



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA DOSE DE RADIOESTERILIZAÇÃO
SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO) - PET RECICLADO**

ANA BEATRIZ GODOY ISOLDI

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de Tecnologia
Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva**

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA DOSE DE
RADIOESTERILIZAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO
POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET RECICLADO**

ANA BEATRIZ GODOY ISOLDI



Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo
2003

ipen

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO EFEITO DA DOSE DE RADIOESTERILIZAÇÃO
SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE
ETILENO) - PET RECICLADO

ANA BEATRIZ GODOY ISOLDI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -Aplicações.

Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo
2003

Dedico este trabalho:

- À minha família que sempre me ajudou em todos os momentos da minha vida e que me incentivou a começar;
- As pessoas mais importantes para mim: Carlos, Celina, Beto e Aninha que me estimularam para terminar;
- E ao Rodrigo Aparecido Pizani pela paciência e ajuda neste período.

Agradecimentos

Ao estimado amigo e professor Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva pela convivência e oportunidade de fazer esse trabalho tão interessante;

Ao CNPQ pela bolsa de mestrado;

Ao Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares CTR-IPEN-CNEN/SP pela irradiação dos corpos-de-prova;

À amiga e professora Dra. Leila Figueiredo Miranda por ser a responsável por eu começar este mestrado;

Ao querido amigo e colega Waldir Pedro Ferro por me ajudar sempre que precisei;

À melhor amiga Lysângela Domingues pela compreensão e carinho;

Ao amigo Luiz Carlos Ganini, da Empresa Recipet Revalorização de Produtos Ltda. pelo fornecimento de matéria-prima para o desenvolvimento do trabalho;

Ao amigo Salmo Cordeiro do Rosário, da Empresa Plásticos Muller S/A Ind. e Com. pela injeção dos corpos-de-prova e pelo apoio;

Ao pessoal do Laboratório da Empresa Plástico Muller S/A Ind. e Com. por me auxiliarem na realização dos testes.

ESTUDO DO EFEITO DA DOSE DE RADIOESTERILIZAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET RECICLADO

Ana Beatriz Godoy Isoldi

RESUMO

As embalagens estão em constante evolução, em crescimento contínuo, em função, principalmente, do processo de globalização, da abertura do mercado após a estabilização da moeda, de inovações tecnológicas, mudanças de hábitos e costumes da população e questões ambientais. Com o passar dos anos, junto a necessidade de diminuição de custos tornou imprescindível o estudo aprofundado dos materiais poliméricos, seus copolímeros, suas possíveis blendas e suas reciclagens, visando sempre um melhor acondicionamento do produto, aumentando a sua vida-de-prateleira. O processo de esterilização de alimentos e modificação de polímeros via radiação ionizante, são alvos de crescentes estudos das atuais indústrias ligadas ao setor alimentício e de embalagem. Este trabalho tem como objetivo caracterizar quatro tipos diferentes de amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado e estudar a aplicação da radiação ionizante (feixe de elétrons) na esterilização do polímero, avaliando os possíveis efeitos causados pela radiação em suas propriedades.

STUDY ON RADIO STERILIZATION EFFECTS ON RECYCLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)'S – PET PROPERTIES

Ana Beatriz Godoy Isoldi

ABSTRAT

The packing are in constant development, in function, especially, the process of globalization. The opening of the brazilian market after currency stabilization, caused technological innovations, change of habits and costums of the population and enviromental matters. Year after year, because of cost reductions, it became more extreme the hard study of the polymeric materials and their copolymers, their possible blends and their recycling, always seeking a better wrapping of the products, especially when it concerns to the food, increasing its shelf life. The process of sterilization of foods and modification of polymers through radiation are targets of growing interest by of the current industries linked to the nutrition and packing sectors. The objective of this paper is to characterize four different kinds of samples of recycled poly(ethylene terephthalate) and to discuss the application of the radiation (eletron beam) in the sterilization of polymer, evaluating the possible effects on their properties.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO.....	9
2 OBJETIVO.....	12
3 REVISÃO DA LITERATURA	13
3.1 Radiação	13
3.2 Radiação ionizante e não ionizante	13
3.3 Processamento por radiação	14
3.4 Aceleradores de elétrons	15
3.4.1 Vantagens e desvantagens dos aceleradores de elétrons	16
3.4.2 Principais aplicações dos aceleradores de elétrons	17
3.5 Fontes de Cobalto - 60	17
3.5.1 Vantagens e desvantagens da fonte de Cobalto - 60	18
3.5.2 Principais aplicações das fontes de Cobalto - 60	19
3.6 Irradiação de Polímeros	21
3.7 Polímeros	22
3.7.1 Estrutura Molecular	22
3.7.2 Massa Molar	23
3.7.3 Cristalinidade	24
3.7.4 Transições físicas	25
3.7.5 Densidade	26
3.8 Poli(tereftalato de etileno) – PET	27
3.8.1 Introdução	27
3.8.2 Histórico	27
3.8.3 Processo de obtenção	28
3.8.4 Processamento do PET	31
3.8.4.1 Secagem	31
3.8.4.2 Desumidificação	32
3.8.5 Principais processos de moldagem do PET	32
3.8.5.1 Moldagem por injeção	32

