na faixa de 20 a 30%.

As amostras foram parcialmente secas em níveis aproximados de 21% a 230 W em 30 minutos e cerca de 38% a 700 W em 40 minutos. Em escala piloto, os testes foram conduzidos com fluxo de ar de 4250 L/h com ponto de orvalho de -35°C, com ar aquecido e sem aquecimento. O nível de energia de dissipação de 120 a 360 Wh/kg para fluxo médio de 5,5 kg/h, sendo o tempo de residência de 36 a 50 min. Em função do elevado nível de energia de dissipação, a remoção de umidade foi de aproximadamente de 81% do total, insuficiente em relação aos níveis desejados na resina para aplicação na fabricação de embalagens.

2 OBJETIVOS

Em função da existência de poucas informações sobre aplicação de microondas na secagem de polímeros e especialmente de PET e do atual estágio do processo de secagem no mundo e particularmente no Brasil, o estudo em questão teve como objetivo iniciar e verificar a influência da aplicação da energia de microondas na secagem da resina de PET grau embalagem para alimentos e bebidas, a partir da já existente estrutura de equipamentos desenvolvida e adaptada no laboratório de microondas do Departamento de Engenharia de Alimentos da Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas.

A partir do uso de um forno de microondas de laboratório com microprocessador, procurou-se conhecer melhor os parâmetros de tratamento da resina de PET, tais como: tempo, temperatura e potência de microondas.

Devido ao processo de secagem convencional proporcionar mudança de cor, viscosidade e acetaldeído na resina de PET pelo longo tempo de exposição e temperatura elevada, determinou-se, também, a influência da energia de microondas e da secagem convencional nessas características.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIETILENO TEREF TALATO

3.1.1 HISTÓRICO E FABRICAÇÃO

O PET representa um dos primeiros polímeros sintéticos, policondensados, com características de monofilamento (*fiber-forming*). É o resultado das pesquisas desenvolvidas por Carothers & Hill em 1932, conforme citado por WEYNE (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: ser linear a fim de não permitir polimerização em cadeias laterais, possuir peso molecular acima de 10.000; possuir elevado grau de simetria a fim de proporcionar cristalização; deve ser facilmente orientado, a fim de proporcionar alta resistência e reduzido alongamento; deve conter, regularmente espaçados, grupos polares, para permitir forte coesão intermolecular e alto ponto de fusão; deve ser resistente ao calor, umidade, produtos químicos, solventes orgânicos e permitir a adição de pigmentos e corantes.

Em 1941, J.F. Whinfield e J.T. Dickson patentearam o PET como fibra têxtil, nos laboratórios da *The Calico Printer's Association, Accrington*, Inglaterra (ROBINSON & MATHEWS, 1983).

O desenvolvimento da resina 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 e, mais recentemente, fotografias, fitas magnéticas e de vídeo e embalagens (BUENO, 1989). Da década de 70 até o momento, o seu uso adquiriu importância cada vez maior, até emergir para uma nova aplicação em embalagens de refrigerantes carbonatados e diversos outros produtos nos setores de alimentos, bebidas, higiene e limpeza, cosméticos, farmacêuticos, defensivos agrícolas e outros (LUISI, 1985).

O PET é obtido da polimerização do monômero bis- β -hidroxietil-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 (DMT),(COFFMAN, 1988). Os dois compostos reagem sob alta temperatura 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. 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. As Figuras 1 e 2 mostram as reações de polimerização para obtenção do PET via ácido tereftálico e dimetil-tereftalato.

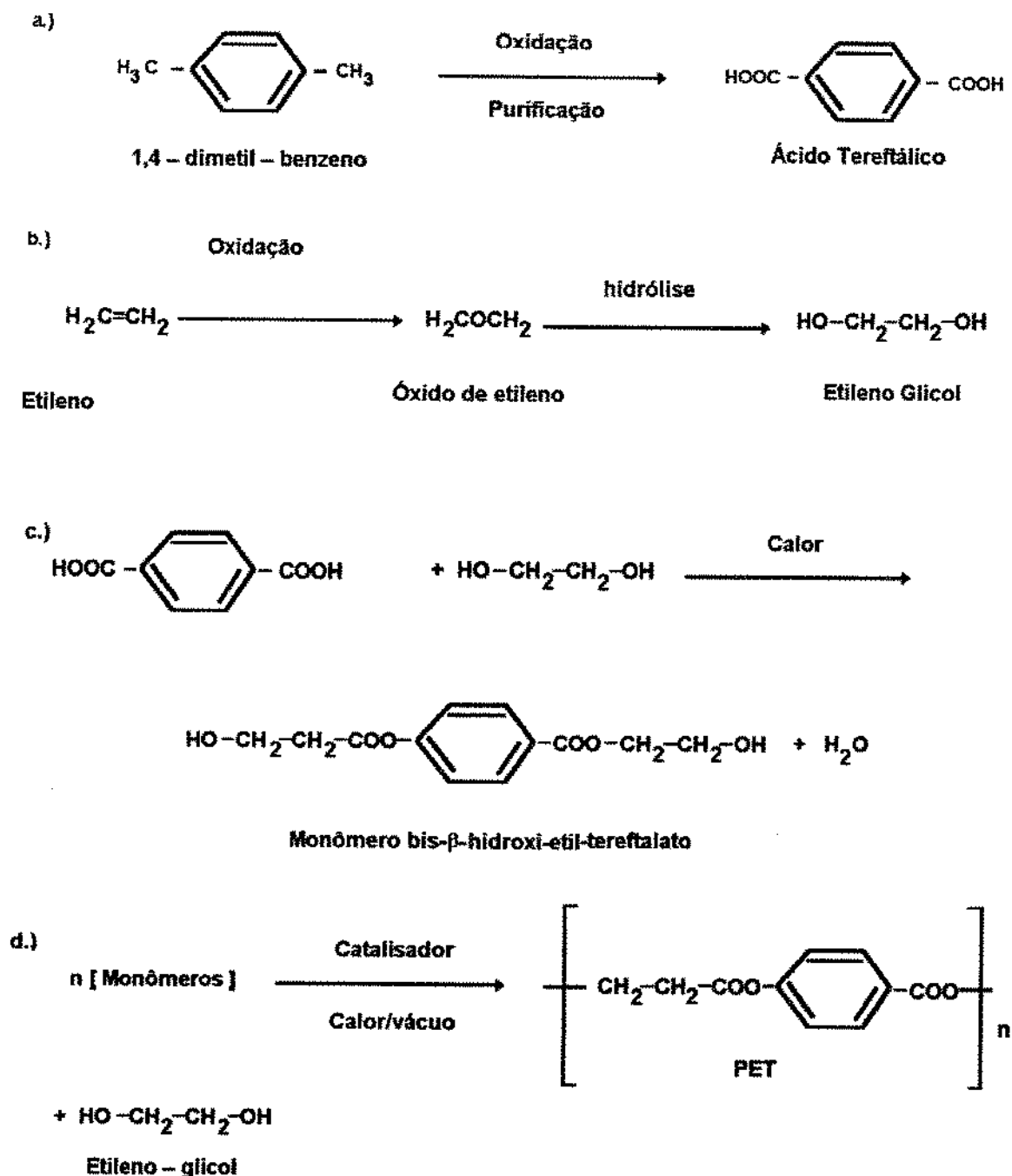


Figura 1 Polimerização da resina de PET utilizando-se ácido tereftálico (COFFMAN,1988).

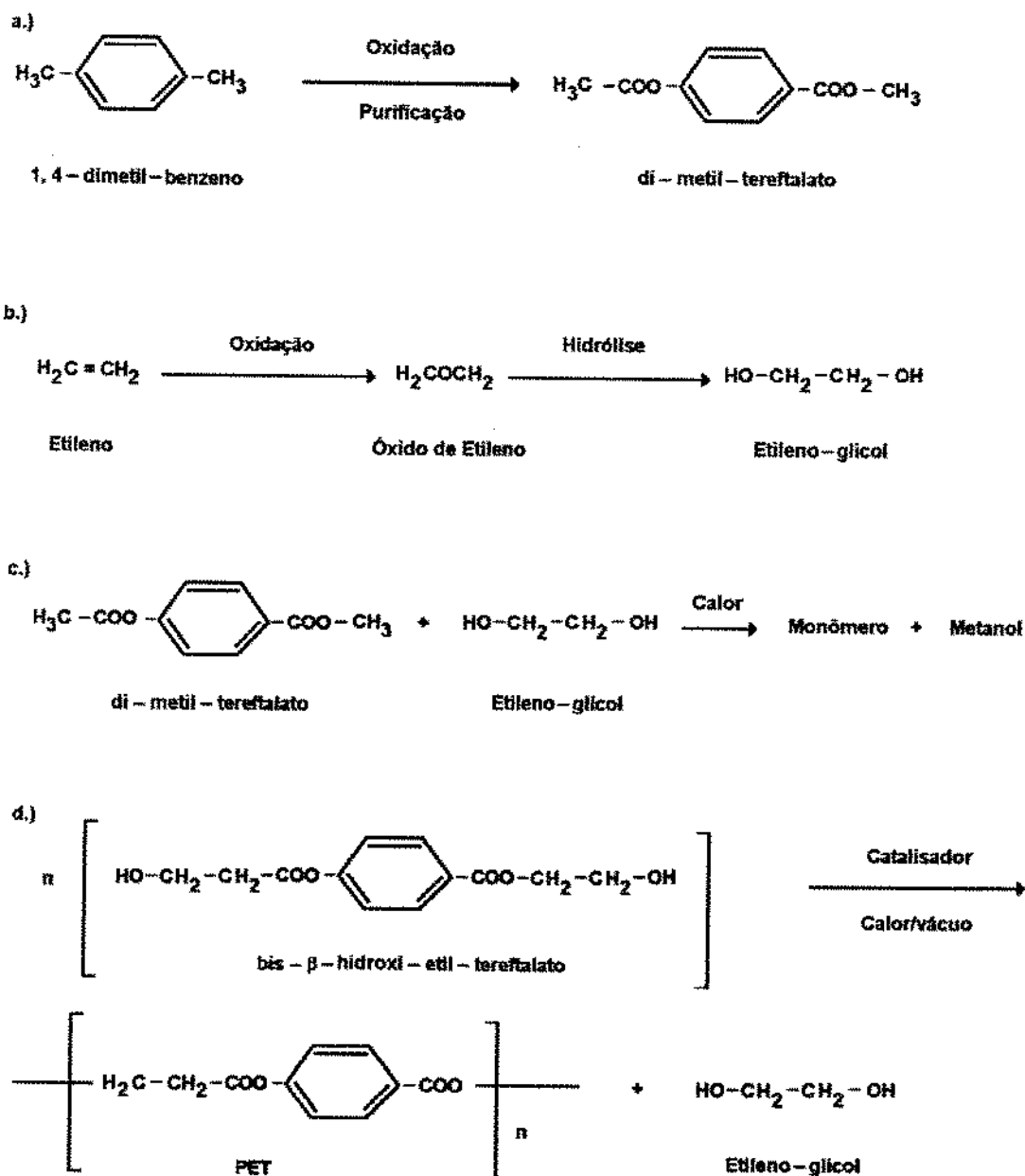


Figura 2 Polimerização da resina de PET utilizando-se dimetil-tereftalato (COFFMAN,1988).

Segundo ROBINSON & MATTEWS (1983), utiliza-se com mais frequência o ácido tereftálico e em menor escala o 1,4-di-metil-tereftalato. A diferença está no processo de utilização do ácido tereftálico que gera como subproduto a água, enquanto que na utilização do DMT o subproduto é o metanol. O autor ainda menciona que a disponibilidade em se encontrar DMT de pureza adequada aos processos de fabricação de PET limita a sua utilização. Portanto, conforme descrito por TECNON (1993), a produção de ácido tereftálico no mundo deve aumentar até o ano 2002, enquanto que a de DMT deve permanecer nos atuais níveis ou com crescimento pequeno.

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 física e química, (HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969).

WEYNE (1989) e AKZO (1988) relatam que o PET é um polímero moldado sob influência de temperatura e pressão, com forma final reversível, ou seja, um termoplástico e, após a polimerização, é fracionado em granulos e conduzido ao processo de pós-condensação em fase sólida. Nessa fase, a umidade, acetaldeído e etileno glicol resultantes da polimerização são reduzidos para que a resina atinja seu ponto ótimo para ser utilizada nos processos de injeção e sopro de embalagens e peças de engenharia.

A resina de PET é largamente empregada na fabricação de filmes e embalagens, devido à capacidade de permitir biorientação molecular pelos processos extrusão e de injeção-estiramento-sopro. Pode, ainda, ser cristalizada pelo tratamento a temperaturas elevadas, por exemplo a 190 °C, quando ocorre o maior grau de cristalização na ausência de tensões (HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969). A finalidade é proporcionar a fabricação de produtos de elevada resistência física, como é o caso de alguns tipos de embalagens para acondicionamento de produtos que requerem enchimento à quente. Nesse caso, cristaliza-se apenas o gargalo a fim de evitar deformações durante o envase. O PET amorfo pode 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, seja físico, químico ou

físico-químico.

No estado amorfo, o PET apresenta temperatura de transição vítrea da ordem de 70,0°C, mais próximas da faixa ótima para o sopro de pré-formas de 90,0 a 110,0°C, segundo (COFFMAN, 1988). Na forma de granulos é parcialmente cristalino, já na pré-forma é quase que totalmente amorfo e nas embalagens sopradas o estado é orientado ou biorientado. O PET de alta cristalinidade apresenta ponto de fusão de aproximadamente 270°C; resistência à tração de 1760 a 2530 kgf/cm² quando orientado e, aproximadamente, 560 kgf/cm² para o não orientado; densidade de 1,33g/cm³ quando amorfo e 1,40 g/cm³ quando cristalino (COFFMAN, 1988; HAWTHORNE & HEFFELFINGER, 1969).

O PET destinado à fabricação de embalagens apresenta boas características de barreira a gases, principalmente ao gás carbônico, quando comparado com outros polímeros utilizados como materiais de embalagem. Devido a isso e à baixa migração de compostos de baixo peso molecular e aditivos, tornou-se o material sintético que mais se desenvolveu nos segmentos de embalagem (D'HEUR, 1986).

Como um polímero para utilização em embalagens sopradas, reúne importantes características, tais como: baixo consumo de energia na fabricação, baixo índice de perdas por quebras e eliminação de ruídos em linhas automáticas de enchimento, manuseio fácil e seguro desde o envase até o consumo final, boa transparência e brilho, alta resistência a impactos, baixo peso em relação a outras embalagens, alta resistência a pressão interna, reduzida migração de aditivos intencionais, pode ser fabricado em várias cores, formatos e tamanhos, boa resistência química a solventes orgânicos, ácidos e sais orgânicos e inorgânicos, elevado poder calorífico, reciclável, aprovado pela *Food and Drug Administration (FDA)* e Ministério da Saúde no Brasil para contato com alimentos, produtos químicos e farmacêuticos. (GOODYEAR, 1987; MIKI, 1985; POMMERET & LEBLOND, 1989; RICE, 1986; JUNIOR, 1987; AKZO, 1987).

3.1.2 PROCESSOS DE FABRICAÇÃO DE EMBALAGENS

Devido às características já citadas, a utilização deste polímero tem sido largamente difundida nos segmentos de embalagens para alimentos, bebidas, farmacêuticos,

cosméticos, químicos, etc. Também, é largamente encontrado nos países da Europa, E.U.A. e Japão, sendo que diversos produtos são 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).

Existem três diferentes processos para a fabricação de embalagens de PET, que são: injeção-sopro, injeção-estiramento-sopro e extrusão-sopro.

A injeção, fundamentalmente, consta da fusão da resina no interior do canhão da injetora, atingindo a temperatura de 265 a 270°C, dependendo do grau e tipo 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 aquecidas, estiradas através de pinos alongadores perfurados para possibilitar a passagem de ar a alta pressão possibilitando o sopro em moldes que proporcionam a forma final da embalagem. Este é o processo mais comum na fabricação de embalagens descartáveis de capacidades acima de 300 ml, ou seja, injeção-estiramento-sopro (INTER-TECH, 1985).

O processo de injeção-estiramento-sopro pode ser de um e de dois estágios. No processo de um estágio ou comumente chamado de processo integrado, a resina de PET fundida é injetada numa unidade produtora de pré-formas, acoplada a uma unidade de sopro. Após a injeção, a pré-forma é conduzida aos fornos de aquecimento da unidade de sopro, onde é reaquescida e levada até o molde de sopro. Já no molde de sopro, é alongada ou estirada e soprada com a forma final da embalagem. Após o sopro, a embalagem é conduzida para fora do equipamento, geralmente através de esteiras rolantes ou guias suspensos, através de ar comprimido.

No processo em dois estágios, a injetora está separada fisicamente da sopradora. São dois equipamentos distintos, o que significa que não necessitam estar no mesmo prédio, fábrica ou cidade. Isto possibilita a implantação de centrais produtoras de pré-formas que seriam posteriormente distribuídas às unidades de sopro.

Em comparação com o processo de um estágio, o de dois estágios possui maior produtividade e flexibilidade de operação. No entanto, a qualidade da embalagem no processo de um estágio é superior ao de dois estágios, no que se refere a defeitos visuais. É mais fácil soprar uma pré-forma recém-injetada que uma pré-forma com alguns dias ou semanas, devido já estar aquecida e com a estrutura molecular ainda em movimento. A pré-forma tende a aumentar o seu grau de cristalização com o tempo e temperatura de estocagem, dificultando o estiramento e sopro e reduzindo as propriedades mecânicas.

3.1.3 ACETALDEÍDO RESIDUAL

O aldeído acético ou acetaldeído ($\text{H}_3\text{C}-\text{COH}$) é um líquido volátil e incolor, possui odor típico de fruta e é componente de aromas artificiais utilizados nas indústrias de bebidas e alimentos. É gerado durante a polimerização do PET, em pequenas quantidades e não é dependente do teor de umidade da resina. Os níveis residuais encontrados nas resinas de PET recém fabricadas para uso geral são menores que 3,0 mg/kg (AKZO, 1988).

O acetaldeído possui capacidade de difundir-se através da estrutura molecular da resina de PET e através das paredes das embalagens sopradas. Nas embalagens, a maior parte do acetaldeído existente é proveniente do processo de injeção devido a termodegradação do PET no interior da injetora. A presença desse composto nas embalagens finais pode causar alteração de sabor em bebidas tipo cola e, principalmente, águas minerais (ICI,1989).

Em bebidas carbonatadas com aromas de frutas a alteração de sabor é pouco percebida, porém a presença de acetaldeído em quantidades acima dos limites estabelecidos para cada caso, pode provocar interação com corantes, aromas e mesmo aditivos, alterando a qualidade original das bebidas.

Os níveis residuais iniciais de acetaldeído na resina de PET destinada à fabricação de embalagens para bebidas e alimentos bem como a geração durante a injeção das pré-formas é fundamental para cada aplicação (ANJOS, 1992).

3.1.4 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade intrínseca está relacionada com a medida do peso molecular médio, determinado através de uma solução de resina em um solvente específico.

O valor da viscosidade intrínseca depende do tamanho da cadeia polimérica e do tipo da estrutura molecular do polímero. É expresso em dl/g de solvente e é determinada a partir da viscosidade relativa.

Diferentes graus de resina são fornecidos ao mercado e dependendo da aplicação, um certo grau de viscosidade é exigido. Um exemplo de resina de PET, descrito por ICI (1989) que possui viscosidade intrínseca de $0,73 \pm 0,02$ dl/g, corresponde a aproximadamente 125 unidades de repetição (mero) do polímero e um peso molecular de 24.000. Um decréscimo na viscosidade intrínseca da resina para a pré-forma, significa redução no peso molecular.

Sob condições controladas de secagem e injeção, a resina de PET não deverá apresentar queda no valor da viscosidade intrínseca maior que 0,02-0,03 dl/g do valor inicial (ICI, 1989; KRUPP, 1987). A maior causa da perda da viscosidade intrínseca é a termodegradação pela hidrólise durante a injeção, devido a água remanescente do processo de secagem.

3.2 SECAGEM DA RESINA DE PET

3.2.1 FATORES QUE AFETAM A UMIDADE DA RESINA

O uso da resina de PET para embalagens proporciona a combinação de baixo peso de embalagem com elevada capacidade volumétrica, o que não é comum em outro tipo de material plástico. Essa característica é proporcionada pela biorientação molecular do polímero durante o processo de sopro da pré-forma. Esse fato é, sobretudo importante em embalagens de volumes acima de 500 ml e para aplicações que requerem elevada resistência física. Como exemplo, citam-se as embalagens de bebidas carbonatadas descartáveis, atualmente utilizadas no mercado brasileiro com peso entre 52 e 56 g para capacidade de 2000 ml. Já é possível a fabricação de embalagens de 2000 ml com peso de 48 g, proporcionada pela combinação de grau de resina e desenho apropriado,

para utilização no segmento de bebidas carbonatadas.

Na forma sólida, a resina absorve umidade até um valor de equilíbrio com a umidade relativa local e em ambientes de elevada umidade relativa pode chegar até 0,6% (p/p).

Para se obter o máximo de desempenho da resina para utilização em embalagens, torna-se necessário que o valor de 0,6% (p/p) diminua para 0,005% (p/p) ou menos. Antes da resina entrar em fusão qualquer umidade presente a uma temperatura acima do ponto de fusão, irá hidrolisar o polímero, reduzindo o peso molecular e, conseqüentemente, as propriedades físicas, químicas e físico-químicas (HASAN & MUJUMDAR 1987). Devido a rápida absorção de água, a exposição de contentores de resina de PET abertas por 1 hora em ambiente com 50% de umidade relativa proporciona ganho de umidade de 0,03% (p/p). Após um dia, o ganho é de 0,11% (p/p) (ICI, 1988; HASAN, 1987).

A taxa de hidrólise da resina de PET em função da temperatura é discutido por ICI (1988). A medida que a temperatura aumenta, a taxa de hidrólise aumenta, atingindo valores significativos acima de 220°C. A hidrólise pode iniciar-se durante a secagem e prolongar-se durante a fusão da resina na injeção, devido a umidade residual presente. Torna-se necessário, então, maior controle dos processos de secagem e injeção. A reação de hidrólise na estrutura molecular do PET inicia-se a aproximadamente 150°C a taxas bem baixas, mas elevam-se com o aumento da temperatura, conforme descrito por AKZO (1988).

KRUPP (1992) estudou a redução da viscosidade intrínseca em função do teor de umidade residual do processo de secagem na temperatura de fusão. Teores de umidade de 0,02% (p/p) pode reduzir o valor da viscosidade intrínseca de 0,76 dl/g para 0,67 dl/g durante o ciclo de injeção da resina em pré-formas, tornando inviável sua utilização na fabricação de embalagens pelo processo de injeção-estiramento-sopro, devido a baixa qualidade na biorientação molecular.

A influência do tempo, temperatura e umidade relativa de estocagem na absorção de umidade da resina de PET de grau amorfo e grau cristalino é discutida por ICI (1989). Em ambiente com umidade relativa de 50%, o PET amorfo absorve umidade mais rapidamente que o PET cristalino. Umidades relativas superiores a 50% favorecem,

sobremaneira, a absorção de umidade. Temperaturas de estocagem acima de 25°C também favorecem a absorção de umidade. Condições de 20°C e 80% de umidade relativa favorecem significativamente a absorção, sendo que a umidade da resina pode passar de 0,1% (p/p) para 0,4% (p/p) em menos de 10 dias de estocagem. O ideal é estocar a resina pelo menor tempo possível ou manter as condições de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ e $50 \pm 5\%$ de umidade relativa. Temperaturas de estocagem superiores a 40°C e umidades relativas superiores a 80% não são recomendadas, pois podem influenciar nos parâmetros de secagem, provocando excessivo consumo de energia pelo maior tempo de processo (HASAN & MUJUMDAR 1987).

Segundo JUNIOR (1987), o limite máximo de temperatura para secagem do PET é de 175°C sem causar significativa redução no valor da viscosidade intrínseca. O tempo máximo, segundo o autor, é função da temperatura e não deve ultrapassar 6 horas de exposição. É evidente que as condições de secagem dependem de muitos fatores de processo e do tipo de resina.

LUISI (1985) cita que a absorção de umidade pela resina depende de 4 fatores, para cada tamanho de grânulo, ou seja: tempo, temperatura, umidade relativa e grau de cristalinidade. Essa absorção é devido ao maior volume livre entre as moléculas do polímero, uma vez que quanto maior o volume livre, mais umidade é absorvida.

O efeito do formato e das dimensões do grânulo da resina de PET no tempo de secagem a 170°C é discutido por KRUPP (1987). Grânulos cilíndricos de 2,8 mm de diâmetro e 1,7 mm de comprimento apresentaram menor tempo de secagem quando comparados com grânulos de formato de paralelepípedo de 4x4x2,5 mm e este, menor tempo que outro de formato de paralelepípedo de 4x5x2,5 mm.

O PET é um polímero linear e essa estrutura existe nos estados amorfo e cristalino. No estado amorfo as moléculas encontram-se com maior volume livre, sendo entretanto, o estado apropriado para o processo de estiramento e sopro de embalagens (ICI, 1988).

Conforme EASTMAN (1987), no interior do secador, a resina a 175°C apresenta 50% de forma cristalina e 50% de forma amorfa, aproximadamente, podendo variar de grau de resina para resina e de fabricante para fabricante. Quando os grânulos são introduzidos no canhão da injetora, cujo objetivo é aquecê-los de 175°C a 270°C em um

curto período de tempo, passa-se a ter aproximadamente 70% em estado amorfo e 30% parcialmente cristalino. Essa combinação é importante para que se tenha boa qualidade de pré-forma após o processo de injeção.

Os granulos da resina de PET aquecem-se e perdem umidade da superfície para o centro. A secagem da resina envolve a retirada da umidade superficial e da umidade ligada ou de constituição. Aí reside a maior dificuldade entre a secagem da resina de PET em relação aos materiais plásticos mais comuns, nos quais somente a água superficial é retirada (ICI, 1988).

Conforme mencionado por EASTMAN (1987), quando o processo de secagem e injeção da resina estão controlados, a viscosidade intrínseca do polímero terá uma perda aceitável, inferior ou igual a 5% do valor inicial. Qualquer perda maior irá em detrimento à claridade e brilho das pré-formas. Isso é explicado pelo aumento do grau de cristalinidade do polímero.

A redução no valor da viscosidade intrínseca da resina de PET provavelmente decorre da formação de cadeias de baixo peso molecular. Como consequência, ocorre perda das propriedades mecânicas da embalagem soprada, particularmente o desempenho em empilhamento, resistência ao impacto e temperatura de enchimento.

KRUPP (1987) menciona que a maior causa da perda de viscosidade intrínseca é a hidrólise. No estado fundido, a reação com a água é quantitativa e esta é a razão pela qual a resina deve ser cuidadosamente manuseada desde a secagem até o processo final, seguindo as orientações para cada tipo de polímero e tipo de secador.