3.8.5.2	Moldagem por injeção e sopro	32
3.8.5.3	Moldagem por extrusão	34
3.8.5.4	Moldagem por extrusão e sopro	35
3.8.5.5	Fabricação de fibras	35
3.8.6	Principais características e propriedades do PET	35
3.8.6.1	Massa molar	36
3.8.6.2	Cristalinidade	36
3.8.6.3	Morfologia versus propriedades e características	38
3.8.6.4	Propriedades mecânicas	39
3.8.6.5	Propriedades de barreiras	39
3.8.6.6	Leveza	39
3.8.6.7	Transparência e brilho	40
3.8.6.8	Resistência química	40
3.8.6.9	Higroscopicidade	40
3.8.7	Processo de degradação	41
3.8.7.1	Hidrólise	41
3.8.7.2	Degradação térmica	41
3.8.8	Principais vantagens do PET	42
3.8.9	Aplicações	43
3.9	Reciclagem do plástico	43
3.9.1	Considerações gerais	43
3.9.2	Projeto de reciclagem	44
3.9.2.1	Viabilidade executiva	44
3.9.2.2	Viabilidade econômica	44
3.9.2.3	Viabilidade ecológica	45
3.9.2.4	Viabilidade social	45
3.9.3	Processos de reciclagem de plásticos	45
3.9.3.1	Reciclagem primária	45
3.9.3.2	Reciclagem secundária	46
3.9.3.3	Reciclagem terciária	46
3.9.3.4	Reciclagem quaternária	46
3.10	Reciclagem do poli(terefalato de etileno) – PET	47
3.10.1	Considerações gerais	47

3.10.2 Processo de reciclagem do PET	48
3.10.3 Principais aplicações do PET reciclado	51
4 MATERIAIS E MÉTODOS	53
4.1 Preparação das amostras	53
4.2 Determinação da resistência à tração	54
4.3 Alongamento	55
4.4 Resistência à flexão	55
4.5 Determinação da resistência ao impacto Izod com entalhe	56
4.6 Dureza Shore D	57
4.7 Umidade	57
4.8 Determinação da temperatura de fusão	58
4.9 Determinação da densidade	58
4.10 Determinação da temperatura de amolecimento Vicat	60
4.11 Determinação da temperatura de deflexão térmica – HDT	60
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
6 CONCLUSÃO	67
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	68
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

No início da era nuclear, houve um incentivo muito grande para desenvolvimento de aplicações dos materiais radioativos. O objetivo era encontrar usos benéficos que proporcionassem retorno econômico, conhecimento científico avançado e, principalmente, melhorasse a qualidade de vida da sociedade. Atualmente, a energia nuclear se tornou uma forte *concorrente* dos demais recursos energéticos; e os materiais radioativos, por ela produzidos, são muito utilizados na medicina, indústria, agricultura, meio ambiente, indústria, entre outros.

O rejeito radioativo contaminado com radionuclídeos naturais ou artificiais, resultante das atividades nucleares, é erroneamente considerado fator limitante para o uso da energia nuclear, principalmente no que se refere à indústria brasileira. Hoje as tecnologias empregadas para o destino dos rejeitos radioativos já são suficientemente maduras para que se possa dar garantia de que os rejeitos ficarão isolados de forma segura, pelo tempo necessário para que decaiam e desapareçam os riscos a eles associados^[1]

Nos últimos anos as aplicações da radiação na indústria têm crescido bastante. A irradiação de polímeros e a esterilização de alimentos são alvos de crescentes estudos das atuais indústrias ligadas ao setor alimentício e de embalagem.