COFFMAN (1988) menciona que a viscosidade intrínseca de polímeros exerce também influência na condutividade térmica. Quanto mais baixa a viscosidade intrínseca, menor a condutividade térmica, causando problemas durante o aquecimento e sopro das pré-formas. Esse fato poderá ocasionar a fabricação de peças ou embalagens de baixa qualidade.

3.2.2 PROCESSO CONVENCIONAL DE SECAGEM

Para se obter uma resina de PET com boa capacidade de injeção, a secagem

convencional deve ser devidamente controlada. Em equipamentos com tecnologia Krupp, conforme descreve KRUPP (1987) e ICI (1988), as condições recomendadas são:

A temperatura do ar de secagem deve estar entre 170°C e 180°C, ideal 175°C e o tempo de secagem entre 4 e 6 horas e não menos que 4 horas, dependendo da umidade inicial. A temperatura do ar de regeneração das câmaras deve estar entre 190°C e 200°C e no máximo 210°C. O ponto de orvalho do ar desumidificado deve situar-se entre -40°C e -30°C, preferencialmente -40°C ou menor. O fluxo de ar deve ser da ordem de 4 m³/kg.h de resina. Segundo KRUPP (1987) e ICI (1988), essas condições são utilizadas com muita eficiência na secagem convencional da resina destinada à fabricação de embalagens. No entanto, as condições de secagem podem variar em função de diferentes fatores associados à resina e às instalações de secagem. Nesse caso torna-se importante o monitoramento da umidade da resina durante o processo de secagem.

CONSTANT *et alii* (1996) descrevem a secagem como uma simultânea transferência de calor e massa. Uma maneira prática de diferenciar os diversos processos de secagem é classificá-los pelo modo de transferência de calor, ou seja: secagem por convecção, condução e radiação. TREYBAL (1981) afirma que o termo secagem geralmente refere-se a remoção de solvente de uma substância e que na prática, o solvente é frequentemente água e o gás frequentemente ar. Essa combinação é a base da discussão do assunto de secagem. Entretanto, é importante enfatizar que as relações são igualmente aplicáveis para outros sistemas.

A monitoração do processo de secagem da resina de PET quanto aos parâmetros importantes à manutenção da qualidade final da resina no estado fundido, favorece a injeção de pré-formas . A utilização de peneira molecular como material dessecante do ar e uma boa prática de limpeza do filtro de ar pode aumentar a vida útil do dessecante, e conseqüentemente, a qualidade da secagem, conforme descrito e exemplificado por CONAIR (1985).

A influência do ponto de orvalho na redução da viscosidade intrínseca durante a

secagem a 180°C por 6 horas é discutido por KRUPP (1987). Valores de ponto de orvalho superiores a -40°C afetam o valor da viscosidade intrínseca da resina pela hidrólise. Valor de ponto de orvalho de -30°C provocou redução da viscosidade intrínseca de 0,025 dl/g e -20°C redução de 0,035 dl/g, aproximadamente.

HASAN & MUJUMDAR (1987) citam que os materiais dessecantes mais comumente usados na secagem dos polímeros são a sílica gel e a peneira molecular na forma de granulos. Silica gel remove mais umidade por peso, sendo apropriada para ar de secagem com elevadas umidades; quando se deseja ar muito seco é recomendada a utilização de peneira molecular.

O sistema de regeneração do dessecante poderá comprometer o ponto de orvalho do ar, caso o funcionamento não seja perfeito. Essa regeneração pode ser realizada automaticamente, sendo as câmaras com dessecante em paralelo ou em forma de carrossel. As câmaras giram, passo a passo, de maneira que cada uma atinja por sua vez, automaticamente, a posição de regeneração. O número de câmaras no sistema é dependente do volume de polímero que se deseja secar. O ar aquecido insuficientemente poderá provocar instabilidade para se atingir a temperatura de secagem necessária e a temperatura de regeneração do dessecante.

Conforme descrito por KRUPP (1987), o bom funcionamento do secador (Figura 3), será responsável pela manutenção das temperaturas do sistema. Um ventilador aspira o ar úmido reciclado do silo do polímero granulado através de um filtro de ar e o conduz pelos canais de distribuição e pelas câmaras de secagem. O ar que sai dessas câmaras é conduzido por um canal coletor para um aquecedor. Um regulador de temperatura controla a temperatura de pré-aquecimento desejada e especificada para cada situação. Do aquecedor, através de condutores de ar seco isolados, o ar chega ao silo de secagem, passando pelo distribuidor introduzido através do polímero dentro do silo. O ar seco pré-aquecido a 175°C sobe lentamente, passando através do polímero, aquecendo-o e arrastando a umidade. Por uma tubulação de retrocesso e pelo filtro, o ar retorna ao ventilador. A temperatura de saída do ar na tubulação de retrocesso é de aproximadamente 80°C.

Um sistema de secagem de resina PET, patenteado pela empresa alemã SOMOS

GMBH e descrito por KRUPP (1987), exemplifica um secador de capacidade 360 kg/h, volume de ar seco de 600 m³/h, potência instalada de 38,8 kW, sendo 36 kW destinados a energia para aquecimento e 2,8 kW para energia de motores. Esse sistema mantém a temperatura de secagem a 160°C, temperatura de regeneração do ar a 240°C e temperatura do ponto de orvalho do ar a -30°C. Geralmente a umidade final após 6 horas de secagem é aproximadamente 0,005%.

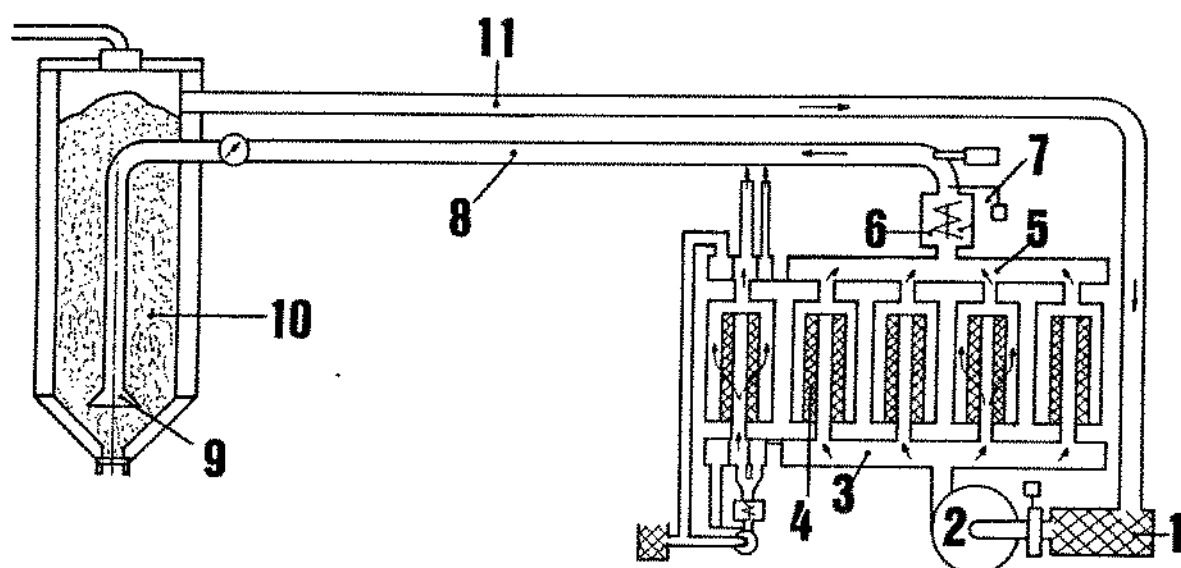


Figura 3 Sistema genérico de secagem convencional da resina de PET (KRUPP,1987). 1. filtro de ar; ventilador; 3. canais de distribuição; 4. câmara de secagem do ar; 5. canal coletor; 6. aquecedor; 7. regulador de temperatura; 8. condutor de ar seco; 9. distribuidor de ar seco; 10. resina de PET; 11. condutor de ar de retrocesso.

Deve existir perfeita vedação do sistema de secagem para não ocorrer entrada de ar úmido do ambiente, provocando alteração do ponto de orvalho do ar seco. No caso da

remoção de alguma parte do sistema para manutenção, este deverá ser substituído por outro com adequada proteção para evitar contaminação com ar úmido.

Caso o secador não esteja acoplado sobre ou próximo a injetora ou extrusora, o sistema de transporte da resina deve ter o ar com as mesmas características do ar de secagem. Mesmo no sistema interligado, a mangueira de conexão deve estar devidamente ajustada. É nesse ponto de ligação que as amostras são retiradas para determinação de umidade da resina.

Problemas nos sensores de temperatura e controle do ponto de orvalho são comuns nesse processo. Recomenda-se calibradores digitais de temperatura e central de instrumentos interligados aos sensores individuais.

A exposição prolongada da resina no secador pode provocar oxidação do polímero do fundo para cima do funil e, conseqüentemente, o processo de injeção de pré-formas produzirá peças sem transparência, comprometendo a qualidade final da embalagem após o sopro.

Segundo COFFMAN (1988), caso o tempo de secagem não tenha sido suficiente para reduzir a umidade da resina, e isso pode ser constatado na prática pela baixa qualidade da pré-forma no início do processo de injeção, deve-se secar por mais 1 hora, aproximadamente, em observação. É aconselhável a determinação da umidade da resina antes e durante o processo de secagem, evitando paradas desnecessárias, com prejuízo da resina existente na injetora, por hidrólise.

A secagem da resina de PET é discutida por SHAH & ARORA (1996), abordando os sistemas atualmente utilizados e enfatizando a importância da qualidade final da resina no que diz respeito às propriedades físicas e químicas. Conforme os autores, a estabilização da estrutura molecular e o controle da viscosidade intrínseca são fundamentais na uniformidade da qualidade da resina destinada à fabricação de embalagens. A redução de umidade da resina de PET não é simplesmente remoção de água por aquecimento. Tratando-se de um polímero higroscópico por natureza, a redução de umidade depende do processo de difusão molecular. Resinas com 0,1 a 0,3% (p/p) de umidade inicial quando fornecida, necessitam ser reduzidas até níveis de 0,005% (p/p) ou menos. Para determinadas aplicações especiais, torna-se

necessário reduzir até 0,001% (p/p), descreve os autores.

Conforme descrito por WHITEHEAD (1977), a secagem de resina de PET consiste nas seguintes fases de transferência de massa: 1. difusão da água para a superfície dos granulos, 2. evaporação da umidade da superfície para o meio de secagem e 3. difusão da umidade na fase gasosa ou remoção da água pelo movimento do ar. Segundo descreve o autor, a fase 3 ocorre mais rapidamente que a fase 1 devido ser o coeficiente de difusão do vapor de água no ar maior que em polímeros. Isso implica que a diferença de pressão parcial entre a água na fase gasosa e no polímero é muito elevada.

A secagem da resina de PET pode ser considerada como um sistema de simples fase, portanto, segue a Lei da difusão de Fick (WHITEHEAD, 1977).

A equação (1) expressa a Lei da difusão de Fick podendo, então, ser utilizada na secagem da resina de PET, considerando uma grande placa de espessura constante.

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 W}{\partial x^2} \quad (1)$$

Onde, W é o conteúdo de água, % (p/p), D o coeficiente de difusão, m^2/h e x o comprimento da placa, m.

A solução da equação (1), segundo TREYBAL (1955), citado por WHITEHEAD (1977) é:

$$\frac{W_t - W_g}{W_o - W_g} = \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{i=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{(2i-1)^2} \exp \left[\frac{(2i-1)^2}{x} \cdot Dt \right] \right\} \quad (2)$$

onde, W_t é o conteúdo de umidade no tempo t , % (P/P); W_o É O conteúdo de umidade inicial, % (p/p); W_g é o conteúdo de umidade de equilíbrio, % (p/p); W é o

conteúdo de umidade local, % (p/p); D é o coeficiente de difusão, m^2/h e x é o comprimento da placa, m.

Em casos de longos tempos de secagem e formas geométricas dos granulos da resina, tais como: cubo, cilindro e esfera, a equação acima pode ser simplificada para:

$$W_t - W_g / W_o - W_g = A \cdot e^{(-a' Dt)} \quad (3)$$

onde, A e a' dependem do formato do granulo da resina, m^{-2} .

O autor descreve, ainda, que existe influência da estrutura química do polímero no coeficiente de difusão, devido ao grau de cristalinidade de cada resina. O coeficiente de difusão (D) depende da temperatura, da concentração de umidade e da estrutura química da resina de PET.

A dependência da temperatura é expressada pela equação de *Arrhenius*, ou seja:

$$D = D_o \cdot e^{(-E_a/RT)} \quad (4)$$

onde, D_o é o parâmetro de difusão, m^2/h ; E_a é a energia de ativação, kcal/mol ; T a temperatura absoluta ; K e R é a constante universal dos gases, kcal/mol. K.

Alguns autores, tais como SCHMALZ & GRUNDKE (1969), citados por WHITEHEAD (1977), mencionam valores de $D_o = 2,6 \times 10^{-2} m^2/h$ e de energia de ativação $E_a = 8,66$ kcal/mol a 110°-200°C, enquanto que YASUDA & STANNETT (1962), também citados por WHITEHEAD (1977), citam $D_o = 5,5 \times 10^{-2} m^2/h$ a 20°-60°C para a resina de PET durante a secagem.

3.3 ENERGIA DE MICROONDAS

3.3.1 INTRODUÇÃO

Embora a aplicação industrial da energia de microondas tenha se iniciado há mais de 40 anos, a aceitação e a difusão do seu uso tem sido muito restrita, devido a diversos

fatores.

Apesar da utilização da energia de microondas ser considerada uma tecnologia nova, as aplicações em forno doméstico já eram utilizadas logo após a Segunda Guerra Mundial.

A energia de microondas desenvolve calor dentro dos materiais utilizados, reduzindo os tempos de tratamento, melhorando o rendimento dos processos e a qualidade final dos materiais, quando comparado com os processos convencionais utilizados nos diferentes segmentos da indústria.

Segundo SCHIFFMANN (1995), aproximadamente 90% dos processos de microondas instalados nos EUA são voltados basicamente para aplicações de aquecimento e cozimento de carnes e derivados e vulcanização de borracha. Dentre as razões para tais restritas aplicações, estão a expectativa irreal para o processo de microondas, falta de agentes de capital para viabilizar os investimentos em escala comercial, alto custo de equipamentos e concorrência dos processos convencionais. Conforme descrito pelo autor, algumas questões devem ser consideradas para o sucesso e oportunidades de aplicação de microondas, ou seja: Qual o problema real e quais os verdadeiros investimentos de um projeto? O sistema é verdadeiramente único? É possível reduzir encargos de trabalho? Qual é a melhor combinação de fontes de energia para a nova aplicação?

KENNEDY (1995) relata que a comercialização efetiva de processos de microondas é dependente do valor econômico do equipamento, em comparação com o valor do produto final. A tendência atual é a simplificação do *design* e do sistema de implementação da energia de microondas. Aplicações de energia de microondas tais como a cura de resinas, secagem e união de cerâmicas e produção de plasma, utilizam aplicadores à base de cerâmica. Parâmetros de *design* incluindo frequência, potência instalada e circuitos de monitoramento e realimentação seriam considerados e discutidos em relação ao desempenho e custo do sistema de implantação de unidades de microondas.

Dentre as muitas razões para a pouca difusão da energia de microondas em escala industrial, destaca-se a resistência às mudanças na maioria das indústrias, tendo em

vista que o processo é bastante diferente dos convencionais utilizados atualmente.

Algumas estatísticas mostram que a situação da aplicação de microondas no setor industrial vem mudando nos últimos anos e que o interesse nas aplicações, principalmente em engenharia, tem crescido.

SCHIFFMANN (1987) mostra que essas mudanças devem-se, principalmente, a um melhor conhecimento do sistema, à aceitação dos fornos de microondas e em parte, à busca por fontes alternativas de energia.

DECAREAU (1985) descreve o desenvolvimento anual das vendas de fornos domésticos de microondas nos EUA, de 40.000 unidades em 1970 para aproximadamente 12.000.000 em 1986, com queda até 1990 para aproximadamente 8.000.000.

Ainda segundo o autor, em 1991, uma pesquisa revelou que cerca de 70 a 80% das residências nos EUA possuíam fornos de microondas e na Austrália, Japão e Canadá 43%. Já no Reino Unido e Nova Zelândia somente 28% das residências possuíam fornos.

SACHAROW (1992) descreve a utilização de materiais de embalagem em fornos de microondas, diferenciando a importância da natureza dos materiais a serem utilizados.

EDGAR (1988) relata experiência da aplicação de energia de microondas em compósitos e blendas poliméricas, alimentos e plásticos em geral como forma de alternativas viáveis de transformação, modificações e secagem de produtos com benefícios em velocidade de processamento e qualidade do produto final.

3.3.2 RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

As ondas eletromagnéticas são oscilações de campos elétricos e magnéticos associados que se propagam pelo espaço. As ondas eletromagnéticas incluem a luz, ondas de TV e rádio, raio X, calor radiante, ultravioleta, infravermelho e raios gama. A microonda é uma das modalidades do espectro de radiação eletromagnética e é caracterizada pelo comprimento de onda.

As frequências de interesse nos processos de aquecimento são de 915 ± 25 MHz e de 2450 ± 50 MHz, que correspondem a comprimentos de onda de 32,8 e 12,25 cm, respectivamente. De acordo com o descrito por SENISE (1985), essas faixas de frequências utilizadas para aplicações de microondas é para evitar interferência nas faixas de frequência utilizadas no setor de telecomunicações e sua utilização é regulada por normas internacionais. A Figura 4 mostra a relação entre os tipos de ondas eletromagnéticas, comprimentos de onda e as respectivas frequências (MARSALOLI JR., 1991).

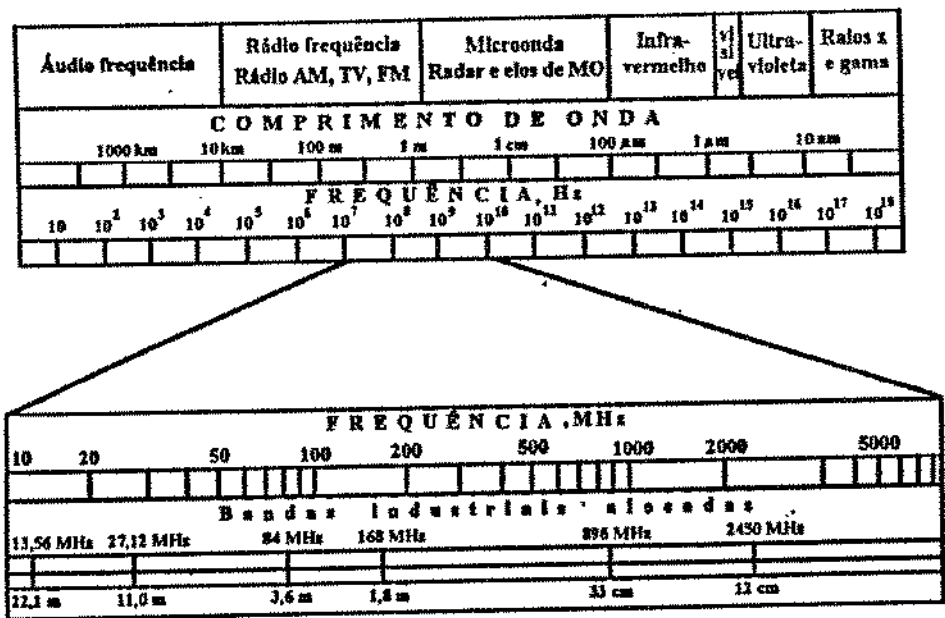


Figura 4 Relação entre ondas eletromagnéticas, comprimentos de onda e frequências (MARSALOLI JR., 1991)

Devido ao comprimento de onda relativamente pequeno, as microondas podem ser propagadas por antenas e guias de ondas de pequenas dimensões. As microondas atravessam a ionosfera, que é a camada ionizada que recobre a terra, permitindo as comunicações de rádio com satélites e observações de estrelas e corpos celestes através de rádio-astronomia. Quanto menor o comprimento de onda, maior é a frequência de transmissão. Neste caso, $C = \lambda f$ onde: C é a velocidade de propagação da luz no espaço livre (3×10^8 m/s), f é a frequência e λ o comprimento de onda.

A geração de microondas se dá através de uma válvula osciladora, alimentada por um circuito eletrônico que converte energia elétrica, com frequência industrial (60 Hz), em energia eletromagnética de microondas, na faixa de 915 ou de 2450 MHz. Esse tubo oscilador é denominado *Magnetron*. A energia de microondas também pode ser gerada por dispositivos semicondutores (transistores e outros).

THORSRUD (1995) cita que o aquecimento dielétrico é uma opção para se aquecer um material eletricamente não condutivo. O calor se desenvolve dentro da massa do material, quando este é exposto a alta voltagem em campo eletromagnético de corrente alternada entre dois ou mais eletrodos.

A teoria básica para explicar a potência dielétrica absorvida e transformada em calor em um material dielétrico em um campo eletromagnético de alta frequência é expressa pela equação 5, (THORSRUD, 1995).

$$P = k \cdot (E/d)^2 \cdot f \cdot \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta = k \cdot (E/d)^2 \cdot f \cdot \epsilon'' \quad (5)$$

onde, P é a potência desenvolvida no material, W/cm^3 ; E é a voltagem produzida no eletrodo ou *Magnetron*, kV ; d é a distância entre os eletrodos, cm ; f é a frequência, MHz ; ϵ' é a constante dielétrica de permissividade; $\operatorname{tg} \delta$ é o fator de perda e $\epsilon'' = \epsilon' \cdot \operatorname{tg} \delta$ é o fator de perda elétrica no dielétrico.

Conforme descreve THORSRUD (1995), o fator de perda elétrica de um material é a medida da eficiência de absorção de energia dielétrica, como pode ser visto na equação 5 acima, que é diretamente proporcional à potência absorvida. Esse fator e, conseqüentemente o aquecimento, varia largamente de material para material e pode mudar consideravelmente com a frequência e a temperatura. Desconsiderando a perda de calor por condução, convecção, radiação ou mudança de estado, o aumento de temperatura resultante da absorção de energia de microondas pode ser determinado pela equação (6).

$$\Delta T = (f \cdot \epsilon'' \cdot E^2 / c_p) \cdot 8 \times 10^{-12} \quad (6)$$

onde, ΔT é o aumento de temperatura, °C/min; c é o calor específico do material, cal/g °C e ρ é a densidade do material, g/cm³.

A aplicação de microondas difere de certa forma da de rádio-frequência, no lugar de correntes elétricas em circuitos, utiliza-se dutos de ondas para a propagação das ondas eletromagnéticas. O campo eletromagnético se propaga na forma de onda eletromagnética que é o meio de transporte de energia no interior de um guia de onda de metal. Este guia funciona como uma linha de transmissão até atingir o aplicador onde a potência deve ser dissipada nos materiais a serem aquecidos. Em comparação com métodos tradicionais, a penetração e o aquecimento de materiais em um campo de microondas é cerca de 10 a 20 vezes mais rápido da superfície para o centro (THORSRUD, 1995).

3.3.3 CARACTERÍSTICAS DIELÉTRICAS DE MATERIAIS

As propriedades dielétricas de materiais são muito importantes, pois determinam as características de transmissão que afetam a atenuação de energia do campo e sua distribuição nos materiais. As respostas dielétrica e térmica dos materiais tratados sob campos de microondas e rádio-frequência dependem da composição química, estrutura física e geometria dos materiais e da maneira de transferência da energia do campo eletromagnético para esses materiais (BUFFLER, 1992). Em processamento industrial, o aquecimento utilizando energia de microondas resulta em interações dos constituintes químicos dos materiais com o campo eletromagnético.

As propriedades dielétricas dos materiais afetam o balanço de energia do campo, ou seja a eficiência de transferência de energia do equipamento para os materiais assim como a distribuição no interior dos mesmos. As interações entre os constituintes químicos dos materiais com o campo eletromagnético conduzem à geração de calor instantâneo no interior dos materiais devido ao atrito molecular, inicialmente pela ruptura das pontes de hidrogênio fracas, associadas com rotação dos dipolos de moléculas de água livre e com a migração de sais livres por eletroforese em campo

elétrico de rápida mudança de polaridade (MUDGETT 1986).

Tratando-se de polímeros, as forças de *Van der Waals*, que são forças atrativas que aparecem entre moléculas devido as polarizações momentâneas das mesmas (MORRISON & BOYD, 1961), também são afetadas sob o campo de microondas.

Conforme descrito por SCHIFFMANN (1987), existem diferentes mecanismos em escala molecular e atômica para a conversão de energia de microondas em energia térmica. No aquecimento de alimentos utilizando-se energia de microondas, apenas a migração iônica e a rotação dipolar apresentam maior interesse.

Aspectos das medidas dielétricas e o mecanismo de remoção de umidade ligada em polímeros orgânicos, são descritos por BRUCE & MCCURDY (1988). Segundo esses autores, modernos equipamentos de determinação de propriedades dielétricas de materiais, tais como o *Vector Automatic Network Analyzer*, podem ser utilizados com muita eficiência, ao contrário daqueles que utilizavam frequências únicas de 300, 1000, 3000 MHz, etc. Atualmente, pode-se determinar as propriedades dielétricas de materiais utilizando-se microondas nas faixas de uso industrial, ou seja, de 915 e 2450 MHz.

Experiências desenvolvidas e citadas por WHITE (1968) mostram o comportamento do fator dielétrico de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura e da frequência de microondas. A baixas frequências o $\tan\delta$ diminui com a temperatura, mas acima de 200°C o $\tan\delta$ aumenta apresentando diferença nas frequências de 1000, 3000 e 10000 MHz. Conforme descreve o autor, esses parâmetros e outros, são muito importantes durante a secagem de plásticos para diversas utilizações.

CONSTANT *et alii* (1996), descrevem que a aplicação da energia de microondas em processos de secagem desenvolve polarização molecular, especialmente nas moléculas de água, provocando aquecimento dos produtos.

A migração iônica é explicada pela colisão aleatória de componentes ionizados com moléculas não ionizadas sob campo elétrico, convertendo energia cinética dos íons em calor, como descreve OWUSU-ANSAH (1991). Na rotação dipolar, moléculas dipolares como a molécula de água, são influenciadas pela quase instantânea mudança de polaridade deste campo.

Dipolos normalmente orientados aleatoriamente, tendem a se orientar no campo elétrico. Entretanto, quando o campo se torna nulo, as moléculas voltam ao estado de orientação aleatória e são novamente orientadas em um campo elétrico onde a polaridade é inversa. A mudança de polaridade do campo elétrico acontece com uma frequência de bilhões de vezes a cada segundo, provocando alinhamento e relaxamento dos dipolos em frequência igualmente alta. Dessa forma, ocorre ruptura das pontes de hidrogênio das moléculas de água e geração de calor através de atrito molecular MUDGETT (1986). Uma ilustração da variação do campo elétrico devido a rotação dipolar é mostrado em DECAREAU & PETERSON (1985).

Dielétricos com moléculas polares, tais como a água, o álcool etílico e o termoplástico PVC são aquecidos facilmente por microondas. Por outro lado, substâncias como tetracloreto de carbono, tetrafluoreto de carbono (teflon) e benzeno apresentam comportamento contrário, ou seja, quase não se aquecem. Esses compostos são de natureza química apolar (SENISE, 1985).

As propriedades elétricas mais importantes de um material são a permissividade e a permeabilidade. A permissividade é expressa pela equação 7, conforme descrito por BRUCE (1988).

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon'' \quad (7)$$

onde, ϵ^* é a constante dielétrica complexa, F/m; ϵ' é a constante (permissividade) dielétrica, F/m; j é a unidade imaginária e ϵ'' o fator (constante) de perda elétrica, F/m.

A permeabilidade é expressada pela equação 8.

$$\mu^* = \mu' - j\mu'' \quad (8)$$

onde, μ^* é a constante magnética complexa; μ' é a permeabilidade e μ'' é o fator (constante) de perda magnética.

Através do modelo mostrado na Figura 5 , SENISE (1985) descreve o significado físico dos parâmetros que definem as características elétricas de materiais. Considerando um

capacitor construído com duas placas paralelas, de área A (m^2) separadas pela distância d (m) e entre elas existe vácuo, a capacitância aproximada do capacitor é como mostrado na equação 9.

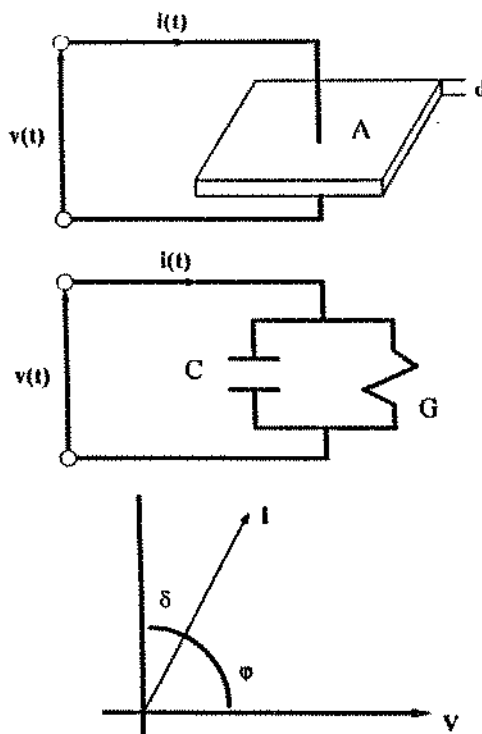
$$C = \epsilon_0 A/d \text{ (F)} \quad (9)$$

onde, ϵ_0 é a permissividade do vácuo que é aproximadamente $8,854 \cdot 10^{-12}$ F/m.

Caso ocorra um dielétrico entre as placas, a capacitância passa a ser demonstrada como na equação 10.

$$C = \epsilon' A/d = \epsilon'_r \epsilon_0 A/d \text{ (F)} \quad (10)$$

onde, ϵ'_r é a permissividade relativa do dielétrico (> 1).



$$C = \epsilon' A/d = \epsilon_0 \epsilon'_r A/d$$

$$G = \sigma A/d = \omega \epsilon_0 \epsilon''_r A/d$$

$$v(t) = V_m \cos (\omega t)$$

$$i(t) = I_m \cos (\omega t + \varphi)$$

$$\operatorname{tg} \delta = G/\omega C = \epsilon''_r/\epsilon'_r$$

Figura 5 Significado físico dos parâmetros dielétricos de materiais (SENISE, 1985).

Caso o dielétrico não se constitua de um isolante perfeito (como o vácuo), representando uma condutividade σ (S/m), a condutância entre as placas será dada

através da equação (11).

$$G = \sigma A/d \text{ (S)} \quad (11)$$

Aplicando-se ao capacitor uma tensão alternada, conforme a equação (12).

$$v(t) = V_m \cos \omega t \text{ (Volts)} \quad (12)$$

tem-se uma corrente conforme descrita pela equação (13).

$$i(t) = I_m \cos (\omega t + \varphi) \text{ (Ampère)} \quad (13)$$

No caso de um dielétrico perfeito ($\sigma = 0$), a corrente está defasada de 90° em relação à tensão, então não há componente de corrente em fase com a tensão e por isso não pode haver dissipação de energia ($\varphi = 90^\circ$). Por outro lado, se o dielétrico tem condutividade não nula, a defasagem da corrente é inferior a 90° , diferindo, portanto, desse valor pelo ângulo δ , tal que:

$$\operatorname{tg} \delta = G / \omega C = \sigma / \omega \epsilon' = \epsilon'' / \epsilon' = \epsilon''_r / \epsilon'_r \quad (14)$$

Verifica-se que a energia armazenada por ciclo no capacitor é dada pela equação (15).

$$CV_m^2/2 \text{ (Joule)} \quad (15)$$

ou por unidade de volume, conforme a equação (16).

$$\epsilon' E_m^2/2 \text{ (Joule/m}^3 \text{)} \quad (16)$$

onde, $E_m = V_m/d$, é a intensidade do campo elétrico entre as placas, enquanto que a potência dissipada por unidade de volume (transformada em calor) é dada pela equação (17).

$$P_v = \sigma E_m^2/2 = \omega \varepsilon'' E_m^2/2 \quad (\text{W/m}^3) \quad (17)$$

Portanto, ε' mede a energia armazenada pelo dielétrico, por unidade de volume, quando sujeito à ação de um campo elétrico alternado de $(2V/m)^{1/2}$ (1V/m é o valor eficaz), ao passo que ε'' mede a energia dissipada por segundo nas mesmas condições. Então, tem-se que $\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$, que relaciona a energia dissipada com energia armazenada pelo dielétrico, por isso designa-se a $\text{tg}\delta$ de fator de perda.

A aplicação de microondas pode ser vantajosa, quando utilizada nos processos de secagem, devido a algumas características específicas, tais como a rápida penetração no produto tratado, e conversão de energia em calor, reduzindo-se os tempos de secagem, com ganho de produtividade, absorção seletiva da energia pelas zonas mais úmidas, que se traduz em aquecimento e umidade final mais uniformes (MARSAIOLI Jr., 1991). Essas vantagens dependerão de alguns fatores, dentre eles as propriedades dielétricas dos materiais ou produtos a serem tratados sob campo de microondas.

Um material dielétrico é aquele que interage com um campo elétrico devido apresentar cargas negativas e positivas. Todos os materiais apresentam um núcleo atômico positivo envolvido por uma nuvem eletrônica negativa. Sob campo elétrico, os elétrons são deslocados em relação ao núcleo, provocando polarização eletrônica dos materiais (JONES, 1986). No caso de alimentos, esses efeitos são predominantemente relacionados com os constituintes iônicos aquosos dos produtos e seus constituintes sólidos associados, conforme descrito por BUFFLER (1992).

Materiais de origem biológica são considerados como dielétricos não ideais de um capacitor que tem a característica de armazenar e dissipar energia eletrostática, através de um conjunto de propriedades elétricas caracterizadas como permissividade dielétrica, que é uma propriedade elétrica com um componente real, a constante dielétrica ε' e um componente imaginário, chamado fator ou constante de perdas ε'' (VON HIPPEL, 1995).

As propriedades dielétricas de alguns materiais sólidos e líquidos são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1 Propriedades dielétricas de materiais sólidos e líquidos a 915 e a 2450 MHz.

PRODUTO	T °C	915 MHz		2450 MHz	
		ϵ_r'	$\text{tg}\delta$	ϵ_r'	$\text{tg}\delta$
Água destilada	25	77,5	$1,5 \cdot 10^{-2}$	76,7	$15,7 \cdot 10^{-2}$
Gelo puro	-12			3,2	$9 \cdot 10^{-4}$
Porcelana	25	8,93	$1,4 \cdot 10^{-4}$	8,90	$1,1 \cdot 10^{-3}$
Vidro	25	3,85	$6,0 \cdot 10^{-4}$	3,84	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Neoprene	25			4,0	$3,4 \cdot 10^{-2}$
Borracha natural	25	2,85	$2,4 \cdot 10^{-2}$	2,80	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Polietileno	23	2,26	$1,1 \cdot 10^{-3}$	2,25	$1,2 \cdot 10^{-3}$
Teflon	22	2,1	$1,4 \cdot 10^{-4}$	2,1	$1,4 \cdot 10^{-4}$
PET	20			2,8	$1,1 \cdot 10^{-2}$
Náilon	25	3,06	$1,4 \cdot 10^{-2}$	3,02	$1,2 \cdot 10^{-2}$

Fonte: MARSAIOLI Jr.(1991).

3.3.4 SECAGEM A MICROONDAS

Segundo PEARCE *et alii* (1988), a secagem, incluindo a remoção de água ou de solvente, é uma das operações de maior consumo de energia na indústria. Em particular, quando o produto possui elevado valor comercial ou requer aumento de espaço físico para a secagem, o uso de microondas pode ser vantajoso. O mecanismo físico da difusão da água do produto limita a velocidade de secagem e a intensidade das microondas. Nesse sistema, a transferência de calor e massa, aparentemente parece simples, mas diferenças entre a energia de ativação da água ligada e da água livre, por exemplo, dificultam o processo de secagem.

Outra consideração sobre a intensidade das microondas inclui mudança de fase do material como a temperatura de fusão e a reestruturação molecular de polímeros. O objetivo é proporcionar uniformidade de campo de microondas, mas poucos materiais possuem aquecimento uniforme sob irradiação. Ainda, segundo PEARCE *et alii* (1988), baixo aquecimento em produtos com baixa permissividade dielétrica pode ser devido às

dimensões e a geometria do material em relação ao campo de microondas.

O comportamento do fator dielétrico em polímeros em função da temperatura e frequência durante a secagem foi estudado por BRUCE & MCCURDY (1988), onde mostram que a absorção de energia pelo material é dependente da frequência aplicada e da permissividade dielétrica. O tempo de secagem pode ser significativamente reduzido pela introdução de 10 a 15 minutos de microondas, antes do ciclo de ar quente. Com essa combinação, o tempo de secagem de alguns polímeros poderá passar de 4 a 5 horas para 30 a 60 minutos, relatam os autores.

Conforme descrito por BRUCE (1988), o náilon aquece-se a temperaturas elevadas, podendo provocar mudanças nas propriedades do polímero durante a secagem. A utilização da energia de microondas para secagem desse material deve ser devidamente controlada, bem como a perda de umidade monitorada durante o processo. A secagem de policarbonato por microondas durante 2 minutos a 375 W e 750 W de potência, reduziu cerca de 20% e 35% de umidade, respectivamente, do valor inicial enquanto que pelo processo convencional o tempo gasto foi de aproximadamente 20 minutos. Esses valores são considerados bons pelo curto tempo utilizado.

Certos materiais apresentam movimento na estrutura molecular devido à natureza polar, o que resulta em aquecimento. Essa propriedade é chamada de capacidade dielétrica por GRIFFIN & HENDRIX (1986). Conforme já mencionado, a água apresenta elevada permissividade e é prontamente aquecida por microondas (Tabela 1). Materiais que contêm água dissolvida podem ser facilmente aquecidos por microondas. Quando não existe água livre ou dissolvida, o aquecimento não é geral ou homogêneo.

Métodos de medida de permissividade dos materiais sólidos a fim de se conhecer o comportamento frente a microondas e frequências de radio são descritos por MORENO (1948); ASAMI (1958); VON HIPPEL (1957) e KUMAR (1973), citados por KUMAR (1979). Esses autores estimaram a permissividade dielétrica da água utilizando fórmulas empíricas e análise do incremento da temperatura por aquecimento à microondas.

A energia absorvida e a penetração de microondas tem sido os parâmetros críticos no

ajuste da melhor frequência para secagem de materiais úmidos. Esses fatores dependem da permissividade dielétrica do material. NELSON (1988) menciona que muitas vezes é difícil determinar a permissividade dielétrica de materiais sólidos, devido a dificuldade em se produzir amostras de material nas dimensões requeridas para leitura. Portanto, sugere um método para extrapolação da permissividade dielétrica medida em grânulos ou materiais pulverizados a granel de densidades conhecidas para obtenção dos valores de permissividade.

A utilização de compostos sensitizadores em polímeros para que os mesmos respondessem ao aquecimento dielétrico foi estudado por THORSRUD (1988). Concluiu-se que o custo desses compostos pode ser alto e somente para casos onde ocorre problemas de aquecimento de polímeros, sugere-se a sua utilização. Entretanto, o autor não menciona a existência de aprovação pela *Food and Drug Administration-FDA* desses compostos para utilização em embalagens de alimentos.

A secagem de fibras úmidas de poliéster tem sido estudada há alguns anos por KUMAR (1982) utilizando-se frequência de 2450 MHz. O autor estudou a secagem em forno doméstico de microondas e as leituras foram feitas através de monitores. O coeficiente de difusão da umidade interna durante a secagem de fibras é que determina o tempo de secagem. Esse coeficiente deve corresponder à taxa na qual a umidade é removida da superfície das fibras de maneira que a estrutura do material não seja afetada.

O aquecimento da resina de PET na secagem convencional, para utilização em embalagens é, usualmente, muito lento porque o calor necessita penetrar no centro do grânulo e remover a água das regiões cristalinas para promover a secagem desejada.

Em sistemas que proporcionam apenas aquecimento superficial do material, a temperatura máxima deve ser limitada, a fim de prevenir a ocorrência de termodegradação, sendo que o tempo de processamento deve ser controlado pela condutividade térmica. Através da aplicação de microondas, espera-se superar as limitações de tempo e temperatura de secagem.

Existem diferenças consideráveis nas respostas elétricas e térmicas dos produtos e materiais tratados sob campos de microondas que dependem dos aspectos de composição química, estrutura física e geometria do material, como também do

mecanismo ou modo dominante de transferência da energia do campo eletromagnético para o material. A aplicação de microondas pode proporcionar bons resultados, quando usada na secagem de polímeros que requerem longos períodos de secagem.

Experimentos conduzidos por CLIFFORD *et alii* (1988), aplicando microondas no processamento e secagem de polímeros como policloreto de vinila (PVC), policarbonato (PC), polipropileno (PP) e acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS), mostraram resultados satisfatórios. Os autores concluíram que houve diminuição significativa nos tempos de secagem, quando comparados com os sistemas convencionais. Propriedades como alongamento e resistência ao impacto para PP, PC e ABS apresentaram valores superiores no sistema a microondas.

ACIERNO *et alii* (1997) abordam os aspectos de processamento de polímeros por microondas, tais como, medidas de propriedades dielétricas, modelagem numérica de ligações cruzadas induzidas por microondas e aquecimento antes da fusão, enfatizando a economia de energia, redução da poluição e da geração de lixo.

A aplicação da energia de microondas na polimerização e em alterações de peso molecular de polímeros como polimetil-metacrilato (PMMA), polimetacrilato (PMA) e poliestireno (PS) é discutida por JACOB (1997). Comparou-se o peso molecular desses polímeros obtidos pelo processo de polimerização convencional e por microondas. O processo por microondas ocasionou redução do peso molecular dos polímeros quando comparado com o processo convencional.

THUÉRY (1992) descreve o comportamento de polímeros de natureza apolar em relação a água que vai ser evaporada, durante o processo de secagem. Nesse caso, a secagem por microondas é recomendada, particularmente, porque as tradicionais técnicas tendem a modificar os materiais e provocar alterações no peso molecular. Ensaio de secagem foram conduzidos com resinas de polietileno, polipropileno, borracha butílica e policloreto de vinila. Amostras de 5 a 100 g dos materiais foram submetidas à energia de microondas de 100 a 1000 W a 2450 MHz. No caso do PVC, a umidade foi reduzida de 18% p/p para menos de 1ppm e proporcionou melhor qualidade de filmes produzidos devido ao maior peso molecular, cerca de 10.000, quando comparado com 8.000 no sistema de secagem convencional. Um sistema

combinado de microondas e ar aquecido na secagem de borracha butílica reduziu a umidade de 5% para menos de 1 ppm e resultou em economia de energia da ordem de 33%.

Através de pesquisas em diferentes bases de dados mundiais, não foram localizadas patentes referentes à aplicação de energia de microondas na secagem da resina de PET de grau cristalino. As bases de dados pesquisadas foram o *Chemical and Biotechnology abstracts* – **CEABA**, de 1971 a 1997; **COMPENDEX PLUS**, de 1989 a 1997; **METADEX** – *Materials Collection*, de 1990 a 1997; *US Patent Database* - IBM®, de 1971 a 1995 e Centro de Informação Tecnológica – **CEDIN** do INPI, até Maio de 1998.

3.4 CARACTERÍSTICAS DE POLÍMEROS

3.4.1 FÍSICAS

As aplicações de diferentes materiais plásticos em diversos setores estão relacionadas com características importantes que são distribuídas em físicas, químicas e físico-químicas. As características físicas envolvem alguma alteração de estrutura em nível molecular dos polímeros, ou seja, incluem propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e óticas. Outras propriedades físicas incluem a densidade e estabilidade dimensional.

Os polímeros são maus condutores de calor e de eletricidade. A maioria das propriedades elétricas dos polímeros, tais como: rigidez dielétrica, resistividade, constante dielétrica, fator de potência, fator de dissipação e resistência ao arco, são afetadas pela temperatura de uso, que é de elevada importância em sistemas eletrônicos modernos, que em muitos casos operam a altas temperaturas (MANO, 1991).

Conforme descrito em ICI (1988), a condutividade térmica da resina de PET aumenta com o aumento da temperatura, sendo de aproximadamente 0,21 W/m °C a 150°C e de 0,27 W/m °C a 250°C, portanto, baixa em relação a outros materiais, principalmente os metais.

Já a difusividade térmica é de aproximadamente $1,05 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ a 150°C e $1,15 \cdot 10^{-7}$

m²/s a 250°C, também considerada baixa. Esses valores dificultam, sobremaneira, a utilização de processos alternativos de secagem e também a transformação da resina em peças e embalagens (MANO, 1991).

A rigidez dielétrica indica em que grau um material é isolante e é determinada pela tensão elétrica que o material pode suportar antes de perder as propriedades isolantes. A rigidez dielétrica do PET determinada a 20-25°C é de aproximadamente 20 kV/mm e pode ser medida através do método ASTM D 149 (MANO, 1991).

A resistividade volumétrica é a medida da resistência de polímeros à passagem de corrente elétrica. Os polímeros oferecem elevada resistência. A resistividade volumétrica do PET determinada a 20-25°C é de 10¹⁵ ohm.m e pode ser determinada pelo método ASTM D 257. Pode ainda ser determinada pelo seu inverso, que é a condutividade elétrica, nesse caso, expressada por S/cm.

O fator de perda dielétrica do PET aumenta com o aumento da temperatura do material na mesma frequência. Esse fato pode acarretar superaquecimento do material durante a secagem e trata-se de uma variável importante na definição da potência de trabalho, conforme descreve ICI (1988).

A constante dielétrica de um polímero é uma característica correlacionada à energia eletrostática que pode ser armazenada em um capacitor que tem o polímero como dielétrico. Relativamente, as constantes dielétricas dos polímeros são baixas em relação aos materiais cerâmicos e vidros (MANO,1991). O polímero de mais baixa constante dielétrica é o politetrafluoretileno ou teflon (Tabela 1).

As propriedades dielétricas da resina de PET podem ser comparadas pela Tabela 2 e determinadas pelo método ASTM D 150 (ICI, 1988).

Tabela 2 Propriedades dielétricas da resina de PET.

Propriedade	27,12 MHz		2450 MHz	
	20°C	100°C	20°C	100°C
Permissividade dielétrica (ϵ')	2,9	3,1	2,8	3,0
Fator de perda ($\tan \delta$)	0,012	0,027	0,010	0,022

Fonte: ICI (1988).

Uma das propriedades elétricas mais importantes dos polímeros é a resistência ao arco. Trata-se de uma medida das condições de perda das características dielétricas ao longo da superfície, provocada pela formação de caminhos condutivos na superfície do material.

Valores altos de resistência ao arco indicam maior resistência à falha elétrica. Essa característica é medida pelo método ASTM D 495 e a unidade expressada em segundos (MANO, 1991).

Em materiais poliméricos destinados à fabricação de embalagens, algumas propriedades físicas são de importância relevante, tais como a densidade e a estabilidade dimensional. A densidade representa a organização molecular da estrutura química. As regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são mais volumosas. As diversas densidades de polímeros podem ser determinadas utilizando-se os métodos ASTM D 792 e D 1895.

A estabilidade dimensional é uma importante característica em polímeros para aplicações técnicas. Esses polímeros não apresentam os grupos funcionais —OH ou —NH₂, porque esses grupos favorecem a formação de pontes de hidrogênio e variação nas dimensões dos materiais produzidos, de acordo com a temperatura e umidade relativa a que serão submetidos durante a utilização. No setor de embalagens, um termoplástico que apresenta essa característica é o copolímero de etileno com álcool vinílico (EVOH). Na presença de umidade, esse polímero perde as excelentes características de barreira ao oxigênio, que é muito importante no acondicionamento de alimentos susceptíveis a oxidação (IKARI, 1986).

No caso do EVOH, na presença de umidade a estrutura do polímero incha, provocando aumento de peso. Polímeros que absorvem umidade, necessitam de secagem antes da transformação, quer seja por injeção, extrusão ou outro processo. Os métodos ASTM E 96 e D 570 são utilizados para a determinação da absorção de umidade e medem a porcentagem de aumento de peso.

3.4.2 QUÍMICAS

Para aplicações e transformações de polímeros em embalagens, algumas propriedades

químicas são importantes, tais como: resistência à corrosão, ao calor, à luz, à água, aos ácidos e bases, aos solventes em geral e a alguns reagentes (ICI, 1989).

Os polímeros que apresentam insaturações na estrutura química são mais susceptíveis de oxidação. Nesse caso, as insaturações são rompidas, diminuindo o tamanho das cadeias e, conseqüentemente, as propriedades (MORRISON & BOYD, 1961).

Diversos polímeros, quando são expostos por tempo prolongado a temperaturas elevadas, sofrem degradação térmica, principalmente na presença de oxigênio. Essa termodegradação desenvolve reações químicas, em alguns casos complexas, pela formação de radicais livres. Ocorre formação de compostos de baixo peso molecular, provocando perda das propriedades físicas. A propriedade de resistência ao calor pode ser caracterizada pelo método ASTM D 794.

A ação de luz ultravioleta provoca rompimento de ligações duplas em polímeros e o aparecimento de radicais livres. Nesse caso, ocorre aparecimento de ligações cruzadas, com endurecimento do polímero e perda das propriedades mecânicas. O método ASTM D 1148 é utilizado para determinar a resistência à luz ultravioleta em polímeros antes e depois da exposição.

A estrutura molecular de polímeros exerce influência sobre a resistência à umidade dos mesmos. Polímeros que apresentam grupos formadores de pontes de hidrogênio são mais susceptíveis de absorver umidade.

Conforme descrito por FUKUDA & KAWAI (1990), os polímeros, mesmo os higroscópicos, usualmente absorvem menos que 1% de água (p/p) em condições saturadas de umidade. Contudo, a interação de água absorvida com esses polímeros tem sido um problema crítico, pois afeta consideravelmente as propriedades físicas dos materiais quando aquecidos.

3.4.3 Físico-químicas

A permeabilidade a gases e vapores de materiais poliméricos é uma importante propriedade para utilização em embalagens. Essa característica é determinada pelo volume de permeante transferido por unidade de tempo e por unidade de área, através

de uma camada de espessura unitária por uma unidade de pressão de diferença entre as faces. Essa característica pode ser expressada em volume ou em unidades de massa, determinada nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Todos os polímeros apresentam certa permeabilidade a gases e vapores que ocorre intersticialmente, através de poros permeantes ou transitórios da membrana ou filme, ou ainda, por um processo de sorção ou dissolução, em um lado do filme, seguido de difusão através do mesmo e , conseqüentemente, desorção ou evaporação no outro lado.

Geralmente, quando uma face do polímero é exposta a um gás ou vapor a certa pressão parcial, a primeira e a última etapas do processo de permeação (solubilização e evaporação) são mais rápidas que a difusão. Então, a velocidade da difusão controla a permeação ou o fluxo do permeante através do material. A difusão do permeante ocorre através das regiões não cristalinas dos polímeros devido à movimentação molecular que cria espaços vazios (BROWN, 1981).

ASHLEY (1986) descreve que a permeabilidade a gases e vapores de polímeros é afetada por alguns fatores que estão associados ao próprio polímero, ou que afetam de certa maneira os coeficientes de difusibilidade e solubilidade, característicos do sistema polímero-permeante. A área e a espessura, assim como algumas características da estrutura molecular, são variáveis do polímero que afetam a permeabilidade. A taxa de permeabilidade é proporcional a área exposta.

A difusão ocorre pela movimentação do permeante através dos espaços vazios que se formam no polímero, devido à ação de um gradiente de pressão ou concentração. Assim, a velocidade de difusão depende do tamanho e número desses espaços vazios e da facilidade de formação dos mesmos. As forças de ligação na estrutura molecular e a rigidez favorecem a formação de espaços moleculares em polímeros (ASHLEY, 1986).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATÉRIA-PRIMA

A matéria-prima utilizada foi a resina de polietileno tereftalato (PET) que tem como componentes básicos o etileno-glicol e o ácido tereftálico purificado, denominada comercialmente RHOPET® S80 de fabricação nacional.

Conforme descrito no folheto técnico, as características da resina fornecidas pelo fornecedor, são: viscosidade intrínseca $0,78 \pm 0,030$ dl/g; densidade $1,39$ g/cm³; acetaldeído residual menor que 3 mg/kg; cristalinidade determinada por densidade aproximada de 48%; peso do grânulo 1,5g/100 grânulos; umidade inicial $\leq 0,35\%$ (p/p); ponto de fusão $240,0 \pm 5,0^\circ\text{C}$ e cor $L = 78 \pm 3,5$ e índice de amarelamento $< 4,0$.

A resina usada no experimento apresentava dimensões aproximadas de 2x3x3 mm, cor branca e em sacos de polietileno de baixa densidade válvulados e em caixas de madeira para transporte.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

4.2.1 UMIDADE

Determinou-se a umidade inicial da resina, utilizando-se o equipamento marca FISHER modelo 447, com forno de secagem modelo Aquafast 448 com faixa de trabalho de 20 a 300°C.

Nas determinações de umidade utilizou-se nitrogênio analítico (umidade menor que 2 ppm – White Martins) para arraste do vapor de água e o reagente específico de marca Merck, de código 9257.0500 (RHODIA-STER, 1993).

A umidade existente na resina de PET antes ou após o processo de secagem foi extraída através de um evaporador e conduzida até o vaso titulador com o reagente Karl-Fischer, através de fluxo de nitrogênio analítico, que funciona como gás de arraste a aproximadamente 0,3 L/min. O titulador e a balança analítica foram conectados para facilitar a leitura da umidade da resina em espaço de tempo reduzido, evitando-se a pesagem da amostra e transferência para o equipamento

manualmente.

Cerca de 4 gramas da resina de PET foram coletadas em frascos de vidro com tampas previamente preparadas com septos de silicone, apropriados para fazer vácuo, sendo conduzidos até a balança.

O peso (g) da amostra foi transferido para o controlador do titulador e a amostra adicionada em uma cápsula de aço inox, previamente condicionada no evaporador e conduzida até o forno.

Durante 10 minutos a amostra ficou exposta a 220°C e os voláteis foram arrastados através de um fluxo de nitrogênio a aproximadamente 0,3 L/min e pressão de entrada de 3,0 kgf/cm² e os resultados expressados em ppm e %.

Conforme descrito por WILLARD *et alii* (1974), o sistema Karl-Fischer permite titulação da umidade residual na amostra e fornece o resultado em ppm ou porcentagem permitindo, ainda, utilização de interface adequada.

De acordo com LARA *et alii* (1976), o reagente de Karl-Fischer é constituído por uma mistura de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol, podendo se apresentar em apenas uma solução ou em duas soluções, ou seja, iodo em metanol e piridina e dióxido de enxofre em metanol. As soluções separadas são mais estáveis e reconstituem o reagente pela simples mistura das mesmas.

A importância da utilização de métodos de determinação de baixas umidades, particularmente o método de Karl-Fischer, em que a água na amostra reage com o iodo e dióxido de enxofre na presença de base (RN) e álcool é descrito por KIOTO (1992). A reação é complexa e não estequiométrica, como pode ser visto na equação 18.



4.2.2 PESO DO GRÃO

O peso médio de cada grão de resina foi determinado utilizando-se balança analítica.

4.2.3 PESO ESPECÍFICO APARENTE

Na determinação do peso específico aparente, utilizou-se proveta de pirex e balança analítica. Encheu-se uma proveta com resina até a marca de 1 litro e pesou-se o conteúdo.

4.2.4 ANÁLISE INSTRUMENTAL DE COR L, a, b – (CIE)

Determinou-se a cor inicial da resina, utilizando-se equipamento MINOLTA 300 e Método de Análise PD-12004 (RHODIA-STER, 1993).

Um colorímetro de triestímulos consiste de luz branca proveniente de uma fonte padrão da CIE (Commission Internationale de l'Eclairage), que incide sobre a amostra em ângulo de 0° e é refletida a um ângulo de 45° (reflexão difusa) ou vice-versa. A luz refletida passa através dos filtros x, y e z, sendo medida por uma fotocélula (FERREIRA, 1991).

O colorímetro MINOLTA fornece os valores de L,a,b, sendo que o L é o índice de branco, baseado no MgO - 100; -a índice de verde; +a vermelho; -b azul e +b amarelo.

Para a resina de PET, os valores importantes são L e b, ambos especificados e controlados pelos fabricantes de resina.

4.2.5 VISCOSIDADE INTRÍNSECA

A viscosidade intrínseca inicial foi determinada pelo fornecedor da resina, segundo método PD-12017 (RHODIA-STER, 1997), descrito abaixo.

Dissolveu-se 2,0 gramas de resina PET em 25 ml do solvente orto-cloro-fenol estabilizado a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com agitação a 105°C por aproximadamente 40 minutos, até dissolução completa da amostra. Retirou-se do aquecimento e colocou-se em banho de resfriamento por 15 minutos.

Colocou-se o viscosímetro Cannon Fenske 300 em banho de temperatura constante a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, mantendo-se o nível do banho acima da marca superior do

viscosímetro.

Adicionou-se 10 ml da solução orto-cloro-fenol + polímero no viscosímetro e manteve-se por 10 minutos para equilíbrio da temperatura.

Com auxílio de vácuo, elevou-se a solução acima da marca superior do viscosímetro, deixou-se fluir por gravidade para estabilização da leitura.

Novamente elevou-se a solução acima da marca superior e cronometrou-se o tempo para atravessar as duas marcas do viscosímetro.

Esta operação foi repetida até que duas leituras não diferissem em 0,4 segundo. A partir daí, calculou-se a média do tempo das duas leituras, segundo o método PD-12017 citado.

A viscosidade relativa foi calculada através da Equação (19).

$$\mu_r = C \cdot t \quad (19)$$

Sendo μ_r a viscosidade relativa; c a constante do viscosímetro em relação ao solvente orto-cloro-fenol utilizado e t o tempo de fluxo no viscosímetro em segundos.

A viscosidade intrínseca foi determinada através da Equação 20 e segundo a concentração da solução usada na determinação.

$$[\mu] = [\ln \mu_r / C]_{c \rightarrow 0} \quad (20)$$

onde, $[\mu]$ é a viscosidade intrínseca, C é a concentração da solução (8%) e $\ln \mu_r$ o logaritmo da viscosidade relativa.

4.2.6 ACETALDEÍDO RESIDUAL

Os níveis de acetaldeído residual na matéria-prima foram determinados segundo Método de Análise PD-12022, (RHODIA-STER,1993). Metodologia semelhante pode ser encontrada em DONG *et alii* (1980).

A determinação do níveis residuais de acetaldeído na resina de PET foi obtida através da moagem em moinho criogênico, passada em peneira de malha 100 e pesada em cápsula de teflon. Esse cuidado foi para evitar aumento da temperatura da amostra e consequentemente volatilização do acetaldeído.

Pesou-se 1,0 g da resina em pó e colocou-se em cápsula de teflon sendo fechada com tampa de rosca provida de septo de borracha para cromatografia gasosa.

Utilizou-se dispositivo porta-cápsula com capacidade para 6 unidades, porém uma delas tratava-se do padrão. Na cápsula padrão, utilizou-se somente solução de concentração conhecida.

A preparação do padrão de acetaldeído primário foi realizado conforme descrito no método PD-12022 (RHODIA-STER, 1993).

Inicialmente, resfriou-se o frasco de acetaldeído p.a., por aproximadamente 1 hora, a fim de diminuir a volatilização.

Resfriou-se um balão volumétrico de 500 ml, contendo 250 ml de água destilada, em banho de gelo.

Sem agitação, adicionou-se suavemente 125 g de acetaldeído resfriado no balão, contendo 250 ml de água destilada.

Completo-se o volume e o balão ficou destampado por aproximadamente 8 horas em banho de gelo sob capela, para ebulição e estabilização.

Após esse tempo, agitou-se o balão contendo a solução estoque e manteve-se em geladeira.

Após o preparo do padrão primário, iniciou-se a padronização da solução padrão para ser utilizado na determinação das amostras.

Mediu-se em proveta, 250 ml de sulfito de sódio 1M e transferiu-se para um frasco de índice de iodo com tampa de borracha adaptada.

Adicionou-se 50 ml de ácido sulfúrico 1N padronizado à solução de sulfito de sódio.

Fechou-se o frasco e agitou-se para prevenir perda de dióxido de enxofre.

Adicionou-se a esta solução, 4 ml da solução padrão primário de acetaldeído, previamente pesada em seringa de vidro e resfriada a 0°C, a fim de evitar a evaporação de acetaldeído durante a pesagem.

Agitou-se por 2 a 3 minutos para completar a reação e transferiu-se o volume para um becker de 500 ml.

Titulou-se com NaOH 1 N até o ponto de viragem, indicado pelo valor do pH entre 9,05 e 9,15.

Fez-se um branco sem a adição da solução primária.

A porcentagem de acetaldeído na solução mãe foi determinada utilizando-se a equação 21.

$$\%Acetaldeído = (B-A) \times 4,4 \times N/C \quad (21)$$

onde, *A* é o volume de NaOH utilizado na titulação da amostra em ml; *B* é o volume de NaOH gasto na titulação do branco em ml; *N* é a normalidade da solução de NaOH e *C* é o peso da amostra em gramas.

Na determinação dos níveis residuais de acetaldeído, utilizou-se cromatógrafo marca CG modelo 37, adaptado com dispositivos para determinação em série e integrador-registrador modelo CG 300. Utilizou-se coluna de aço inox de 183 cm x 1/8" com enchimento Porapak Q. Os gases utilizados foram hidrogênio a 30 ml/min; nitrogênio na coluna a 30 ml/min; nitrogênio no *head space* a 25 ml/min e ar sintético a 200 ml/min. As temperaturas da coluna, vaporizador, detetor e do *head space* foram 135, 155, 215 e 130-90 °C, respectivamente

O procedimento para a determinação iniciou-se com a colocação do dispositivo porta-cápsula no *head space* durante 1 hora a 130°C, após estabilização da temperatura.

Após 1 hora de estabilização da temperatura a 90°C, iniciou-se a pressurização das válvulas na ordem de análise e injetou-se na coluna de acordo com o funcionamento

do *head space*.

Acionou-se o integrador e a tecla de início de teste. O pico do nível de acetaldeído foi fornecido automaticamente em aproximadamente 2,0 a 2,7 minutos.

Repetiu-se a mesma operação para cada cápsula analisada.

Os níveis de acetaldeído nas amostras analisadas foram determinados segundo a equação 22.

$$\text{Acetaldeído (mg/kg)} = A \times D/C \quad (22)$$

onde, *A* é a área da amostra extraída do integrador-registrador; *C* é a área do padrão e *D* é o valor do padrão em mg/kg.

4.3 COMPONENTES DE UM SISTEMA CONVENCIONAL DE SECAGEM

Esta etapa do trabalho foi realizada em acordo com empresas produtoras de pré-formas e ou embalagens de PET com a finalidade de monitorar o processo de secagem, através da realização de análises de umidade.

Diversos parâmetros relativos ao funcionamento do sistema convencional de secagem foram levantados e analisados com a finalidade de operar em laboratório o sistema a microondas com maior segurança, em uma segunda etapa.

Esses parâmetros, descritos e discutidos no item Revisão Bibliográfica, bem como a opinião de diversos autores envolvidos em empresas e em pesquisas na área de secagem e transformação da resina PET, incluem:

A secagem convencional da resina de PET utiliza silo como secador e ciclo de secagem que pode variar de 4 a 8 horas, acoplado sobre o equipamento de transformação, que pode ser injetora ou sopradora.

A Figura 6 mostra em detalhes as partes de um sistema convencional de secagem de resina de PET, descrito em CONAIR (1985).

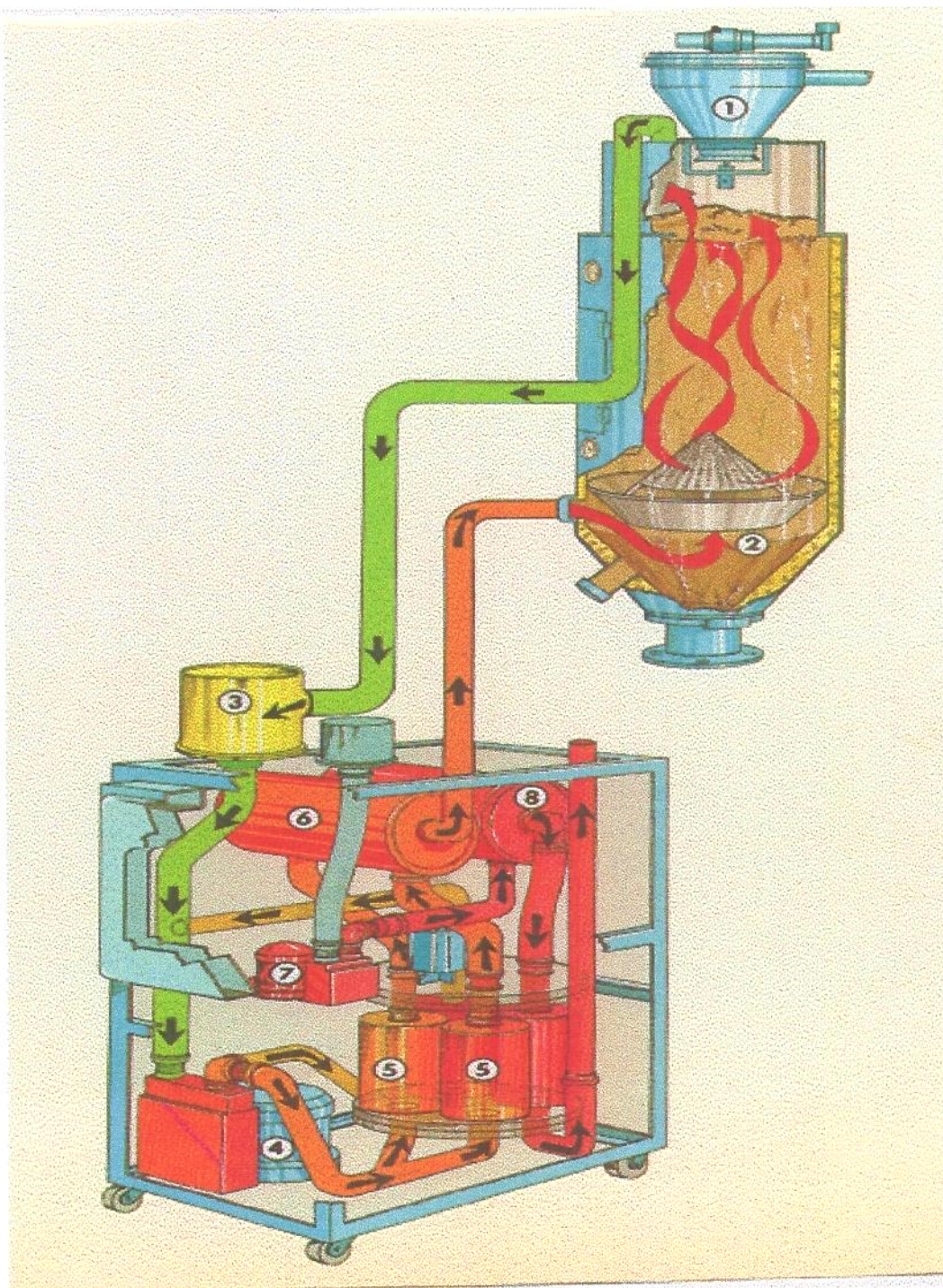


Figura 6 Sistema de secagem convencional da resina de PET com os estágios do processo (CONAIR,1985).1. alimentador por sucção; 2. tubulação de entrada do ar; 3. filtro de ar para retenção de pó; 4. ventilador para circular o ar; 5. câmaras de secagem do ar; 6. resistências elétricas de aquecimento do ar; 7. ventilador do ar de regeneração; 8. aquecimento do ar para regeneração.

O secador é continuamente alimentado em sistema fechado, sendo que a sucção da resina do silo de estocagem é efetuada ciclicamente à medida que o nível de resina no silo secador se reduz.

Após o fechamento da tampa de descarga produz-se vácuo no interior do silo de secagem que provoca a sucção da resina do silo de estocagem durante certo período, que é o tempo de carga.

Através de um dispositivo magnético, libera-se a tampa de descarga que é fechada através de contra-peso, somente quando o nível da resina no silo de secagem tenha baixado suficientemente.

Após o ciclo de secagem ter sido completado passa-se a alimentar as injetoras, cosequentemente o nível da resina reduz-se no secador que automaticamente vai sendo realimentado em função da programação de fabricação. Sobras de resinas no silo de secagem serão submetidas novamente ao processo de secagem, devido absorver umidade durante a parada do processo.

O secador convencional possui as seguintes partes básicas: Silo de secagem, condutores de ar e sistema de ar seco. Acoplado ao equipamento de transformação, o silo recebe a resina até o nível desejado e promove a secagem através de condutores de ar seco e de retrocesso, responsáveis pela entrada e saída de ar no silo de secagem.

A parte do sistema de ar seco é responsável pela desumidificação e reaquecimento do ar de retrocesso após passar pela resina. Esse sistema é composto de filtros de ar, ventiladores, canais de distribuição de ar, câmaras de secagem providas de material dessecante (cloreto de cálcio ou peneira molecular), canal coletor, aquecedor, reguladores de temperatura.

4.4 EQUIPAMENTOS PARA MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO

Para a realização do experimento, montou-se um equipamento combinado a microondas e ar seco, onde diversas concepções e parâmetros de tratamento foram mantidos, em relação ao processo de secagem convencional da resina de PET.

A partir dos instrumentos existentes no Laboratório de Microondas da FEA-UNICAMP e daqueles adquiridos especificamente para trabalhar com a resina de PET, montou-se as configurações mostradas nas Figuras 7 e 8 e através dos desenhos técnicos mostrados nas Figuras 11 e 12. Com o objetivo de se conseguir melhor aproveitamento do campo de microondas durante o processamento da resina de PET e devido este polímero apresentar baixa permissividade dielétrica (ϵ'), optou-se por uma concepção de alimentação e processamento contínuo em tubo de vidro com rosca de teflon para transporte, desenvolvidos em pesquisas anteriores realizadas no LMO do DEA-FEA-UNICAMP.

4.4.1 SISTEMA COMBINADO DE AR SECO

Neste experimento, utilizou-se um compressor de duplo estágio marca INGERSOL-RAND, modelo T30580H de 5,0 HP e capacidade de $33,8 \text{ m}^3 / \text{h}$ e reservatório de 302 litros, interligado a dois sistemas de desumidificação de ar em série, para permitir fornecimento de ar seco no interior do guia de ondas. Um desumidificador por abaixamento de temperatura, marca *Norgren Pneumática Industrial Ltda.* modelo 010.200.0020 de $14,6 \text{ kgf/cm}^2$, capacidade de $3360 \text{ m}^3 / \text{h}$ e gás R12 (Freon). O outro desumidificador de linha à base de membrana Perma-dri™, marca *Hankison International Ltd.* de 14 kgf/cm^2 , modelo RHD007 tipo secagem de ar comprimido. Esse sistema combinado em função da necessidade do experimento, permitiu obter ar com ponto de orvalho abaixo de -50°C em fluxo contínuo, após redução de pressão de alta para baixa, através de válvulas redutoras de pressão (Figura 9). Os sistemas de desumidificação de ar são muito eficientes quando se utiliza altas pressões de ar, conforme descreve as especificações dos instrumentos.

4.4.2 AQUECIMENTO DO AR

Neste experimento, utilizou-se aquecedor de ar elétrico, constituído de uma câmara contendo três bancos de resistências elétricas blindadas, aletadas, para ligação triângulo em 220 V conforme descrito em MARSAIOLI Jr. (1991). Cada banco de resistências possui uma comutação independente no painel central, sendo que um deles inclui sistema automático, controlado por termostato através de bulbo sensor.

Esse aquecedor promoveu aquecimento do ar até 100-110°C antes de ser fornecido ao guia de ondas. O objetivo do aquecimento foi proporcionar maior eficiência na remoção dos vapores de água devido a secagem da resina, evitando assim, condensação no tubo de vidro e posterior reabsorção pelo material seco. Trabalhou-se com vazão de 0,3 m³/min (Figura 10).

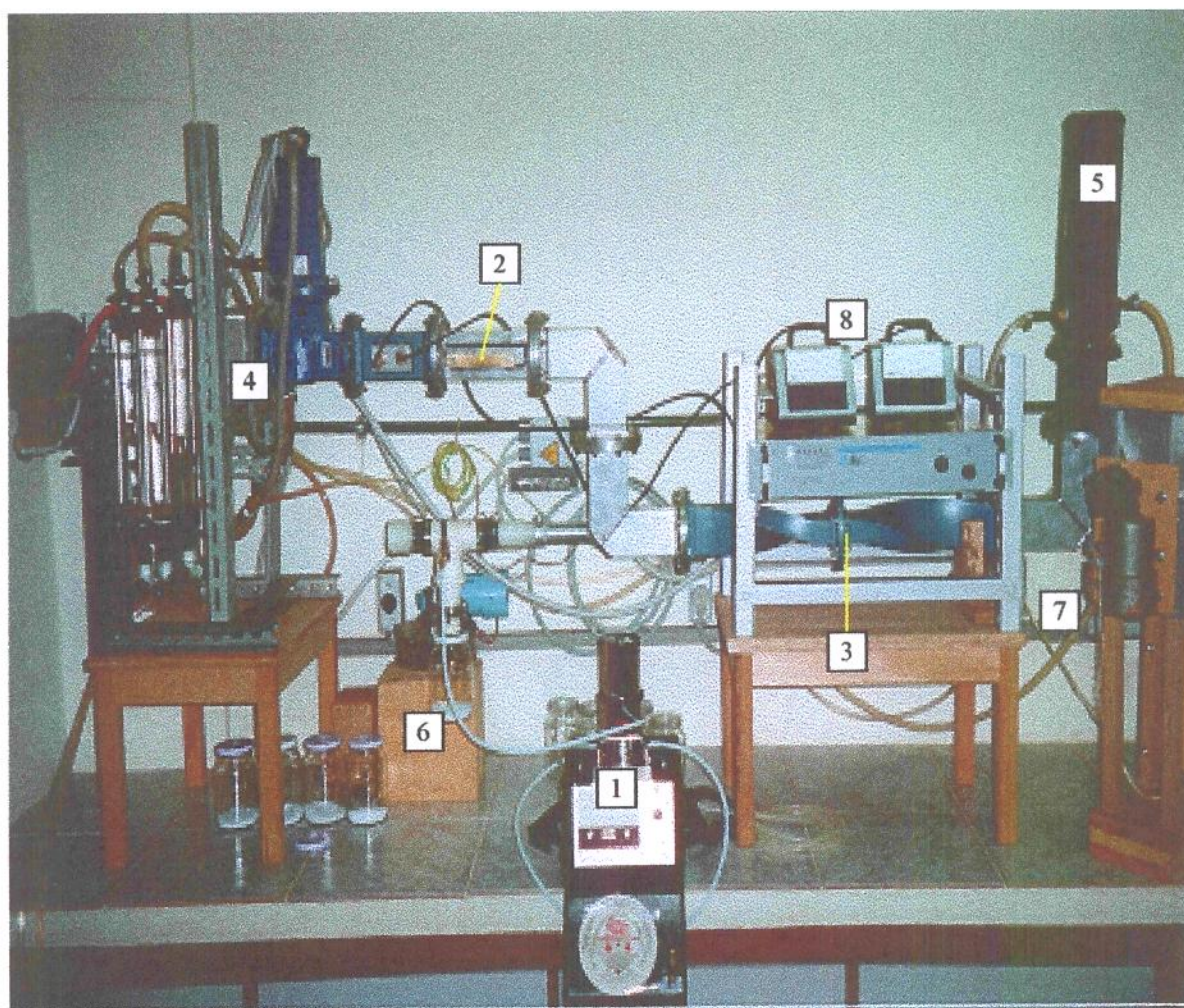


Figura 7 Configuração de aplicação de energia de microondas utilizado no experimento-montagem horizontal com alimentação por rosca. 1. leitura da temperatura do ponto de orvalho do ar seco; 2. toco triplo para ajuste de impedância; 3. guia de onda; 4. magnetron; 5. dispositivo para circulação de água; 6. frasco coletor de amostras; 7. alimentador de resina de PET; 8. leitura de potência.

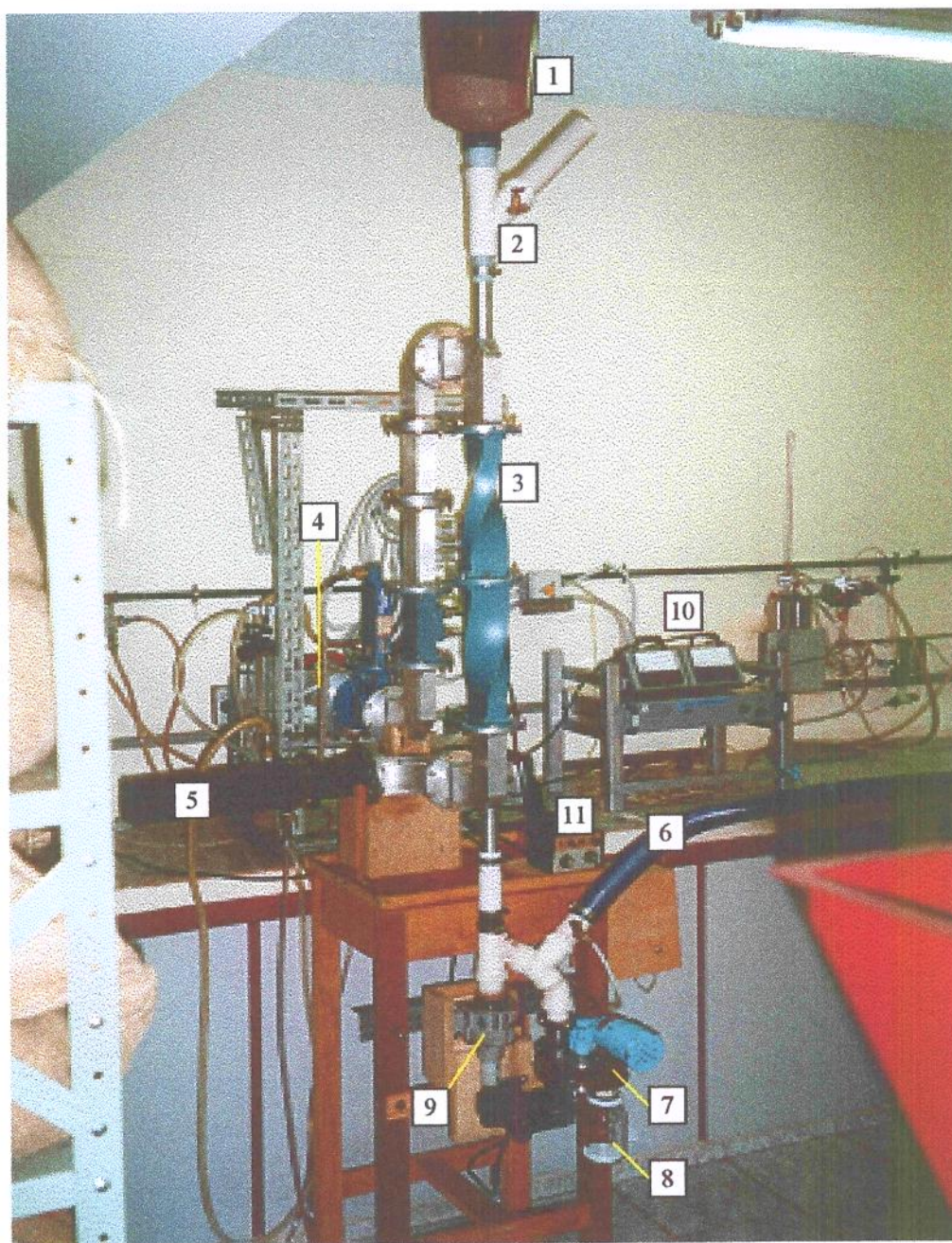


Figura 8 Configuração de aplicação de energia de microondas utilizado no experimento-montagem vertical com alimentação em fluxo contínuo descendente. 1. silo de alimentação da resina; 2. válvula para leitura do ponto de orvalho; 3. guia de ondas; 4. magnetron; 5. dispositivo de circulação de água; 6. entrada de ar seco; 7. válvula rotativa de amostragem; 8. frasco coletor de amostras; 9. redutor de velocidade; 10. leitura de potência; 11. controlador de vazão; 12. saída do ar de secagem.

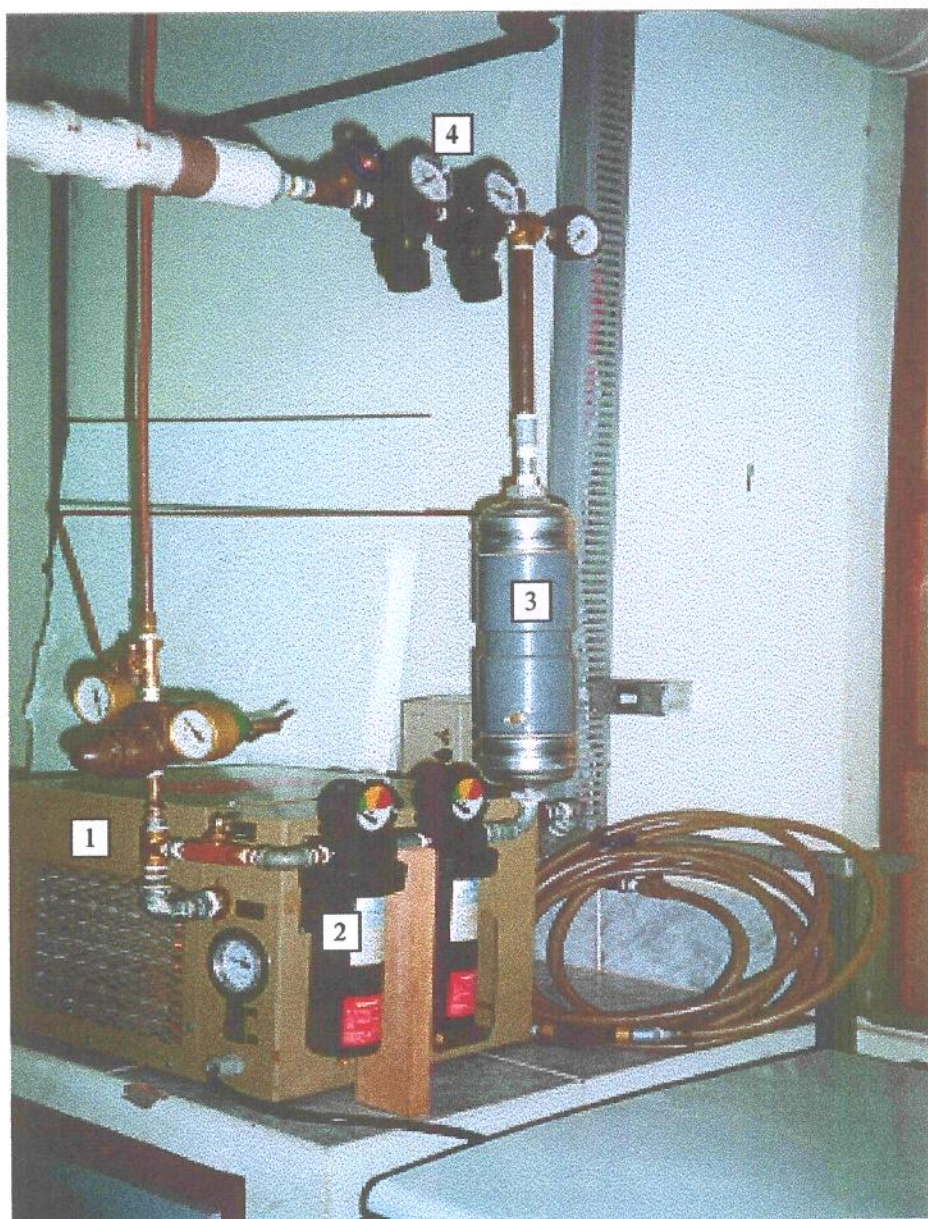


Figura 9 Sistema de desumidificação do ar por abaixamento de temperatura e membrana. 1. estágio de desumidificação por abaixamento de temperatura; 2. filtros de óleo e impurezas; 3. estágio de separação de umidade por membrana; 4. válvulas de redução de pressão.

4.4.3 SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO

Utilizou-se um sistema de alimentação por funil plástico com capacidade aproximada de 5 kg de resina em fluxo contínuo descendente, adaptado ao tubo de vidro pirex® de 1500 mm de comprimento (corresponde ao trecho entre a alimentação e a saída da resina) e 20 mm de diâmetro externo. Utilizou-se uma conexão de náilon perfurada associada e outra de PVC, a fim de permitir saída do ar e leitura do ponto de orvalho após passagem pela resina, conforme mostrado na Figura 8.

Variou-se a vazão de alimentação em função do tempo de permanência da resina sob campo de microondas, conforme descrito no item 5.2.

Na configuração horizontal, a alimentação foi através de rosca de teflon de 1700 mm, movimentada através de um moto-variador redutor de velocidade para transporte da resina através do tubo de vidro.

4.4.4 AMOSTRAGEM

Utilizou-se uma rosca de teflon de 150 mm na saída do tubo de vidro, fixada a um moto-variador redutor de velocidade na configuração vertical com alimentação contínua em fluxo descendente. Adaptou-se uma válvula rotativa de eixo vertical, desenho especial, acionamento direto por moto-variador redutor sendo utilizada também na configuração horizontal. A válvula de descarga foi conectada a uma tampa fixa na flange inferior para permitir troca periódica dos frascos de vidro de amostragem conforme mostrado nas Figuras 7 e 8.

4.4.5 CONDUTORES DE AR E CONEXÕES

Utilizou-se sistema de tubos e conexões de PVC de 50 e 100 mm para o transporte de ar até a alimentação ou saída da resina de PET. Mangueiras flexíveis e rígidas de 100 mm de PVC para adaptação do sistema de ar no equipamento a microondas, permitindo boa vedação do sistema e proporcionando estabilização do ponto de orvalho durante o experimento.

4.4.6 GERADOR DE MICROONDAS E GUIA DE ONDAS

Utilizou-se um Magnetron de marca ALTER, tipo WG 10250, série 016, operando a 2,45 GHz e fonte de energia de alta tensão marca ALTER, modelo SM 745, de até 700 mA de corrente, acoplado a dois guias de onda de seção retangular (WG 284), da marca COBER, parcialmente torcido (90°), com 30 cm de comprimento cada um.

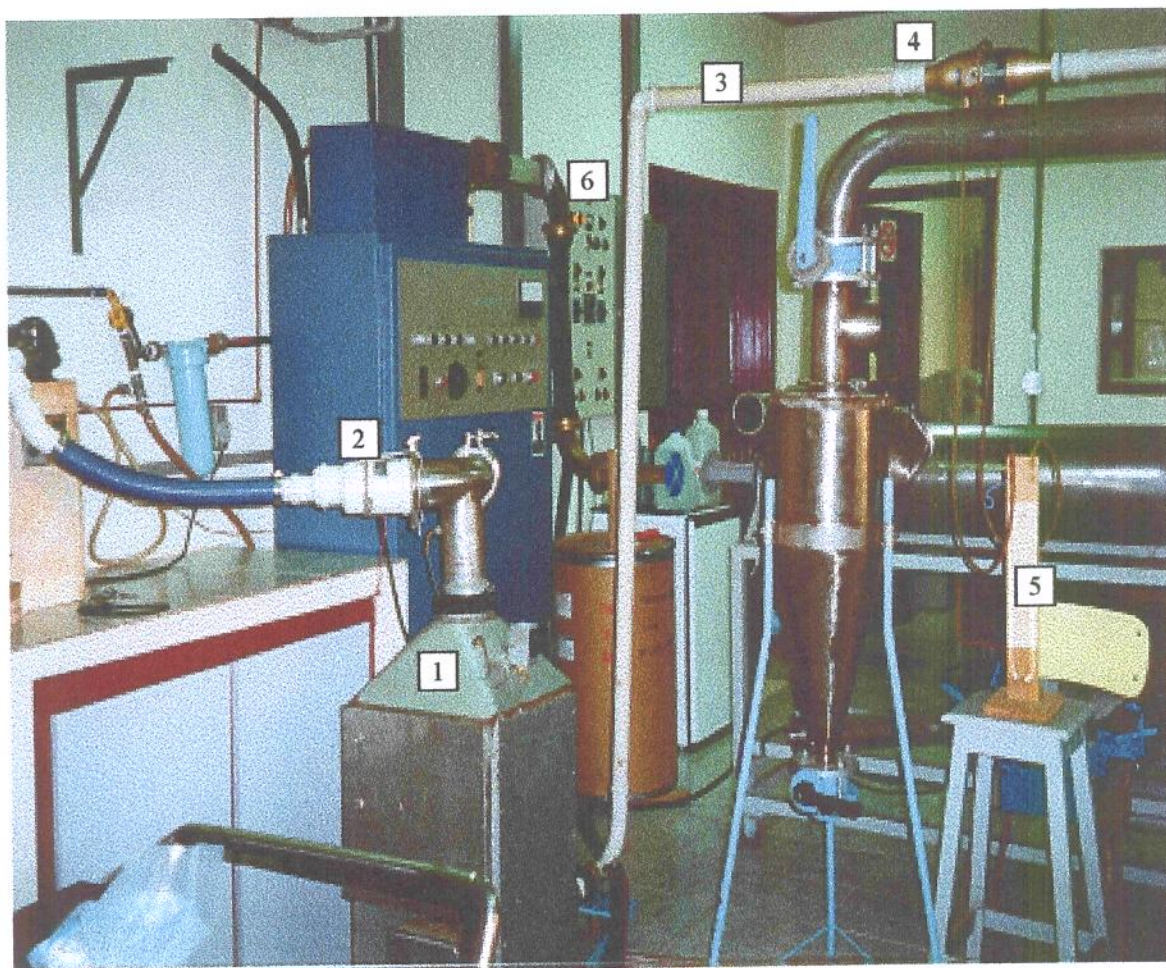


Figura 10 Estágios da linha de ar aquecido utilizados no experimento. 1. resistências elétricas; 2. dispositivo de ionização do ar; 3. condutores de ar; 4. célula de fluxo laminar; 5. leitura de fluxo de ar; 6. painel de controle.

4.5 ACESSÓRIOS E PARÂMETROS DA SECAGEM NO SISTEMA CONTÍNUO

4.5.1 TEMPO DE PERMANÊNCIA

Determinou-se o tempo de permanência da resina no secador em função da capacidade do mesmo, considerando uma vazão mínima para melhor aproveitamento do campo de microondas e menor dispersão da curva de distribuição do tempo de residência. Para tal medida, Identificou-se a resina com cor diferenciada na alimentação e quantificou-se sua saída através de separação física e média de três leituras.

4.5.2 POTÊNCIA CONSUMIDA E REFLETIDA

Nas leituras de potência elétrica transmitida utilizou-se medidor COBER modelo PM-IF, e de potência elétrica refletida, COBER modelo PM-IR, ambos portáteis equipados com cabos e conectores para peça adaptadora. Os medidores foram conectados a um acoplador de ondas no início do guia de ondas, conforme mostrado nas Figuras 7 e 8.

Utilizou-se ainda, cargas de água para absorção de parte da potência refletida durante o uso de microondas, Um de marca APOLLO, modelo 12790, série 64220, acoplado entre o guia de ondas e a alimentação da resina e outro de marca COBER, série 5406-0015 PART ST104, acoplado entre o Magnetron e o guia de ondas, conforme mostrado nas Figuras 11 e 12.

4.5.3 TEMPERATURA DO AR

O controle de temperatura do ar foi realizado através de bulbo sensor termostático, do tipo J (ferro-constantã) com cabo extensor de 3 m ligado ao banco de resistências elétricas. O cabo foi conectado a um sistema indicador-controlador de temperatura eletrônico automático marca COEL, modelo GMP-O, escala de 0-300°C, controle diferencial tipo PD, com indicação de desvio, com montagem do instrumento no painel central de controle.

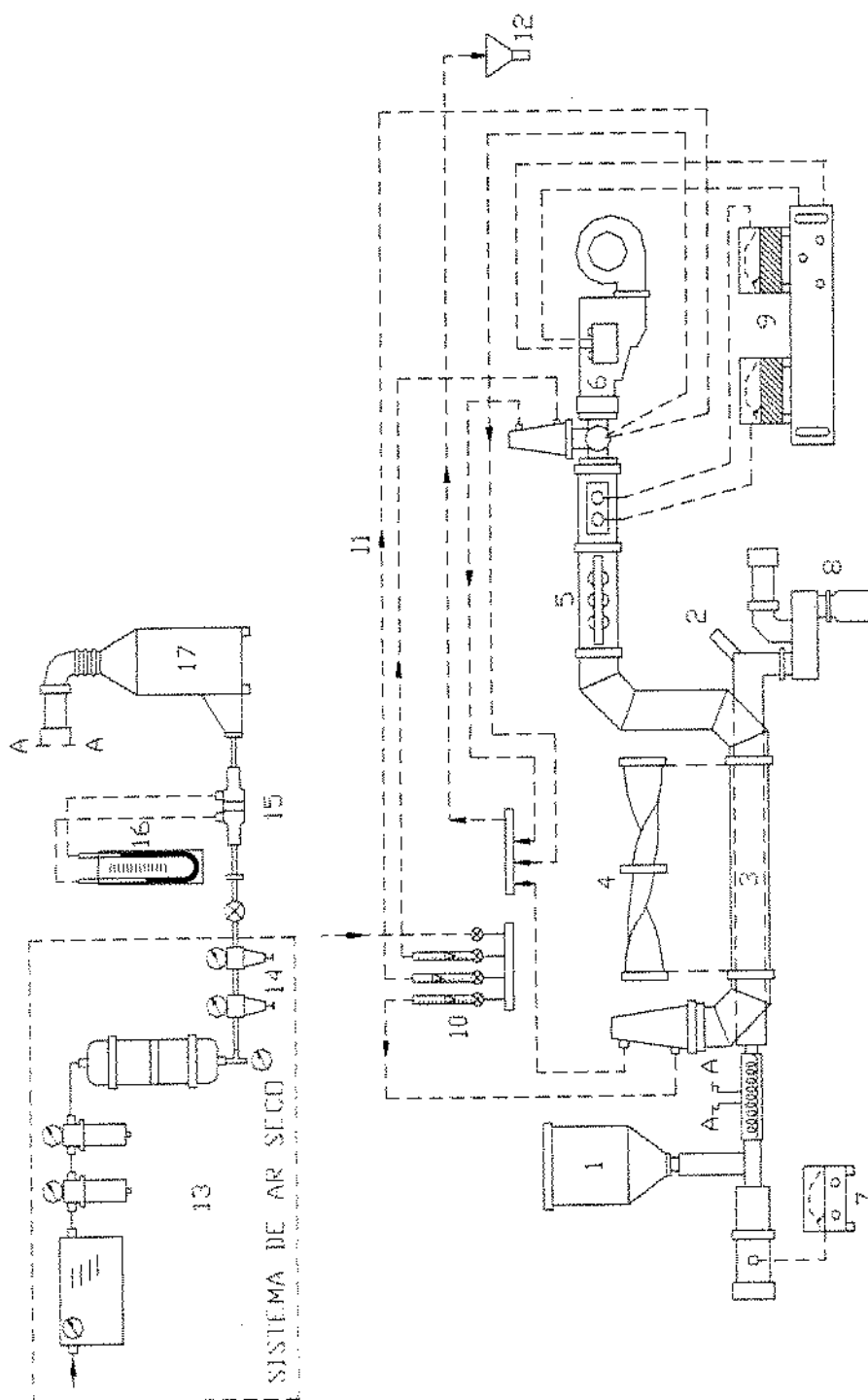


Figura 11 – Configuração horizontal da aplicação de microondas.

- 1.Funil de alimentação da resina; 2.Leitura do ponto de onvalho; 3.Guia de ondas retangular; 4.Guia de ondas retorcido; 5.Toco triplo para ajuste de impedância; 6.Magnetron; 7.Leitura de velocidade de alimentação; 8.Frasco coletor de amostras; 9.Leitura de potência; 10.Rotâmetros de fluxo da carga de água; 11.Linha de circulação de água; 12.Descarte de água; 13.Sistema de ar seco; 14.Válvulas de redução de pressão; 15.Célula de fluxo laminar; 16.Leitura de fluxo de ar; 17.Resistências elétricas.

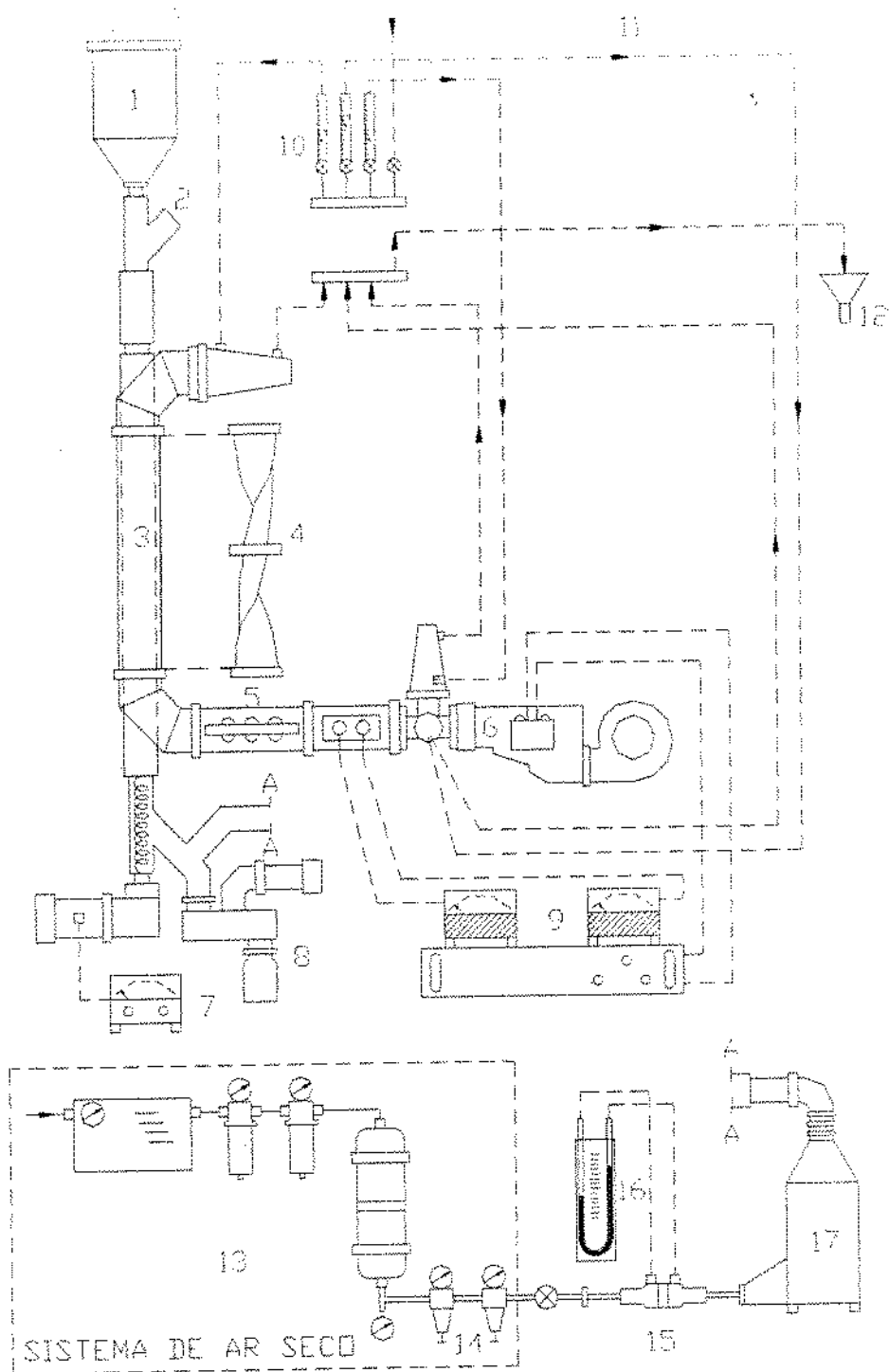


Figura 12 – Configuração vertical da aplicação de microondas.

1.Funil de alimentação da resina; 2.Leitura do ponto de orvalho; 3.Guia de ondas retangular; 4.Guia de ondas retorcido; 5.Toco triplo para ajuste de impedância; 6.Magnetron; 7.Leitura de velocidade de alimentação; 8.Frasco coletor de amostras; 9.Leitura de potência; 10.Rotâmetros de fluxo da carga de água; 11.Linha de circulação de água; 12.Descarte de água; 13.Sistema de ar seco; 14.Válvulas de redução de pressão; 15.Célula de fluxo laminar; 16.Leitura de fluxo de ar; 17.Resistências elétricas.

4.5.4 FLUXO DO AR

Ajustou-se a vazão do ar em função da vazão do produto, de forma a arrastar a umidade existente na superfície dos granulos da resina e no secador. Essa vazão do ar foi de $0,3 \text{ m}^3/\text{min}$, determinada através de célula de fluxo laminar marca MERIAM, modelo 50 MC2-2, interligada por mangueiras flexíveis de tomada de pressão ao manômetro de coluna U, de vidro, para funcionamento com água, com calibração elaborada a partir da curva fornecida pelo fabricante, com escala gravada de um lado de 0 a 200 mm coluna de água e de outro de 0 a $3 \text{ m}^3/\text{min}$.

4.5.5 PONTO DE ORVALHO DO AR

Utilizou-se um higrômetro portátil de leitura analógica, marca *Shaw Ltd.*, modelo SADP-GTR, faixa de leitura de -80 a 0°C na monitoração contínua do ponto de orvalho, durante o experimento. Adaptou-se dois pontos de leitura com válvulas de latão tipo *on-off*, um deles antes do ar passar pelo banco de resistências elétricas e outro após passar pela resina sob campo de microondas.

4.5.6 TEMPERATURA E UMIDADE RELATIVA DO LABORATÓRIO

Durante a realização do experimento, procurou-se manter a temperatura e umidade relativa do Laboratório de Microondas em níveis baixos a fim de reduzir a possibilidade de absorção de umidade pela resina após o processo de secagem e antes de determinação dos níveis residuais de umidade. A temperatura e umidade relativa monitoradas foram de $20 \pm 1^\circ\text{C}$ e $55 \pm 5\%$, respectivamente.

4.6 FORNO DE LABORATÓRIO CEM

Utilizou-se um forno especial de laboratório, fabricado pela *CEM Corporation*, Matthews, North Carolina, USA, modelo MDS-2100, com potência de 0 a 950 W, com microprocessador, permitindo ajustar automaticamente a potência no intervalo de 0 a 100%. Equipado com monitor de temperatura e sensor de fibra óptica, o forno permitiu verificar e controlar automaticamente a temperatura das amostras, em função do ajuste de potência de microondas durante os tratamentos de secagem da

resina.

No uso do forno CEM, para estabelecer parâmetros de tratamento de secagem da resina de PET, montou-se uma estrutura para manter as amostras sob atmosfera de ar seco e, para isso, usou-se uma câmara cilíndrica de vidro com 180 mm de diâmetro por 165 mm de altura e 5 mm de espessura, com tampa móvel também de vidro, com diâmetro 223 mm e espessura 5 mm. Um orifício de 13 mm no corpo da câmara permitiu a conexão de mangueira de teflon sanfonada para fornecimento do ar seco e na tampa outro orifício de 13 mm permitiu a adaptação do sensor de fibra óptica para leituras de temperatura.

Na parte inferior, uma base de teflon de diâmetro externo 203 mm e interno de 180 mm e altura de 32 mm, com três calços internos de 6 mm cada, foi usada para apoio da câmara de vidro, importante para a saída do ar após passagem pela resina. Essa base possuía 7 cavidades cilíndricas de 43 mm de diâmetro cada, onde foram dispostos os pesa-filtros de fibra de quartzo de cerca de 45 mm de diâmetro por 15 mm de altura. Cada pesa-filtro, com capacidade de aproximadamente 13 gramas de resina, totalizando aproximadamente 90 gramas.

Utilizou-se uma fonte de ar seco com ponto de orvalho de -50°C a -60°C , conforme mostrado na Figura 9, cujo fluxo foi conduzido ao forno através de um tubo rígido de polietileno acoplado a um regulador de fluxo de ar (200 a 2000 L/h) e este ao determinador de ponto de orvalho marca Shaw, mostrado na Figura 13.

4.6.1 OPERAÇÃO DO FORNO CEM

O funcionamento da base de teflon foi em movimentos circulares alternados, a 360° no sentido horário e 360° no sentido anti-horário, sucessivamente, durante cada ciclo.

Inicialmente, realizou-se a monitoração do forno em diferentes potências e tempos para ajustar a posição dos pesa-filtros no campo de microondas. Observou-se que a distribuição do campo, devido à presença de ondas estacionárias, não era uniforme, ou seja, em duas das 7 cavidades da base de teflon ocorria amolecimento das amostras nos pesa-filtros.



Figura 13 Forno de laboratório com microprocessador. 1. Menu de programação; 2. Câmara de ar seco; 3. Base de teflon; 4. Pesa filtros; 5. Sensor de temperatura; 6. Mangueira de ar seco.

Uma das cavidades situou-se no centro da base, ficando sujeita a ação de uma maior concentração de campo de microondas e outra na parte esquerda do forno, localizada em linha vertical sob a porta de entrada das microondas pelo teto. Esta última, na posição mencionada, coincidia com a inversão do movimento da base, ficando também sujeita a um tempo maior de exposição ao campo de microondas, que circunstancialmente era aí mais concentrado, conforme foi possível constatar mais tarde através de um filme termosensível, conforme mostrado na Figura 14. Essas duas cavidades da base de teflon não foram utilizadas nos testes, e a cada ciclo de teste a base de teflon foi posicionada de acordo com o movimento e de maneira a evitar as regiões com maior intensidade de campo de microondas.

As variações do campo de microondas no interior do forno em funcionamento são observadas através da mudança de cor do filme termosensível, localizado em cada cavidade da base de teflon, variando da cor marrom de menor aquecimento, passando pela cor verde de aquecimento intermediário e a cor azul que corresponde ao maior nível de aquecimento.

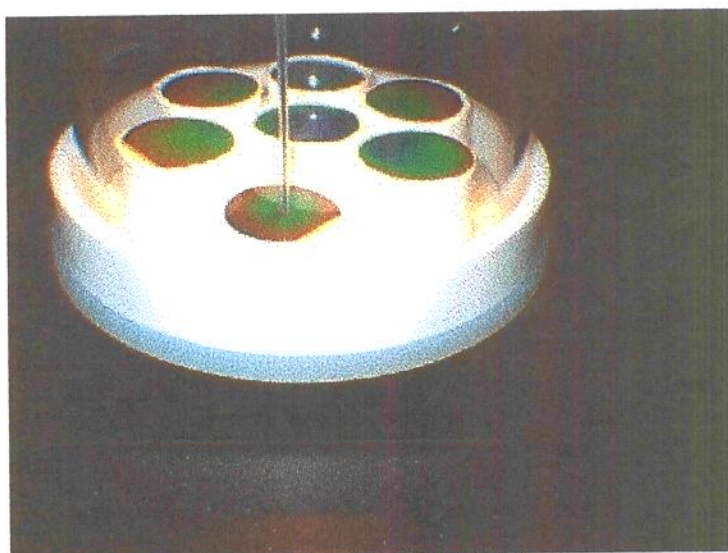


Figura 14 Mudanças de cor em filme termosensível, situado sobre as amostras de resina PET nas cavidades da base de teflon, devido a variação da distribuição do campo de microondas durante o funcionamento do forno CEM.

Os pesa-filtros de fibra de quartzo utilizados, pela sua permeabilidade, permitiram a passagem de ar através das amostras e o arraste sucessivo por exaustão do próprio

forno. Esse material possui baixa permissividade dielétrica e não se aquece por microondas, apenas pelo calor de condução da resina de PET sob o campo de microondas.

Diferentes potências, temperaturas e tempos foram testados de maneira a se estabelecer parâmetros mais adequados de trabalho com o objetivo de reduzir a umidade da resina até níveis desejados.

4.6.2 DETERMINAÇÃO DA UMIDADE DA RESINA

Inicialmente, determinou-se a umidade da resina pelo método Karl Fisher descrito, obtendo-se 0,25% p/p ou 2500 ppm.

O método usado para determinação de umidade recomendado pela RHODIA-STER (1993), foi o coulométrico de Karl Fisher, marca *Fisher Scientific*, modelo 150, com precisão de até 1 ppm, interligado a uma balança analítica de 5 decimais e acoplado a um forno de marca *Mettler*, modelo DO 301, operando de 20 a 300°C. Usou-se os reagentes Hydranal Coulomat AG, solução anódica e Hydranal CG, solução catódica, marca *Riedel-deHaen*.

Usou-se cápsulas de aço inox para o transporte das amostras da balança até o forno nas condições de 220°C por 10 minutos.

Após cada ciclo de microondas no forno CEM, retirava-se a base de teflon e coletava-se cerca de 1 grama de cada pesa-filtro das cavidades utilizadas, totalizando cerca de 5 gramas, que foram transferidas para a cápsula de aço inox previamente seca em estufa a 110°C. Este procedimento foi necessário para se ter homogeneidade na determinação da umidade. O tempo gasto entre retirar as amostras do forno de microondas, pesar e introduzi-las no forno *Mettler* foi cerca de 15 segundos. Automaticamente, o peso (g) da cápsula de aço inox mais a amostra foi transferido para o módulo controlador do Karl Fisher, bastando apenas digitar o peso da cápsula e acionar o funcionamento. Usou-se um fluxo de nitrogênio analítico de aproximadamente 0,3 L/min para carrear os voláteis do interior do forno para o vaso de reação do Karl Fisher, devidamente estabilizado.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SECAGEM CONVENCIONAL DA RESINA DE PET

Essa etapa da pesquisa foi realizada nas empresas RHODIA-STER S.A , em Poços de Caldas, MG e SCARPA PLÁSTICOS LTDA em Campinas, SP, transformadoras de resina de PET, em função dos equipamentos de secagem estarem acoplados às máquinas de transformação, bem como da necessidade em se determinar os valores residuais de umidade em curto espaço de tempo após a secagem.

Os objetivos principais foram conhecer os diferentes sistemas de secadores apropriados à resina de PET e as partes periféricas desde a alimentação no secador até a saída e descarga nos equipamentos de transformação. Esse acompanhamento possibilitou obter importantes informações para a montagem do sistema de secagem por microondas, tais como sistema contínuo e descontínuo, alimentação horizontal e vertical, tempo e temperatura de secagem, ponto de orvalho do ar; parâmetros estes relacionados e que afetam as características inerentes da resina, importantes na fabricação das embalagens.

O peso médio de cada grão da resina foi de 0,016 g, sendo que o peso de 100 granulos foi de 1,5 g. O peso específico aparente foi de 885 kg/m^3 , para média de 10 determinações.

As condições de secagem utilizadas em diferentes etapas e em função da umidade inicial da resina, temperatura e umidade relativa durante o desenvolvimento do processo de secagem, monitoradas em painéis dos equipamentos, foram:

Temperatura do ar de secagem de 165 a 185°C na entrada e 80°C na saída, ponto de orvalho do ar de secagem de -30 a -40°C, tempo de secagem de 5 a 6 horas, dessecante do ar foi peneira molecular, temperatura de desumidificação do ar de secagem na saída de 190° a 210°C e ar de 3,5 a 4,0 $\text{m}^3/\text{kg h}$ de resina de PET para um silo de secagem de aproximadamente 1000 kg de capacidade.

As amostras secas para a realização das análises foram retiradas através de uma saída instalada entre a base do silo de secagem e a válvula de descarga nas

injetoras, durante a secagem. Todas as amostras foram retiradas durante as operações normais dos processos, sem no entanto, a utilização de qualquer modificação dos parâmetros de operação, exceto temperatura e tempo de retenção no silo secador.

Os resultados da umidade residual obtidos para cada temperatura/tempo de secagem e umidade inicial de 0,2%, determinados na empresa Rhodia-Ster, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 Valores de umidade residual determinados na secagem convencional.

Condição (°C/horas)	U mínima(%)	U máxima(%)	U média(%)*
165/6	0,003	0,006	0,005
170/6	0,003	0,005	0,004
175/5	0,004	0,006	0,005
180/5	0,002	0,003	0,003
185/5	0,002	0,004	0,003

* Média de 10 determinações

Existem diferentes sistemas de secadores para a secagem de resina de PET. Cada sistema apresenta uma particularidade em função de cada tecnologia e patente, porém todos operam com a finalidade de reduzir a umidade aos níveis desejados para cada aplicação.

Normalmente, a resina de PET é fornecida em contentores flexíveis de polipropileno de aproximadamente 1000 kg para facilitar o descarregamento em silos de estocagem com umidade inicial de aproximadamente 0,1% p/p. Entretanto, em função da capacidade de transformação de cada empresa, a resina poderá ficar estocada e absorver umidade, conforme descrito anteriormente na revisão bibliográfica.

Durante essa etapa do experimento, observou-se a prática de examinar a qualidade das pré-formas injetadas como parâmetro de secagem da resina, ou seja, após o máximo de 6 horas de secagem especificadas para cada sistema de secagem. Em alguns casos, as empresas operam seus secadores com 8 horas, dependendo do

tipo de resina. Caso as peças injetadas apresentassem aparência opaca ou sem brilho, a resina era deixada por mais 1 hora em secagem para eliminar a água residual. Entretanto, essa prática não é recomendada porque pode causar oxidação superficial da resina e consequentemente mudança de cor nas embalagens finais.

Conforme descrito por HASAN & MUJUMDAR (1987), a umidade inicial da resina poderá influenciar a secagem até o nível desejado para a sua transformação. Quanto maior a umidade inicial, maior o tempo de secagem. O sistema de regeneração do ar úmido deverá operar com capacidade plena para não provocar longos tempos de secagem.

O secador da empresa Scarpa Plásticos Ltda., de marca AEC Whitlock, USA, tipo WD 1250 RT, de capacidade 3500 kg de resina e secagem de aproximadamente 400 kg/h, operando com dessecante peneira molecular foi utilizado nas operações de secagem convencional.

Os valores de umidade final, alcançados após estabelecida cada condição em função da resina e do tipo de secador, variaram de 0,002 a 0,006 % p/p. A umidade inicial da resina foi de 0,2%, determinada pelo método Karl-Fischer.

O modelo, a capacidade, o sistema de aquecimento de cada secador e também a manutenção periódica dos mesmos influenciaram os parâmetros acima mencionados. Conforme descrito por vários autores e em função da experiência acumulada no acompanhamento de diferentes secadores de resina PET, pode-se estabelecer as melhores condições de secagem para cada tipo e formato de resina.

Os resultados dos parâmetros de secagem monitorados e mostrados acima influenciaram sobremaneira os valores finais de umidade da resina. É importante lembrar que diversos autores mencionam valores residuais de umidade como ideais para a transformação da resina de PET, conforme descrito na revisão bibliográfica.

De fato, quanto menor a umidade residual, melhor a qualidade da resina para ser transformada em pré-formas, pois esta exerce influência nos valores finais de viscosidade intrínseca. Entretanto, pode não ser vantajoso em função do processo operacional, pois pode demandar maior tempo de retenção no funil de secagem e,

consequentemente, provocar alterações nas propriedades físicas e químicas da resina pelo excesso de calor, além do custo elevado de processo.

Em função dos parâmetros de secagem utilizados, verificou-se que as temperaturas entre 180 e 185°C mostraram maior eficiência de secagem, com base nos valores de umidade obtidos nos respectivos tempos de secagem (Tabela 3).

A monitoração do ponto de orvalho do ar de secagem é um dos parâmetros mais importantes de secagem, pois dele depende basicamente a umidade final da resina de PET. Nesse aspecto, verificou-se que diferentes sistemas de secagem utilizam diferentes dessecantes na regeneração do ar de secagem. O dessecante mais utilizado pelas empresas e mais eficiente na secagem de PET é a peneira molecular (malha 4-8 , tipo 5A), principalmente pela capacidade de reter a umidade sem deixar que seja arrastada pelo ar seco, comprometendo, assim a eficiência do processo (CONAIR, 1985). Saliencia-se nesse item, que alguns fatores podem comprometer a umidade do ar de secagem e a eficiência do dessecante, tais como limpeza do filtro de pó fino gerado pela resina e a temperatura de reaquecimento do ar desumidificado. Valores de ponto de orvalho superiores a -40°C podem prolongar o tempo de secagem ou não promover adequada secagem da resina. ICI (1989), sugere valores de ponto de orvalho abaixo de -40°C e descrevem que valores superiores a -30°C podem comprometer a secagem de PET.

O tempo e a temperatura de secagem são parâmetros importantes, pois podem determinar o momento da resina ser transformada. O tempo vai depender de alguns fatores, principalmente do tamanho e formato dos granulos da resina. ICI (1989) menciona que o tempo de secagem não deve ser inferior a 4 horas, pois não é suficiente para reduzir a umidade da resina até os níveis desejados e nem superior a 8 horas de acordo com a temperatura utilizada, pois pode provocar alterações na resina, considerando o tipo de secador. O ideal seria longo tempo de secagem a baixas temperaturas, conforme demonstrado por EASTMAN (1987), porém torna-se dispendioso. Através da taxa de secagem (kg/h) desejada e da capacidade do secador é possível determinar a temperatura e tempo de secagem ótimos sem comprometer as características iniciais da resina. EASTMAN (1987) descreve condições de 156°C/6h, 180°C/4h, 144°C/9h e outras condições que também vão

depender do grau e formato da resina.

Um dos parâmetros monitorados e que exerce influência significativa na secagem da resina é o fluxo de ar de secagem, responsável pelo arraste da umidade da superfície da resina para fora do secador. Durante o acompanhamento dos processos, percebeu-se que qualquer variação na vazão do fluxo de ar, comprometia a eficiência do dessecante, com consequente aumento do valor do ponto de orvalho.

A possibilidade de entrada de ar úmido externo no sistema pode comprometer, também o ponto de orvalho do ar, reduzindo sua eficiência e consequentemente prolongando o tempo de secagem. A vedação completa do sistema é muito importante para melhor eficiência do processo. Essa verificação é periodicamente inspecionada pelas empresas durante as manutenções preventivas.

5.2 SECAGEM A MICROONDAS

5.2.1 CONFIGURAÇÃO HORIZONTAL DE ALIMENTAÇÃO DA RESINA DE PET

Conforme a configuração esquematizada na Figura 11, esse teste foi conduzido utilizando-se a alimentação da resina através de rosca de teflon, em um tubo de vidro com 1,50 m de comprimento e 2 cm de diâmetro, montado no sentido horizontal.

Utilizou-se ar em fluxo paralelo à alimentação da resina e microondas em contra corrente à alimentação. Nesse teste, as seguintes condições foram estabelecidas: temperatura do ar de 100°C; tempo de permanência em contato com microondas de 36 minutos; vazão da resina de 180 g/h; fluxo de ar de 0,3 m³/min (100 m³ ar/kg de resina); potência aplicada de 300 W e refletida de 50 W. A umidade inicial da resina determinada antes da alimentação foi de 0,25% (p/p).

Durante a realização dos testes acima, as amostras foram coletadas em frascos de vidro providos de tampa com septo de silicone e submetidos a vácuo através de bomba marca PRIMAR com capacidade de 0,25 HP, antes da determinação da umidade.

Os resultados dos testes em sistemas contínuos são mostrados nas tabelas a seguir, sendo que a primeira coluna representa a sequência de amostras retiradas, a segunda coluna o tempo de permanência sob campo de microondas (Tp), a terceira, quarta e quinta colunas referem-se a potência aplicada (Pa), potência refletida (Pr) e potência consumida (Pc), respectivamente. A última coluna indica a umidade residual da resina de PET (U).

Durante a realização deste teste, monitorou-se o ponto de orvalho do ar entre -40 e -30°C na entrada do ar seco. Após estabelecido regime estável da linha e das condições de operação do sistema, iniciou-se a coleta de amostras e análise. Os resultados da umidade residual obtidos para essa condição são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência de 300 W e tempo de 0,6 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	0,6	300	50	1389	0,140
02	0,6	300	50	1389	0,100
03	0,6	300	50	1389	0,026
04	0,6	300	50	1389	0,021
05	0,6	300	50	1389	0,021
06	0,6	300	50	1389	0,022

Em função dos resultados obtidos usando a configuração da Figura 7 e devido ter-se observado elevação brusca da temperatura da resina, com o início de amolecimento, procedeu-se as modificações com a finalidade de aumentar o tempo de residência, através da introdução de um redutor de velocidade de rosca de 1:5. Aumentou-se, também, o diâmetro da rosca, com valor mais próximo do diâmetro interno do tubo de vidro, com a finalidade de evitar acúmulo dos granulos de resina entre os segmentos da rosca e o tubo de vidro que, conseqüentemente, acumulava material em um ponto fixo. Isso poderia gerar rápido aquecimento e fusão dos granulos de resina com bloqueio do movimento da rosca.

Com base nos resultados obtidos anteriormente, estabeleceu-se os seguintes parâmetros: tempo de permanência de 1,25 h; vazão da resina de 93 g/h; ar seco a 0,3 m³/min ou seja, 193,5 m³ de ar/kg de resina sem aquecimento para evitar ou diminuir a formação de carga eletrostática e redução da potência aplicada para 100 W. Os demais parâmetros permaneceram como no teste anterior. Os resultados de umidade residual obtidos nessa etapa são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência aplicada de 100 W e tempo de 1,25 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1,25	100	25	806	0,24
02	1,25	100	25	806	0,18
03	1,25	100	25	806	0,16
04	1,25	100	25	806	0,15
05	1,25	100	25	806	0,15
06	1,25	100	25	806	0,15

A amostra número 01 reduziu pouco em relação à inicial e em relação às demais. Pode ser explicado pelo fato de o processo ainda não ter entrado em regime ou alguma alteração durante a amostragem e determinação da umidade.

Observou-se variação do ponto de orvalho do ar de secagem de -40°C na entrada para -30°C na saída. Isso é um indicativo de arraste de umidade da resina, apesar de ser uma pequena variação.

Em função dos resultados obtidos, promoveu-se alterações na potência aplicada para 150 W, aquecimento do ar a 100°C, permanecendo os demais parâmetros constantes. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 7, potência aplicada de 150 W e tempo de 1,25 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1,25	150	0	1600	0,180
02	1,25	150	0	1600	0,180
03	1,25	150	0	1600	0,087
04	1,25	150	50	1075	0,082
05	1,25	150	50	1075	0,081
06	1,25	150	50	1075	0,081

Somente a partir da amostra número 04, observou-se manifestação da potência refletida para 50 W e elevação do ponto de orvalho para -10°C , devido aos vapores originados do aquecimento da resina. Esses valores acusaram o início do amolecimento da resina devido ter-se atingido o ponto de amolecimento ou seja, a temperatura de transição vítrea (T_g), próximo ao gerador de ondas, na saída do material tratado.

5.2.2 CONFIGURAÇÃO VERTICAL DE ALIMENTAÇÃO DA RESINA DE PET

Após testar a alimentação horizontal da resina através de rosca, mudou-se a configuração passando à alimentação vertical no tubo de vidro por gravidade e utilizando-se rosca de 150 mm de comprimento com ponta fina a fim de facilitar a alimentação da válvula rotativa de amostragem, conforme as Figuras 8 e 12. Com a alimentação sendo feita através de leito descendente contínuo, aumenta-se o volume de exposição da resina à energia de microondas pela exclusão da rosca de transporte, consequentemente, obtendo-se aumento da energia de absorção.

Para essa configuração, os seguintes parâmetros foram estabelecidos: tempo de retenção de 1,5 h; vazão da resina de 200 g/h; ar a $0,3 \text{ m}^3/\text{min}$ ou seja, 90 m^3 de ar/kg de resina; potência aplicada de 150 W e temperatura do ar de secagem de 100°C . O ponto de orvalho do ar na entrada de -60°C a -50°C . A aplicação de microondas foi em corrente paralela à alimentação. Os resultados das

determinações de umidade residual são mostrados na Tabela 7.

Tabela 7 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 150 W e tempo de 1,5 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1,5	150	0	750	0,11
02	1,5	150	50	500	0,09
03	1,5	150	50	500	0,09

Após a terceira amostra, observou-se elevação da potência refletida para 100 W e o início de amolecimento da resina devido ao aumento da temperatura do sistema.

A partir dos resultados obtidos nos testes anteriores, e em função da baixa absorção de microondas pela resina de PET, realizou-se algumas alterações, tais como: aplicação de microondas em corrente paralela à alimentação, aumentou-se a vazão para 250 g/h; ar a 0,3 m³/min ou seja, 72 m³ de ar/ kg de resina. Iniciou-se com potência de 50 W, passando para 100 W a partir da amostra número 5 e tempo de retenção de 1 h. Os resultados das determinações são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 e 100 W e tempo de 1 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1	50	0	200	0,18
02	1	50	0	200	0,16
03	1	50	0	200	0,15
04	1	50	0	200	0,14
05	1	100	0	400	0,12
06	1	100	50	200	0,06

Entre a amostra 05 e 06, elevou-se o valor da potência para 100 W e observou-se elevação do ponto de orvalho e a potência refletida para 50 W, considerada alta em

função da potência aplicada. Uma última amostra foi coletada e determinou-se a umidade de 0,04%, mas a potência refletida elevou-se ainda mais, para 75 W, caracterizando o início de amolecimento da resina.

Em função dos resultados obtidos no experimento anterior, alterou-se alguns parâmetros do processo visando melhorar o desempenho da resina frente ao efeito das microondas.

Variou-se o tempo de residência de 1; 1,3; 1,5 e 1,6 h, e determinou-se as respectivas vazões de 250; 230; 220 e 220 g/h, respectivamente e a faixa de potência de 50 a 100 W. Os demais parâmetros permaneceram constantes, como no teste anterior. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 a 75 W e 100 W e tempos de 1,0; 1,3; 1,5 e 1,6 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1,6	50-75	10	180-295	0,18
02	1,6	50-75	10	180-295	0,16
03	1,6	50-75	10	180-295	0,15
04	1,6	50-75	10	180-295	0,14
05	1,6	50-75	10	180-295	0,11
06	1,6	50-75	10	180-295	0,10
07	1,0	100	10	360	0,06
08	1,3	100	10	390	0,04
09	1,5	100	10	410	0,04

Após a retirada da amostra número 06, aumentou-se a potência para 100 W e reduziu-se o tempo de residência da amostra 07. Após essa amostra ser determinada, manteve-se a potência em 100 W e aumentou-se novamente o tempo de residência para 1,3 h, (amostra 08) e 1,5 h (amostra 09).

Observou-se que a umidade foi menor que no teste anterior, sem no entanto ocorrer o problema de super-aquecimento da resina. Não se observou elevação da potência

refletida, permanecendo em 10 W durante essa etapa.

Após a realização dos testes anteriores, procurou-se aumentar o tempo de permanência, gradativamente, porém mantendo-se a faixa de potência entre 50-100 W. Os outros parâmetros permaneceram constantes. Para o tempo de residência de 2 horas, a vazão determinada foi de 150 g/h. Os resultados são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50, 75 e 100 W e tempos de 1,5 e 2,0h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	1,5	50-75	0	227-340	0,21
02	1,5	50-75	0	227-340	0,18
03	1,5	50-75	0	227-340	0,14
04	2,0	50-75	0	330-500	0,11
05	2,0	50-75	0	330-500	0,08
06	2,0	75-100	10	433-600	0,06
07	2,0	75-100	10	433-600	0,07
08	2,0	75-100	10	433-600	0,06
09	2,0	75-100	10	433-600	0,07

Apesar dos resultados de umidade residual serem considerados melhores que nos testes anteriores (Tabelas 8 e 9), tornou-se necessário mudanças nos parâmetros utilizados, visando melhorar o desempenho da resina no transporte através do tubo em contato com a energia de microondas microondas.

Nos dois testes anteriores, verificou-se elevação da temperatura da resina na saída, próximo a 70°C, durante a utilização da faixa de 75-100 W. No caso da resina de PET, à medida que a temperatura aumenta, a permissividade dielétrica aumenta.

Observou-se, também, que a combinação de baixas potências (< 100 W) por períodos de retenção maiores e potências acima de 100 W para tempos menores, ocasionam gradativo aquecimento sem, no entanto, provocar fusão da resina.

Com base nos resultados obtidos nos testes anteriores, algumas modificações de potência e tempo programado foram realizadas. Iniciou-se aplicando potência de 50 W durante 1 hora, aumentando-se para 75 W durante 30 minutos e mais 30 minutos a 100 W, totalizando tempo de residência de 2 horas. A partir daí, as amostras foram retiradas e analisadas da seguinte maneira: a amostra número 01 aos 5 minutos após a exposição durante 2 horas sob a energia de microondas, a número 02 aos 10 minutos e assim sucessivamente até 25 minutos. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 11 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 e 100 W e tempo de 2,0 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	2,0	50-100	0	330-660	0,10
02	2,0	50-100	0	330-660	0,07
03	2,0	50-100	0	330-660	0,07
04	2,0	50-100	0	330-660	0,06
05	2,0	50-100	0	330-660	0,07
06	2,0	50-100	0	330-660	0,06
07	2,0	50-100	10	267-600	0,06
08	2,0	50-100	10	267-600	0,06

Durante a retirada das amostras 07 e 08 nos 30 minutos finais de secagem, na potência de 100 W, observou-se início de oscilação da potência refletida a níveis de 10 W. Essa oscilação ocorre concomitante com o aquecimento do guia de ondas.

De acordo com os testes realizados anteriormente e em função dos resultados obtidos, aumentou-se o tempo de permanência da resina no tubo de microondas para 2,6 horas com uma vazão de 110 g/h, mantendo-se a potência entre 50-75 W. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50 a 75 W e tempo de 2,6 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	2,6	50-75	0	450-680	0,10
02	2,6	50-75	0	450-680	0,09
03	2,6	50-75	0	450-680	0,09
04	2,6	50-75	0	450-680	0,07
05	2,6	50-75	0	450-680	0,07
06	2,6	50-75	0	450-680	0,08
07	2,6	50-75	10	360-590	0,07
08	2,6	50-75	10	360-590	0,08

A partir da amostra número 07, observou-se início da potência refletida para 10 W, porém sem elevação da temperatura, não comprometendo a alimentação da resina no tubo de microondas. Observou-se que as condições utilizadas nesse teste, não reduziram a umidade abaixo de 0,07% p/p.

Em função dos resultados obtidos nesse teste, foram realizadas algumas modificações na potência aplicada, a fim de melhorar o desempenho da energia de microondas.

Conforme nos demais experimentos, a umidade inicial da resina foi de 0,25% p/p, a temperatura do ar desumidificado foi de 100°C, vazão do ar de 0,3 m³/min, ponto de orvalho do ar monitorado na entrada de -60 a -50°C e na saída a leitura foi de -30 a -20°C. No Laboratório de Microondas, a temperatura foi de 21°C e a umidade relativa de 65%. Para o tempo de residência de 2,6 horas, a vazão da resina na alimentação foi de 110 g/h.

O tempo de residência foi distribuído da seguinte maneira: na primeira 1,5 hora utilizou-se potência de 50 W, aumentando-se para 75 W na 0,5 h seguinte e para 100 W na 0,6 h restante, totalizando 2,6 horas. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 13 Valores de umidade residual da resina de PET, conforme configuração mostrada na Figura 8, potência de 50, 75 e 100 W e tempo de 2,6 h.

Número	Tp (h)	Pa (W)	Pr (W)	Pc (Wh/kg)	U (% p/p)
01	2,6	50-75-100	0	450-909	0,10
02	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
03	2,6	50-75-100	0	450-909	0,06
04	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
05	2,6	50-75-100	0	450-909	0,06
06	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
07	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
08	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
09	2,6	50-75-100	0	450-909	0,05
10	2,6	50-75-100	0	450-909	0,06
11	2,6	50-75-100	10	360-820	0,06
12	2,6	50-75-100	10	360-820	0,05
13	2,6	50-75-100	10	360-820	0,05

Nos últimos 15 minutos do período de exposição da resina sob a energia de microondas, observou-se elevação da temperatura na parte superior do guia de ondas, próximo ao início de alimentação da resina e menor aquecimento na parte inferior do guia, próximo à rosca dosadora, na saída da resina.

Da amostra número 01 até a número 10 não se observou potência refletida, porém da número 11 até a número 13, foi cerca de 10 W.

5.3 ANÁLISE DA VISCOSIDADE INTRÍNSECA

Os resultados da análise da viscosidade intrínseca realizada na resina de PET após o processo de secagem convencional e nas amostras secas através de microondas, são mostrados a seguir.

5.3.1 VISCOSIDADE INTRÍNSECA APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL

Durante a realização do processo convencional de secagem, a média da

viscosidade intrínseca das amostras foi de 0,77 dl/g, considerada normal, já que o valor nominal especificado pelo fabricante da resina é de $0,78 \pm 0,03$ dl/g e o valor determinado antes do processo foi de 0,778 dl/g.

De acordo com o descrito por (KRUPP, 1987), a hidrólise da resina de PET inicia-se a 150°C, porém taxas baixas de hidrólise e a redução da viscosidade intrínseca estão relacionadas com a porcentagem de água presente e com a temperatura da resina durante o processamento. No processo de secagem convencional, a resina pode chegar a aproximadamente 180°C durante 6 horas. Essas condições podem provocar oxidação da resina e redução do valor da viscosidade intrínseca, mesmo que em valores abaixo do mínimo aceitável para cada aplicação desejada, ou seja, 5% do valor inicial.

5.3.2 VISCOSIDADE INTRÍNSECA APÓS A SECAGEM A MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO

As amostras tratadas com microondas foram analisadas quanto a viscosidade intrínseca e os resultados são mostrados na Tabela 14.

Tabela 14 Valores de viscosidade intrínseca determinados para as amostras submetidas à energia de microondas.

Experimento	Pa (W)	Tempo (h)	VI (dl/g)
Tabela 4	300	0,60	0,777
Tabela 5	100	1,25	0,772
Tabela 6	150	1,25	0,774
Tabela 7	150	1,50	0,773
Tabela 8	50-100	1,00	0,774
Tabela 9	50-75-100	1,60	0,776
Tabela 10	50-75-100	2,00	0,777
Tabela 11	50-100	2,00	0,781
Tabela 12	50-75	2,60	0,777
Tabela 13	50-75-100	2,60	0,769

Os resultados na Tabela 14 mostraram que as potências de microondas aplicadas

por diferentes tempos não afetaram os níveis de viscosidade intrínseca da resina de PET. Nesse aspecto, o tratamento por microondas pode ser vantajoso quando comparado com o processo convencional, pois a temperatura da resina fica bem abaixo do processo convencional e por tempo bem menor.

Conforme descrito na revisão bibliográfica e mostrado por EASTMAN (1987), a redução da viscosidade intrínseca superior a 5% do valor nominal especificado pode provocar queda da qualidade final das embalagens por afetar a uniformidade e o grau de estiramento das moléculas do polímero.

5.4 ANÁLISE DO ACETALDEÍDO RESIDUAL

5.4.1 ACETALDEÍDO RESIDUAL APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL

Os resultados das determinações dos níveis residuais de acetaldeído das amostras em diferentes temperaturas e tempos de secagem são mostrados na Tabela 15.

Os níveis residuais de acetaldeído na resina de PET é dependente do processo de polimerização e do processo de pós-condensação em fase sólida. Este último é responsável pela redução do acetaldeído residual, porém parte do mesmo ainda permanece na resina. Sabe-se que no processo de secagem, parte do acetaldeído é evaporada devido à temperatura e ao tempo de exposição. Conforme descrito por ICI (1989), cerca de 50% do acetaldeído residual existente na resina difunde-se durante as 6 horas de secagem a 175°C. Como já foi descrito anteriormente, o acetaldeído é um composto químico que pode provocar mudança de sabor e aroma em produtos acondicionados e por isso é desejável que os níveis sejam baixos durante a produção das embalagens.

Nas determinações dos níveis residuais de acetaldeído na resina de PET, observou-se que houve redução dos níveis devido às condições de secagem quando comparado ao nível residual inicial de 1mg/kg (Tabela 15), mostrando que é possível reduzir os níveis residuais provenientes da polimerização.

Quando fabricada, os níveis de acetaldeído da resina são menores que 3 mg/kg, podendo ser de 1 mg/kg quando o processo de polimerização e pós-condensação

são bem conduzidos e controlados (AKZO, 1988).

O nível de acetaldeído determinado na amostra inicial foi de 1,0 mg/kg.

Tabela 15 Níveis residuais de acetaldeído na resina após o processo de secagem convencional.

Condição de secagem (°C/h)	Acetaldeído residual (mg/kg)*
165/6	0,56
170/6	0,50
175/5	0,53
180/5	0,52
185/5	0,52

* Média de 5 determinações

5.4.2 ACETALDEÍDO RESIDUAL APÓS A SECAGEM A MICROONDAS EM SISTEMA CONTÍNUO

Assim como a secagem convencional reduziu os níveis de acetaldeído na resina de PET, a aplicação da energia de microondas também o fez, porém em menor tempo ou seja, enquanto no processo convencional houve redução de 1 mg/kg inicial para a menor média de 0,50 mg/kg a 170°C/6 h, o processo a microondas reduziu de 0,89 mg/kg, determinado antes do processo, para 0,12 mg/kg a 50-75-100 W/2h.

Apesar do valor inicial de acetaldeído ser menor nas amostras submetidas ao processo de microondas, observou-se redução nos níveis residuais para todas as condições utilizadas. Os resultados podem ser vistos na Tabela 16.

Tabela 16 Níveis residuais de acetaldeído (mg/kg) na resina de PET após o processo de secagem a microondas.

Experimento	Pa (W)	Tempo(h)	Acetaldeído
Tabela 4	300	0,60	0,63
Tabela 5	100	1,25	0,54
Tabela 6	150	1,25	0,53
Tabela 7	150	1,50	0,52
Tabela 8	50-100	1,00	0,54
Tabela 9	50-75-100	1,60	0,61
Tabela 10	50-75-100	2,00	0,12
Tabela 11	50-100	2,00	0,25
Tabela 12	50-75	2,60	0,52
Tabela 13	50-75-100	2,60	0,50

Os valores de acetaldeído mostrados na Tabela 16, referem-se às determinações de cada faixa de potência utilizada.

Conforme pode ser visto na Tabela 16, os valores residuais de acetaldeído determinados após a aplicação de energia de microondas não apresentaram redução uniforme, isso pode ser explicado pela distribuição do material no campo de microondas, e ou pelo modo de alimentação da resina através do guia de ondas.

5.5 ANÁLISE INSTRUMENTAL DE COR - L,a,b (CIE)

5.5.1 COR DAS AMOSTRAS APÓS A SECAGEM CONVENCIONAL

A determinação de cor L,a,b nas amostras de resina de PET submetidas ao processo de secagem convencional são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 Valores de cor L,a,b determinadas na resina de PET após o processo de secagem convencional.

Secagem (°C/h)	L	a	b
Inicial	84,13	-0,13	-3,15
165/6	83,07	+0,21	-4,07
170/6	84,13	-0,07	-4,18
175/5	82,04	-0,08	-4,69
180/5	83,36	+0,15	-4,64
185/5	82,98	+0,18	-4,66

Os valores de L,a,b são referentes às determinações para cada condição de secagem.

5.5.2 ANÁLISE DE COR DAS AMOSTRAS APÓS A SECAGEM A MICROONDAS

Os resultados das análises de cor L,a,b das amostras submetidas à energia de microondas são mostrados na Tabela 18.

Tabela 18 Valores de cor L,a,b da resina de PET, após o processo de secagem com microondas.

Experimento	Pa (W)	L	a	b
Sem tratamento		85,19	-0,22	-2,93
01	300	79,03	-0,11	-3,48
02	100	87,28	+0,13	-2,06
03	150	80,03	-0,13	-3,44
04	150	84,10	+0,01	-3,17
05	50-100	86,42	+0,05	-3,08
06	50-75-100	86,27	-1,22	-0,47
07	50-75-100	87,10	+0,17	-2,17
08	50-100	77,08	-0,02	-3,79
09	50-75	84,70	-0,31	-3,89
10	50-75-100	77,47	-0,01	-3,84

Os valores de L,a,b são referentes às determinações para cada faixa de potência aplicada.

Na indústria de plásticos, a análise de cor é realizada através de colorimetria, não necessitando de equipamentos complexos. As diferenças de cor são importantes para definir e controlar a qualidade da resina após o processo de fabricação, bem como a aparência da embalagem final após o processo de transformação.

Na fabricação da resina de PET, além do ácido tereftálico e do etileno glicol, outros produtos químicos são adicionados para a boa performance do processo e para a qualidade final da resina, tais como: sais de cobalto, branqueadores ópticos, óxidos de germânio, titânio e antimônio e sais de bário etc., Esses compostos podem provocar alterações de cor na resina final, alterando a aparência física (HAGE, 1991).

Durante o processo de secagem convencional, a resina de PET pode oxidar-se superficialmente devido ao tempo e à temperatura de secagem utilizados, tornando-a amarelada e comprometendo, conseqüentemente, o aspecto final das peças injetadas (KRUPP, 1987)

A mistura de resinas de PET com diferentes graus de cristalinidade, bem como de fornecedores diferentes, pode provocar alterações de cor e variação na qualidade final das peças injetadas e finalmente das embalagens.

O controle de cor das resinas de PET raramente é feito pelas indústrias transformadoras de embalagens, já que se trata de uma característica pouco exigida pelos usuários e que pouco afeta a aparência das embalagens nos atuais mercados de alimentos e bebidas, mas que pode afetar as embalagens de outros mercados onde a aparência e aspecto visual são importantes, tais como: cosméticos e higiene.

Os resultados obtidos nas análises de cor (Tabelas 17 e 18) mostraram que ambos os processos não provocaram alterações nas amostras submetidas à secagem quando comparadas com as amostras padrão, sem tratamento.

Devido à baixa permissividade dielétrica, característica da resina de PET e devido ser parcialmente cristalina, impedindo de certa maneira a absorção de microondas, procurou-se trabalhar com diversos parâmetros de tratamento, tais como a variação

dos níveis de potência aplicada e dos sistemas de alimentação (por rosca e gravidade) em função do tempo de secagem, de maneira a aumentar a absorção de microondas e tornar possível a saída da água ligada permitindo, então, a secagem até níveis de 0,05% p/p em sistema contínuo.

Conforme citado na revisão bibliográfica, a velocidade de aquecimento de materiais plásticos por microondas é maior quando comparada com o processo de secagem convencional, principalmente daqueles que apresentam elevada permissividade dielétrica. A alimentação contínua facilita o aquecimento das resinas, consequentemente, reduz o tempo de processamento.

5.6 SECAGEM UTILIZANDO O FORNO CEM

Devido à inexistência de informações relativas ao uso da energia de microondas na secagem da resina de PET parcialmente cristalina, seja em forno de laboratório ou em sistemas contínuos e semi-contínuos, procedeu-se um trabalho de experimentação de parâmetros de tempo, temperatura e potência no forno CEM.

Os resultados obtidos na primeira fase do experimento, ou seja, no processo contínuo, foram importantes para se estabelecer as condições de trabalho no forno CEM de modo que mantivesse as características das amostras durante os testes. Conforme já discutido no processo contínuo, algumas dificuldades encontradas, tais como: ondas estacionárias e transporte através do campo de microondas, confirmaram a necessidade de uso de um forno de laboratório com recursos adicionais.

Nos primeiros ciclos de testes, estabeleceu-se os parâmetros e determinou-se as umidades para cada teste, conforme mostrado na Tabela 19. O ar seco foi conduzido à câmara a aproximadamente 25°C e a umidade inicial da resina foi de 0,25% (p/p).

Os resultados dos testes usando o forno CEM são mostrados nas tabelas a seguir, sendo que as três primeiras colunas referem-se ao tempo total de tratamento (TT), tempo na temperatura determinada (TTD), e tempo de rampa de aquecimento (TR), respectivamente. A quarta coluna indica a temperatura de tratamento (T), a quinta a

potência de microondas aplicada e as últimas três representam, respectivamente, o ponto de orvalho do ar (PO), o fluxo de ar na câmara de secagem (Ar) e a umidade residual da resina de PET (U).

Tabela 19 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 30 minutos de tratamento.

TT (min)	TTD (min)	TR (min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
30	15	15	120	475	-55	200	0,220
30	15	15	150	475	-60	300	0,012

O primeiro tratamento não reduziu a umidade em nível baixo, porém o segundo com acréscimo na temperatura e mantendo-se o tempo anterior, já mostrou significativa mudança em relação a umidade inicial.

A partir dos resultados acima, o tempo na temperatura determinada (TTD) foi aumentado para 20, 25 e 30 minutos, consecutivamente, como mostrado na Tabela 20.

Tabela 20 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 35, 40 e 45 minutos de tratamento.

TT (min)	TTD(min)	TR (min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
35	20	15	150	475	-50	300	0,014
40	25	15	150	475	-60	350	0,045
45	30	15	150	475	-60	350	0,035

Os valores de umidade determinados foram diferentes, mostrando estar relacionados com a distribuição das amostras no campo de microondas, tendo em vista os cuidados adotados na manipulação das amostras.

A partir dessas determinações, a temperatura foi aumentada para 170°C, com redução na variável tempo, mantendo-se constante as demais, conforme mostrado na Tabela 21.

Tabela 21 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 25 e 30 minutos de tratamento.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
25	10	15	170	475	-60	300	0,015
30	15	15	170	475	-55	300	0,012

A temperatura de 170°C foi mais efetiva que as de 120°C e 150°C, muito embora as leituras de umidade possam ter sofrido influência do manuseio das amostras logo após o ciclo de microondas e antes da determinação.

Outros tratamentos foram realizados com o objetivo de se estabelecer os melhores parâmetros de trabalho, em função da distribuição do campo de microondas no forno de laboratório.

Novamente, o tempo na temperatura determinada (TTD) foi aumentado, tendo-se alterado os outros parâmetros, com o objetivo de aumentar a difusão das moléculas de água nos granulos da resina, como mostrado na Tabela 22.

Tabela 22 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 60 minutos de tratamento.

TT(min)	TTD(min)	TR (min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
60	45	15	150	475	-55	250	0,021
60	30	30	170	285	-60	300	0,028

As variações nas leituras de umidade nos dois tratamentos acima, podem estar relacionadas às características da resina, ao forno de microondas e às variáveis utilizadas.

Com relação à resina, é importante um tempo maior na temperatura determinada (TTD) para que ocorra a difusão da água do centro para a superfície dos granulos e a evaporação para o meio de secagem, através do ar seco.

A partir das considerações anteriores, tornou-se necessário aumentar o tempo total

de tratamento (TT) e também o de aquecimento (TR), associado à elevação de temperatura, como mostrado na Tabela 23.

Tabela 23 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 90 minutos.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
120	90	30	170	475	-60	300	0,027
120	90	30	180	285	-50	300	0,028

Por considerar que a temperatura de 180°C é elevada para a resina, testou-se uma combinação de menor potência, a fim de se preservar as características das amostras. Os valores de umidade mostraram certa aproximação nas duas condições acima testadas. Reduziu-se a potência e o tempo, elevando-se a temperatura, como mostrado na Tabela 24.

Tabela 24 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 90 minutos de tratamento.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
90	60	30	180	332	-50	1700	0,025
90	60	30	180	380	-55	200	0,014

No segundo tratamento, observou-se o início do amolecimento da amostra situada em linha horizontal com o cabo de fibra óptica de leitura de temperatura, durante os 60 minutos na temperatura (TTD). É possível que a potência usada e a disposição das amostras no campo de microondas tenha provocado maior exposição na temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero, conseqüentemente o início de amolecimento.

O fluxo de ar foi reduzido no segundo ciclo, pois poderia estar afetando a fase de aquecimento da resina, já que foi fornecido à temperatura de 25°C.

Como descrito na revisão bibliográfica, o aquecimento da resina de PET utilizando-

se energia de microondas ocorre no centro do grânulo, porém devido ao reduzido teor de umidade inicial, após a fabricação, cerca de 0,1% p/p, pode tornar a resina susceptível de amolecimento pelo rápido aquecimento e permanência na temperatura de transição vítrea, que é de aproximadamente 72°C (ICI,1988), antes mesmo do aquecimento das moléculas de água contidas nos grânulos.

Em função da baixa permissividade dielétrica (ϵ') da resina de PET, os grânulos se aquecem muito lentamente pelo movimento das moléculas de água em função da aplicação da energia de microondas, daí a explicação da maior absorção de energia pelo polímero e mudança de estado sólido para vítreo.

Na tentativa de ajustar os melhores parâmetros nos ciclos de microondas, algumas alterações foram feitas no tempo na temperatura determinada (TTD) e eliminou-se o pesa filtro aonde a resina apresentava problema de amolecimento, como mostrado na Tabela 25.

Tabela 25 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 85 e 90 minutos.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
120	90	30	180	332	-60	300	0,0110
120	85	35	175	332	-65	250	0,0000
120	85	35	175	332	-55	400	0,0023

A temperatura de rampa de aquecimento (TR) foi importante para que as amostras fossem linearmente aquecidas e atravessassem a temperatura de transição vítrea (T_g) em curto espaço de tempo, evitando o início do amolecimento da resina.

Nos três tratamentos acima, observou-se valores diferentes de umidade, porém no terceiro tratamento os parâmetros utilizados pareceram ser mais adequados, após a remoção do pesa-filtro da cavidade que, supostamente, estava exposta a um campo de microondas mais intenso.

No segundo tratamento as amostras analisadas não apresentaram umidade, isso pode ser explicado por alguma falha de leitura do sistema operacional do Karl

Fisher, devendo ser desconsiderada.

A Figura 15, mostra a curva de aquecimento da resina de 26°C a 175°C sob potência de 332 W por 35 minutos.

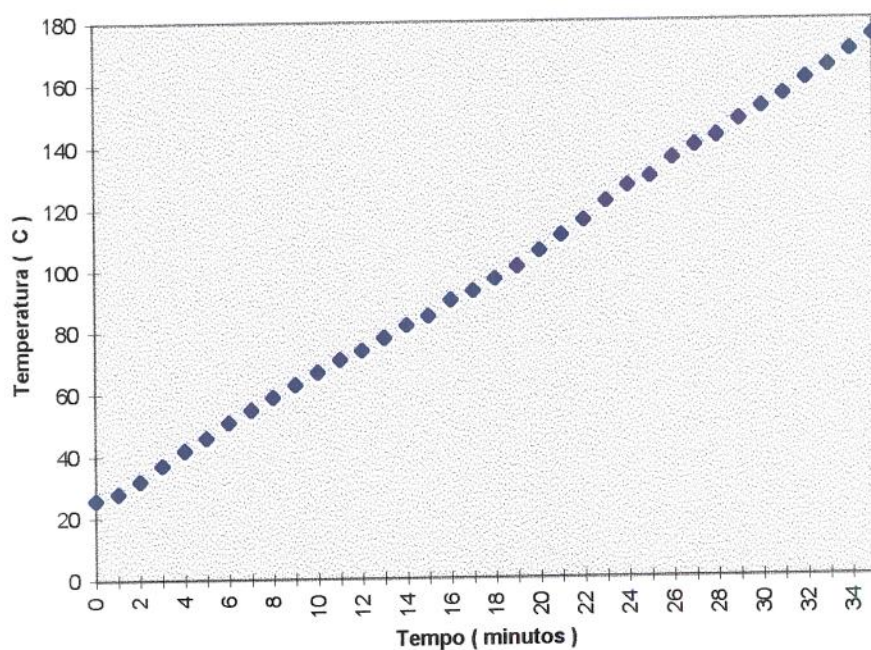


Figura 15 Curva de aquecimento da resina de PET submetida a potência de 332 W por 35 minutos.

Na tentativa de se reduzir o tempo total de tratamento por microondas, realizou-se novos testes, conforme mostrado na Tabela 26.

Tabela 26 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 100 e 110 minutos de tratamento.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
100	65	35	175	332	-55	400	0,045
110	75	35	175	332	-65	200	0,013
110	80	30	175	342	-55	200	0,015

Verificou-se que acima de 0,01% (p/p), o tempo de tratamento influenciou de maneira significativa os valores de umidade, mas uma pequena variação de potência pouco influenciou, de acordo com os resultados acima.

Em função dos resultados obtidos anteriormente, repetiu-se os tratamentos com os parâmetros de melhor desempenho. Antes de serem iniciados os tratamentos, foram localizados os pontos de maior incidência de microondas, isolando-os sem amostras. Os valores residuais de umidade são mostrados na Tabela 27.

Tabela 27 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 120 minutos de tratamento e TTD de 85 minutos.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
120	85	35	175	332	-65	400	0,0047
120	85	35	175	332	-65	400	0,0087
120	85	35	175	332	-60	400	0,0081
120	85	35	175	332	-60	400	0,0083
120	85	35	175	332	-60	400	0,0079

Nos tratamentos acima, as observações relacionadas à disposição das amostras na cavidade de microondas foram amenizadas, sendo que das 7 cavidades da base de teflon, 5 foram usadas, totalizando 65 gramas de resina tratada, sendo 4 para a determinação dos valores de umidade e uma para monitoração da temperatura.

Em função dos valores de umidade obtidos, foi possível verificar que a amostra de uma cavidade aqueceu mais que a de outra, na configuração utilizada, provocando pequena variação nos valores finais de umidade.

Em função da cristalização parcial da resina de PET, a aplicação da energia de microondas pode não aquecer homogeneamente ou aquecer mais rapidamente as regiões amorfas que representam cerca de 50% do polímero, removendo a umidade e promovendo a secagem até níveis de 0,05% (p/p) ou 500 ppm.

As regiões amorfas não apresentam definição ou mostram pouca organização da estrutura molecular, sendo mais fáceis de absorver calor, já as regiões cristalinas, mais organizadas molecularmente, oferecem mais resistência a penetração de calor (SUBBARAO, 1973).

Na tentativa de se reduzir ainda mais os valores de umidade final da resina, foram

realizados mais alguns tratamentos, aumentando-se o tempo na temperatura determinada (TTD), conforme mostrado na Tabela 28.

Tabela 28 Efeito da aplicação de microondas na umidade final da resina de PET com 125 e 130 minutos de tratamento.

TT(min)	TTD(min)	TR(min)	T (°C)	P (W)	PO (°C)	Ar (L/h)	U%(p/p)
125	90	35	175	332	-60	400	0,0091
130	95	35	175	332	-55	400	0,0085
130	95	35	175	332	-55	400	0,0082
130	100	35	175	332	-60	400	0,0078
130	100	35	175	332	-60	400	0,0084

Durante as determinações, observou-se que para amostras com umidades abaixo de 0,01% (p/p) tornou-se difícil manusear a resina de PET, devido ficar muito higroscópica, causando variações de leitura de umidade desde a retirada do forno CEM, pesagem e introdução no forno do Karl Fisher. Nesse intervalo a temperatura de tratamento por microondas decresce, levando maior tempo para reaquecimento a 220°C em 10 minutos, especificado pelo método na determinação de umidade.

6 CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS

6.1 SECAGEM CONTÍNUA A MICROONDAS

Durante a realização dos experimentos, verificou-se que é possível aplicar energia de microondas no tratamento de secagem da resina de PET, continuamente, com redução do tempo e em função da potência de trabalho, em comparação ao processo convencional, atualmente utilizado, que demanda elevado tempo e opera em batelada.

Os resultados apresentados neste trabalho indicam que a aplicação da energia de microondas pode apresentar vantagens, quando utilizada em combinação com outras tecnologias de aquecimento empregadas na secagem de polietileno tereftalato, como por exemplo a redução do tempo de secagem, a manutenção da qualidade da resina no que diz respeito a baixos níveis residuais de acetaldeído, manutenção das características de viscosidade intrínseca e cor.

A aplicação da energia de microondas pode melhorar a eficiência dos processos convencionais de secagem, reduzindo significativamente o tempo de tratamento, oferecendo bom controle das etapas de processamento e também mantendo a qualidade final dos materiais tratados. A associação da aplicação da energia de microondas com ar aquecido pode diminuir o tempo de secagem de resinas poliméricas que necessitam de ar seco e longo tempo de secagem.

Salienta-se que apesar de os níveis de umidade alcançados através das configurações utilizadas na pesquisa, para aplicação da energia de microondas serem acima daqueles valores adequados para a transformação da resina em pré-formas e em embalagens, conseguiu-se atingir bons resultados com os equipamentos adquiridos e existentes no Laboratório de Microondas do DEA-FEA-UNICAMP.

O consumo de energia elétrica utilizando-se microondas poderá ser menor do que no processo convencional em função do menor tempo de secagem. A área ocupada pelo silo secador no processo convencional poderá também ser reduzida, com processo contínuo a microondas, bem como a manutenção do sistema a microondas poderá ser bastante reduzido em função do modo de energia gerado.

O processo de aplicação de energia de microondas na secagem da resina de PET poderá utilizar, ainda, reduzido fluxo de ar para arrastar a umidade em relação a secagem convencional, pois o aquecimento é feito por microondas, consequentemente a limpeza dos filtros de pó fino gerado pela resina durante a movimentação e transporte e a regeneração das câmaras de secagem em um sistema completo, podem ser mais fáceis e em intervalos maiores de tempo. A sistemática de limpeza dos filtros de retenção de pó gerado no transporte da resina de PET devido ao atrito entre os granulos e as partes do secador, no processo convencional, é uma das causas da baixa eficiência da secagem porque provoca passagem de pó para as câmaras com dessecante do ar, misturando-se a ele impedindo a regeneração adequada do ar úmido, consequentemente, aumentando o ponto de orvalho do ar de secagem.

Apesar de no experimento ter-se utilizado ar seco sem retorno, devido a impraticidade, é mais vantajoso retornar com o ar após passagem por câmaras de desumidificação quando da utilização de um processo industrial de secagem

Durante o acompanhamento do processo de secagem convencional junto às indústrias, verificou-se que diversas particularidades do processo e dados referentes à qualidade da resina após a secagem podem influenciar sobremaneira o processo de injeção e sopro das embalagens, conforme já discutido na revisão bibliográfica. Dificuldades em se manter o ponto de orvalho do ar de secagem em níveis abaixo de -40°C parece afetar significativamente a qualidade da secagem.

O aquecimento da resina de PET por microondas elimina água e também compostos voláteis. Durante o desenvolvimento do experimento, verificou-se a redução dos níveis do acetaldeído, composto de natureza volátil ($20,8^{\circ}\text{C}$), proveniente da etapa de fabricação da resina.

O acetaldeído é solúvel em água e por conseguinte, possível de ser removido na secagem. Do ponto de vista de utilização da resina para embalagens de alimentos, é um avanço tecnológico, tendo em vista que este composto provoca mudança de sabor em produtos alimentícios acondicionados.

A secagem da resina de PET parcialmente cristalina, a elevadas temperaturas e por

longo tempo pode não ser recomendada, porém utilizando-se energia de microondas o processo pode tornar-se viável, para resinas com diferentes graus de cristalização.

Devido a possibilidade de ser um processo contínuo de secagem é possível, também, adaptar determinadores de umidade(por exemplo o método de infravermelho próximo, descrito em WILLIAMS & NORRIS (1990) na entrada e na saída da linha de microondas, capacitando a resina para ser transformada continuamente pelos processos de injeção.

A velocidade de resposta das análises de umidade residual após a secagem que é muito importante na qualidade das peças injetadas, é mais complicada no processo convencional, devido ser em silo, e a amostragem ter de ser realizada através de uma válvula adaptada entre a descarga da resina do silo e o canhão da injetora.

A etapa de secagem da resina de PET destinada à fabricação de embalagens é uma das mais importantes para que as mesmas possuam características físicas e químicas adequadas ao uso final. Em função disso, tornar-se-á necessário definir parâmetros de tratamento através de forno de microondas dotado de controles de potência aplicada, temperatura e tempo de exposição, visando determinar as melhores condições de tratamento para a projeção de um sistema adequado para esse tipo de resina. Sabe-se, porém, que é possível fazer o tratamento contínuo da resina sem comprometer a qualidade final das propriedades importantes para cada utilização.

Como pode ser visto na revisão bibliográfica, níveis de umidade acima de 0,005% p/p na resina de PET na temperatura de fusão pode provocar degradação hidrolítica, com conseqüente queda da viscosidade intrínseca e perda das propriedades físicas e químicas importantes durante o estiramento e sopro das pré-formas em embalagens destinadas principalmente a bebidas carbonatadas. A resina de PET destinada a peças de engenharia, geralmente injetadas, requer um valor de umidade de 0,05% p/p, valor próximo ao alcançado durante a secagem com microondas realizada no experimento contínuo.

A distribuição da energia de microondas no sistema utilizado e a baixa

permissividade dielétrica (ϵ') da resina de PET, podem ter influenciado a eficiência da aplicação da energia de microondas no tratamento do material. Tornar-se-á necessário desenvolver um sistema de alimentação apropriado através dos parâmetros ótimos de secagem que permita melhor aproveitamento da potência de microondas aplicada.

Experiências práticas durante o experimento com a resina de PET de formatos quadrados e retangulares com cantos vivos ou salientes provocaram formação de pó pelo atrito, facilitando a geração de carga estática e impedindo o transporte através do guia de ondas do sistema. Esse fato pode ter provocado elevação da temperatura dos granulos da resina até atingir a temperatura de transição vítrea, conseqüentemente, aglomeração da resina no interior dos canais de alimentação.

Conforme mencionado por diferentes autores e descrito durante o trabalho, o processo convencional de secagem é afetado pelo tamanho e formato dos granulos da resina de PET, influenciando o tempo e a temperatura de secagem. Esse comportamento não foi estudado no experimento devido tratar-se de um desenvolvimento de sistema, porém estudos futuros poderão ser desenvolvidos visando verificar a influência do formato e dimensão do grão de PET no tempo e temperatura de secagem por microondas.

Devido ser uma aplicação pouco desenvolvida no segmento de secagem, a tecnologia de microondas poderá tornar viável diversas aplicações industriais.

A utilização da energia de microondas no processamento da resina de PET, quer seja na secagem para uso nos setores de engenharia e embalagem ou em outra etapa de fabricação, tais como a pós-condensação em estado sólido, poderá trazer grandes benefícios tecnológicos, devido ser esta uma das etapas responsáveis pela parcela significativa do custo de fabricação da resina.

6.2 SECAGEM COM O FORNO CEM

O uso do forno de microondas com microprocessador permitiu estabelecer parâmetros importantes de tratamento para cada amostra trabalhada. Parâmetros como temperatura de tratamento, potência de microondas, tempo de rampa de

aquecimento, tempo na temperatura determinada, permitiram a manutenção das propriedades da resina nas condições de trabalho.

Em um sistema contínuo, as dificuldades encontradas em pontos localizados de aplicação de microondas, se deve a longa permanência na temperatura de transição vítrea. Isso só foi possível conhecer com o uso do forno CEM, através da monitoração localizada dos parâmetros de secagem da resina, ou seja, temperatura, tempo e potência.

A potência para uso no forno CEM na secagem da resina de PET, foi determinada levando-se em conta a máxima temperatura admissível de tratamento (175°C), tendo-se usado um tempo para o aquecimento compatível com a característica de absorção energética do material, de modo que a rampa de aquecimento linear atingisse a temperatura máxima dentro do tempo determinado.

Durante o desenvolvimento dos testes observou-se que, quando não se utilizou a base de teflon, as amostras ficaram mais baixas em relação ao gerador de microondas, ocorrendo maior aquecimento. A distribuição das amostras em relação ao campo de microondas bem como o tamanho das mesmas são fatores determinantes no tratamento que se deseja realizar.

A utilização de potência acima de 400 W provocou rápido aquecimento e amolecimento da resina nas cavidades estudadas e na cavidade de monitoração de temperatura, situada em nível pouco mais abaixo das demais cavidades de amostras. Isto se deve ao fato de ter-se atingido o intervalo de temperatura de transição vítrea (T_g), com permanência nele por maior tempo em função da programação do forno pré-estabelecida.

Após a realização dos tratamentos e em função da potência aplicada e temperatura final de tratamento da resina, procurou-se fixar o tempo de rampa (TR) de aquecimento de modo a não afetar o estado físico da resina.

A resina de PET é proveniente de um polímero linear simétrico flexível, porque não apresenta grupos altamente polarizados que sejam atraídos pelas cadeias adjacentes. A estrutura cristalina de uma molécula apresenta uma regularidade

estrutural, porque as ligações covalentes determinam um número específico de vizinhos para cada átomo e a orientação no espaço dos mesmos, existindo portanto, uma repetição ao longo de um polímero linear (VAN VLACK,1970; SUBBARAO, 1973).

No processo convencional de secagem da resina de PET, a temperatura máxima de trabalho tem sido de 180°C, dependendo do grau de cristalinidade e das dimensões do grânulo. As últimas duas horas de secagem são fundamentais para que efetivamente os níveis de umidade sejam reduzidos de acordo com as exigências de cada processo de transformação da resina de PET (KRUPP,1987).

Neste estudo, observou-se que tempos maiores que 2 horas utilizando energia de microondas, apesar de ainda ser bem abaixo do sistema convencional (6 horas), podem afetar as características originais da resina, não sendo vantajoso industrialmente.

Durante os ciclos de testes com potência de 320 W, temperatura de 175°C , e tempo de 35 minutos para elevar de aproximadamente 27°C a 175°C, permanecendo nessa temperatura por 85 minutos, totalizando 120 minutos de tratamento, conseguiu-se reduzir a umidade das amostras de 0,25% (p/p) para aproximadamente 0,007% (p/p) ou 70 ppm. Esses valores são considerados bons, em função das condições dos testes, da metodologia para se determinar a umidade e da não uniformidade de distribuição do campo de microondas no forno utilizado. Conforme descrito na revisão bibliográfica, resinas de PET parcialmente cristalinas, oferecem resistência à difusão de moléculas de água, requerendo condições especiais de secagem e longo tempo. Na faixa de umidade abaixo de 0,01% (p/p) e em função do tipo de resina, o tempo na temperatura é fundamental para a secagem, assim como a própria determinação da umidade pode ser influenciada pelo manuseio das amostras desde a saída do forno de microondas até a introdução no forno do sistema Karl Fisher. Este método de determinação de umidade é usado mundialmente nas indústrias de transformação de resina de PET destinadas a embalagens.

Apesar de todos os cuidados na determinação da umidade da resina, após o

tratamento por microondas, ainda pode ocorrer reabsorção de umidade durante o manuseio, isso porque em níveis abaixo de 0,01% (p/p), a resina torna-se um dessecante, absorvendo rapidamente umidade do ambiente e alterando os valores residuais finais após a determinação.

A utilização de um filme termosensível proporcionou verificar a não uniformidade de distribuição de campo de microondas no forno CEM pelas cores apresentadas em função do aquecimento diferenciado (Figura 15). Essa foi uma das razões da variação dos teores de umidade das amostras nas mesmas condições de operação do forno.

Torna-se importante desenvolver estudos no sentido de melhorar a distribuição do campo de microondas em sistema industrial ou semi industrial, no sentido de evitar exposições excessivas do material em regiões de maior concentração de ondas.

Devido a baixa umidade inicial da resina, cerca de 0,2% (p/p), antes do tratamento por microondas e graças também ao baixo fator de perda dielétrica (ϵ'') do PET, o aquecimento é muito lento, devendo pois ser estabelecida a melhor combinação de potência aplicada, tempo de aquecimento, tempo na temperatura e temperatura para a obtenção dos melhores resultados finais, através de delineamento específico para otimização deste processo.

7 SUGESTÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

Os parâmetros de aplicação da energia de microondas em resina PET devem ser determinados em função das características físicas e químicas da resina para se projetar melhor um sistema de secagem, tais como: potência aplicada, temperatura do ar de secagem, ponto de orvalho, fluxo de ar, tempo de tratamento e outros que direta ou indiretamente possam afetar o desempenho da absorção da energia de microondas. Investigar a influência desses parâmetros na secagem de resinas de PET de diferentes graus de cristalinidade de modo a estabelecer a melhor combinação para se conseguir a umidade final desejada.

A partir da determinação dos parâmetros de tratamento, deve-se desenvolver tipo apropriado de secador, envolvendo, principalmente alimentação do material e distribuição deste no campo de microondas.

A aplicação de microondas não se limita aos processos de secagem. Verificou-se que é possível aplicar a energia de microondas para reduzir os níveis residuais de acetaldeído, tendo em vista ser de fundamental importância no setor de embalagens para alimentos e bebidas.

A etapa de pós-condensação em fase sólida, conhecida como cristalização da resina de PET, que caracteriza-se pela eliminação de cerca de 70-80% de água oriunda da polimerização em fase líquida e do residual de etileno glicol e acetaldeído, com a finalidade de elevar a viscosidade intrínseca, também é uma das etapas de produção da resina que demanda elevado tempo e custo. Nesse caso, a aplicação da energia de microondas poderá ser utilizada com significativa importância. Uma das vantagens é que a resina de PET antes da cristalização apresenta-se no estado amorfo com cerca de 1% (p/p) de umidade, portanto deve apresentar maior permissividade dielétrica, quando comparada com a mesma resina, porém cristalizada. Essa característica pode tornar possível alcançar resultados significativos sob campo de microondas. As características do processo de cristalização relacionado a embalagem é discutido em WHITEHEAD (1977).

A determinação de umidade em resinas poliméricas higroscópicas é uma prática que requer cuidados especiais, instrumentos precisos e com respostas rápidas,

devido ao fato das resinas após secas, tornarem-se dessecantes. Uma técnica que pode ser aplicada em sistemas contínuos de secagem a microondas é a determinação através do espectrofotômetro de infravermelho próximo por reflectância difusa. Menor absorbância permite a radiação incidente penetrar mesmo em amostras opacas sem preparação prévia. Trata-se de um método rápido que pode ser vantajoso no caso específico da resina de PET durante o processo de secagem devido tornar-se higroscópica logo após a secagem. WILLIAMS & NORRIS (1990), apresentam diversas utilizações da técnica de infravermelho próximo, mostrando comparações com métodos convencionais.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACIERNO, D. ; DI MAIO, L. ; FRIGIONE, M.E. Selected issues in the microwave processing of polymers. In: CLARK, D.; SUTTON, W.H.; LEWIS, D.A. (Ed.) *Microwaves: theory and application in materials processing IV. CONGRESS ON MICROWAVE PROCESSING*, 1., Orlando, American Ceramic Society. 1997. p. 409-416.
2. AKZO PLASTICS. **Amite for bottles, why and how!**. Amhem, 1988. 44p. (Technical information)
3. ALAMI, R. The place of microwave and radiofrequency applications in industrial processes. In: : SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY, I.J. (Ed.) *Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. Proceedings*. Pittsburgh: 1988. v. 124. 311-316p.
4. ANJOS, C.A.R.; FARIA, J.A.F.; MARSAIOLI, JR., A. Prototype studies of a microwave rotary oven applied to the continuous drying of polyethylene terephthalate (PET) resin. In: *MICROWAVE POWER SYMPOSIUM*, 29., 1994; Chicago. **Proceedings**. Chicago: IMPI, 1994. p.214-217.
5. ANJOS, C. A.R.; FARIA, J.A.F.; MARSAIOLI JR, A. Continuous microwave drying of polyethylene terephthalate (PET). In: *INTERNATIONAL CONGRESS OF FOOD ENGINEERING*, 6. 1993, Tóquio. **Proceedings**. Tokio, Blackie Academic & Professional, 1993. p. 796-798.
6. ANJOS, C.A.R. Influência das condições de estocagem na difusão de acetaldeído em embalagens de polietileno tereftalato (PET) com revestimento de PVdC. Campinas, 1992. 96p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
7. ASHLEY, R.J. Permeability in plastics packaging. In: CUMYN, J. (Ed.) *Polymers permeability*. Barking: Elsevier Applied Science, 1986. chap. 7, p.269-308.
8. 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.

9. BRISTOL, J.H. **Plastics films**. 2.ed. London: ESSEX: George Godwin, 1983. 380p.
10. BROWN, R.P. Permeability. In: **Handbook of plastic test methods**. 2. ed. London: George Godwin, 1981. chap. 18, p.378-394.
11. BRUCE, R.W.; MCCURDY, M.W. Dielectric measurements of particulate organic polymers. In: : SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY,I.J. (Ed.) **Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124, p.167-172.
12. BRUCE, R.W. New frontiers in the use of microwave energy: power and methodology. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY,I.J. (Ed.) **Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124, p.3-15.
13. BUENO, O.R. O PET no Brasil. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE EMBALAGEM. **Anais**. 1989, São Paulo: ABRE.
14. BUFFLER, C.R. **Microwave cooking and processing: engineering fundamentals for the food scientist**. New York: AVI book/ Van Nostrand Reinhold, 1992. 169p.
15. CARTER, J.W.; BARRET, D.J. Comparative study for fixed bed adsorption of water vapor by activated alumina, silica gel and molecular sieve adsorbents. **Trans. Inst. Chem. Engns. USA**, n.51, p.75-81. 1973.
16. CLIFFORD, E.; GEORGE, G.R.; LIGHTSEV, R.; WEHR, A.G. Microwave Processing of polymers and biomass materials. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY,I.J. (Ed.) **Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124, p.189-194.
17. COFFMAN, P. **Polyester polymer**. São Paulo: ICI, 1988. 37p. Boletim Técnico.
18. CONAIR, INC. **Dehumidifying dryers and preheaters for plastic processors**. (Technical Report. Form nº 9300 CL 1/85). Franklin: 1985. 14p.
19. CONSTANT, T.; MOYNE, C.; PERRÉ, P. Drying with internal heat generation: theoretical aspects and application to microwave heating. **AIChE Journal**, v.42, n.2, p. 359-368. 1996.

20. DATAMARK. **Brasilpack'96. A indústria brasileira de embalagens.** São Paulo, 1996. 263p.
21. DECAREAU, R.V. **Microwaves in the food processing industry.** Academic Press, 1985. 234p.
22. DECAREAU, R.V.; PETERSON, R.A. **Microwave processing and engineering.** 1. ed. Chichester: Ellis Horwood, 1986. 224p.
23. DONG, M.; DIEDWARD, A. H. ; ZITOMER, F. Determination of residual acetaldehyde in Polyethylene terephthalate bottles, preforms and resins by automated headspace gas chromatography. **Journal of Chromatography Science**, v.18, n.5, p.242-246, 1980.
24. D'HEUR, J. Barrier improvement technologies for PET and PVC stretched bottles. In: INTERNATIONAL COEXTRUSION CONFERENCE. COEX EUROPE-86, Cologne. **Proceedings.** Business Research, 1986. p. 265-297.
25. EASTMAN CHEMICAL COMPANY. **Polyester plastics for packaging.** Kingsport, 1987. 18p. (Technical report. 70^A).
26. EDGAR, R.H. Advanced microwave technology. In: MAT. RES. SOC. SYMP. **Proceedings.** Pittsburgh: 1988. v.124. p.379-391.
27. FERREIRA, V.L.P. **Colorimetria em alimentos.** Campinas: ITAL, 1991. 43p.
28. FUKUDA, M.; KAWAI, H. FT.i.r. Study on the nature of water sorbed in polyethylene terephthalate film. **POLYMER**, v.31,n.2, p.275-302,1990.
29. GOOD YEAR. **Cleartuf. PET packaging resins.** Virginia, 1987. 16p. (Technical Report)
30. GRIFFIN, W.L.; HENDRIX, W.A. Microwave heating and drying in textile processing, present and future. **IEEE. Trans. on Industry Applications IA,** USA, v.22, n.1, p.115-120,1986.
31. HAGE JR., E. **Compósitos e blendas poliméricas.** Campinas: 1991. Instituto Latino Americano de Tecnologia e IBM Brasil . 203p.

32. HASAN, M. ; MUJUMDAR, A.S. Drying of polymers. In: MUJUMDAR, A.S. (Ed.) **Handbook of industrial drying**. New York: Marcel Dekker, 1987. chap.25, p.757-788.
33. HAWTHORNE, J.M. ; HEFFELFINGER, C.J. Plastics, resins, rubbers and fiber In: **Enciclopedia of polymer science and technology**. USA: Interscience, 1969. v.11, p.42-61.
34. ICI. **Polyethylene terephthalate**. Melinar™. Technical aspects of injection moulding. Middlesbrough, 1988. 36p. (Technical information).
35. IKARI, K. New EVOH resin development. In: COEX EUROPE 86 - INTERNATIONAL COEXTRUSION CONFERENCE, Cologne. **Proceedings**. Schotland Business Research, 1986. p. 21-69.
36. INTER-TECH LTD. **The injection moulding machine: extruder and screw design**. Atlanta: 1985. 17p. (Technical information).
37. INTER-TECH LTD. **PET melting point and glass transition temperature**. USA: 1987. p.5-7. (Technical information).
38. JONES, P.L. High frequency dielectric heating in paper making. **Drying Technology**, v.4,n.2, p.217-244, May,1986.
39. JACOB, J.; BOEY, F.Y.C.; CHIA, L.H.L. Microwave radiation in polymerization: Its effect on the molecular weight of PMMA, PMA, and PS. In: CLARK, D.; SUTTON, W.H.; LEWIS.D.A. (Ed.) **Microwaves: Theory and application in materials processing IV**. 1th CONGRESS ON MICROWAVE PROCESSING. American Ceramic Society. January, 1997. p. 409-416.
40. VOIGT Jr., F.W. **Applications and opportunities for PET containers**. Kingsport, 1987. 40p. (Eastman Technical report)
41. KAWATA MFG. Co., LTD. **Dry top: Continuous microwave dryer**. Osaka, 1987. 8p. (Technical Information).
42. KENNEDY, M.J. Commercialization of microwave processes. In: Theory and application in materials processing III. 97th ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY. **Proceedings**. USA: 1995. v. 59. p.7-16.

43. KLINGER, R.W.; DECKER, D. Microwave heating of soybeans on laboratory and pilot Scale. In: **INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD** 5., 1989, Cologne. **Abstracts of papers**. Cologne: p.259-269.
44. KRUPP FORMAPLAST MASCHINENBAU GmbH. **Características no processamento de Polietileno Tereftalato (PET)**. São Paulo, 1987. 68p. (Manual Técnico)
45. KUMAR, A. Microwave drying of wet polyester fibres. **Int. J. Electronics**. USA: v. 52, n.5, p.491-495. 1982.
46. KUMAR, A. Complex permittivity and microwave heating of pure water, tap water and salt solution. **Int. J. Electronics**. USA: v.47,n.6, p. 531-536. 1979.
47. LABUZA, T.P. **Moisture sorption: practical aspects of isotherm measurement and use**. , St. Paul : American Association of Cereal Chemists, 1984, 150 p.
48. LUISI, L.L. PET Chega às bebidas carbonatadas. **Plástico Moderno**, São Paulo, n.11, p.22-31, 1985.
49. MA, C.Y.; HARWALKAR, V.R.; MAURICE. T.J. Instrumentation and techniques of thermal analysis in food research. In: HARWALKAR, V.R. ; MA, C.Y., **Thermal analysis of food**. London: Elsevier, 1990. chap.1, p.1-15.
50. MANO. E.B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgar Blucher, 1991. 197p.
51. MARSAIOLI JR., A. Desenvolvimento da tecnologia de aplicação de microondas em secador cilíndrico rotativo. Campinas, 1991. 197p. Tese (Doutor em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
52. _____. Microondes énergie système. **Industries Alimentaires et Agricoles**. n.10. p.794-797, Oct., 1992.
53. MIKI, Y. PET bottle prime contender in Japan's beer. Packaging war. **Brewers Digest**. USA, v.4, p. 15-17. 1985.
54. MORRISON, R.T.; BOYD, R.N. **Química Orgânica**. Trad. São Paulo: Ed. Cardoso, 1961. 1061p.

55. MUDGETT, R.E. Microwave properties and heating characteristics of foods. **Food Technology**, v. 40, n. 6, p.84-93, June, 1986.
56. NASSU, R.T. Estudo do comportamento técnico de óleos e gorduras por calorimetria de varredura diferencial (DSC). Campinas, 1994. 93p. Tese (Mestre em Tecnologia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas.
57. NELSON, S.O. Estimating the permittivity of solids from measurements on granular of pulverized material. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY, I.J. (Ed.) Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. **Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124, p.149-154.
58. LARA, A. B. W. H.; NAZARIO, G.; ALMEIDA, M.E.W.; PREGNOLATTO, W. (Coord.) Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz. 2.ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1976. V1: Métodos físicos e químicos para análise de alimentos.
59. OHLSSON, T. Temperature distribution in microwave heating-influence of oven and related factors. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON ENGINEERING AND FOOD, 5., 1989, Cologne. **Abstracts of Papers**. Cologne, 1989. p.231-241.
60. OWUSU-ANSAH, Y.J. Advances in microwave drying of foods and food ingredients. **Canadian Institute of Food Science and Technology Journal**, v. 24, n. 3/4, p. 102-107, July, 1991.
61. PEARCE, J.A.; YANG, S.I. ; SCHIMIDT, P.S. A research program for dielectric heating and drying of industrial materials. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY, I.J. (Ed.) Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. **Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124. p.329-334.
62. POMMERET, H.; LEBLOND, D. **A garrafa de PET**. Características técnicas de fabricação e aplicação à pasteurização.: São Paulo: SIDEL, 1984. 12p. Folheto Técnico.
63. RHODIA-STER S.A. **Determinação de acetaldeído residual na resina PET**. Método de análise PD-12022, série 3. Poços de Caldas, 1993. 9p.

64. RHODIA-STER S.A. **Determinação de umidade em resina de polietileno tereftalato (PET): Método de análise.** Procedimento de qualidade n. 013. Poços de Caldas, 1993. 6p.
65. RHODIA-STER S.A. **Determinação da cor Lab em resina de polietileno tereftalato (PET): Método de análise** PD-12004, série 3. Poços de Caldas, 1993. 3p.
66. RHODIA-STER S.A. **Determinação da viscosidade intrínseca em resina de polietileno tereftalato (PET).** Método de análise PD-12017. Poços de Caldas, 1997. 12p.
67. RICE, J. PET Jar Cans & Bottles. **Food Processing**, v.47, n.5, p.186-190. 1986.
68. ROBINSON, K., MATHEWS, V. Melinar PET barrier performance and PVdC coating technology. In: ANUAL INTERNATIONAL CONFERENCE ON ORIENTED PLASTIC CONTAINERS, 7., 1983, England. **Proceedings.** London. 1983. 36p.
69. SACHAROW, S.; SCHIFFMANN, R.F. **Microwave packaging.** Wiltshire: Pira International. 1992. 155p.
70. SANIO, M.R.; SCHMIDT, P.S. Economic assessment of microwave and radio-frequency materials processing. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY, I.J. (Ed.) Microwave processing of materials. MAT. RES. SOC. SYMP. **Proceedings.** Pittsburgh: 1988. v. 124. p. 337-346.
71. SENISE, J.T. A utilização de rádio-frequência e microondas na eletrônica industrial. **Revista Brasileira de Engenharia Química.** São Paulo, v.8, n.1, p. 51-61, jul/set, 1985.
72. SHAH, R.M.; ARORA, P.K. Drying characteristics of polyester chips, product quality and state of the art drying system. In: INTERNATIONAL DRYING SYMPOSIUM, 1996, Kraków. **Proceedings.** Kraków, 1996. v. B, p.1351-1360.
73. SCHIFFMANN, R.F. Commercializing microwave systems: paths to success or failure. In: Theory and application in materials processing III. **Proceedings.** ANNUAL MEETING OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 97., USA: 1995. v. 59. p. 7-16.

74. SCHIFFMANN, R.F. Microwave and dielectric drying. In: MUJUNDAR, A.S. **Handbook of Industrial Drying**. New York: Marcel Dekker, 1987. chap. 10, p. 327-356.
75. SMITH, R.D. Present and future uses of microwave power. In: MAT.RES. SOC. SYMP. **Proceedings**. v. 189. 1991. p.383-390.
76. SUBBARAO, E.C.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAM,M.F.; RAGHAVAN,V.; SINGHAL, L.K. **Experiências de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgar Blucher, 1973. 236p.
77. TECNON LTD. **Polyester annual world survey**. U.K., 1993. 8 p.
78. THORSRUD, A.K. Dielectric heating sensitizers for processing of polymers. In: SUTTON, W.H.; BROOKS, M.H.; CHABINSKY,I.J. (Ed.) **Microwave processing of materials**. MAT. RES. SOC. SYMP. **Proceedings**. Pittsburgh: 1988. v. 124. p.195-200.
79. THORSRUD, A.K. **Sensitizing polymers of dielectric heating**. Ohio: STRUKTOL COMPANY, 1995. (Technical Information).
80. THUÉRY, J. **Microwaves: industrial scientific and medical applications**. London: Artech House. 1992. chap.1, p.159-185.
81. TREYBAL, R.E. **Mass - transfer operations**. 30.ed. Singapore: Mc Graw Hill International, 1981.
82. VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgar Blucher, 1970. 427p.
83. VON HIPPEL, A. R. **Dielectrics and waves**. 2.ed. Massachusetts: MIT Press, 1995. 284p.
84. WEYNE, G.R.S. **Curso intensivo de ciência dos polímeros**. São Paulo: Associação Brasileira de Embalagem, 1989. 153p.
85. WHITE, J.R. Sealing of plastics. In: OKRESS, E.C., Ed. **Microwave power engineering**. London: Academic Press, 1968. v.2, p. 115-125.
86. WHITEHEAD, B.D. The crystallization and drying of polyethylene terephthalate (PET). **Ind. Eng. Chem., Process. Des. Dev.**, v.16, n.3, p. 341-346. 1977.

87. WILLARD, H.H.; MERRITT JR, L.; DEAN, J.A. **Instrumental methods of analysis.**
50^{ed}. D. Van. Nostrand, USA: 1974, p.496-521.
88. WILLIAMS, P. ; NORRIS, K. **Near-infrared technology in the agricultural and
food industries.** USA, AACC, 1990. chap.2, p.17-33