A exigência de maiores lucros e eficiência nas relações comerciais fez com que a conservação dos produtos se torne fator decisivo para empresas, tornando o projeto de embalagens cada vez mais científico.

O PET possui baixa permeabilidade a gases (CO₂ e O₂) e elevada relação resistência/densidade, fatores decisivos para sua aplicação no setor de embalagens. Também é extensivamente usado como fibras, filmes para embalagens, em garrafas para bebidas e reforço (fibras) em materiais de construção civil, pois em decorrência à sua alta temperatura de fusão (aproximadamente 250°C) e ao valor de sua transição vítrea (aproximadamente

70°C), este material conserva suas boas propriedades mecânicas em temperaturas superiores a 175°C^[2].

O elevado crescimento observado nos últimos dois anos mostra que a demanda de PET dobrou e em decorrência ao seu novo emprego no setor de águas minerais e cervejas, o seu consumo tende a aumentar 11% ao ano até o ano dois mil e cinco, conforme pesquisa fornecida pela empresa de consultoria *Arthur Andersen*^[3]. Os investimentos declarados para este segmento também são bastante significativos R\$ 260 milhões.

Conforme estudo realizado por Saehtig(1996)^[4], verifica-se que 86% do lixo brasileiro é depositado a céu aberto, que é uma das piores formas de acondicionamento para o meio ambiente. Desta quantidade, 47% em volume são plásticos, dos quais 14% são plásticos rígidos tais como PET e HDPE, que representam, juntos, a maior parte deste percentual. Estas porcentagens em si são preocupantes devido a uma baixíssima biodegradabilidade apresentada pelos plásticos em geral^[4]. Isto explica o fato do PET ter sido escolhido como material para o estudo, já que a reciclagem pode solucionar em parte, os problemas ambientais causados pela sua pouca degradação em locais de depósito de lixo.

A reciclagem do PET e de outros materiais pode ser feita por meio de reciclagem mecânica ou química. A reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil por ser um processo menos custoso e por agregar maior valor ao produto.

Neste processo o PET é reprocessado mecanicamente em equipamentos (moinho, extrusora, entre outros) que recuperam o poliéster para fabricação de fibras, lâminas ou embalagens. A reciclagem mecânica também é viável pela injeção direta do PET reciclado. Na reciclagem mecânica, as propriedades mecânicas do polímero decaem, obtendo características aceitáveis para aplicações onde a viscosidade intrínseca requerida é baixa.

Segundo a literatura^[5], em relação à influência do número de reciclagens em propriedades do PET pós consumo, observou-se que houve da primeira até a quinta reciclagem, mudanças estruturais nas macromoléculas (quebra de cadeias). Esta degradação e o aumento da cristalinidade (11% na garrafa moída para 25% na quinta reciclagem) constatada, explicaram o aumento do módulo de Young e da perda de ductilidade.

Em outro trabalho^[2], também foi confirmado a viabilidade da reciclagem por injeção direta do PET reciclado, onde os autores observaram que da primeira

até a quinta reciclagem ocorreu um aumento da cristalinidade de 60%, e conseqüentemente uma certa fragilidade do material, principalmente da segunda reciclagem em diante.

Fica claro que o uso do PET reciclado para aplicações mais nobres, tais como a confecção de garrafas ou chapas para termoformagem, requer que o PET reciclado tenha um baixo índice de degradação e um alto grau de pureza.

Em resumo, quanto maior a viscosidade intrínseca maior será o tamanho das cadeias moleculares e maior será a chance de poder trabalhar mecanicamente o polímero durante a fase de injeção e sopro das embalagens. Isso poderá proporcionar alongamento longitudinal e sopro radial, conferindo elevada resistência e uma embalagem de baixo peso.

Uma alternativa conhecida para melhorar a qualidade do PET reciclado é aumentar sua massa molar por meio do processo de pós-condensação no estado sólido, processo tradicionalmente usado na obtenção de PET virgem grau garrafa.

Apesar deste processo ser muito usado, ele possui a desvantagem de requerer tempos de residência elevados.

Esta perda de propriedade por meio da reciclagem mecânica pode ser recuperada pela reticulação promovida pela radiação ionizante.

O processo de reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, e o polímero torna-se quebradiço com o aumento da dose de radiação a que é submetido. Outras alterações de propriedades incluem o aumento de viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes, e aumento do ponto de fusão e conseqüentemente maior estabilidade térmica e dimensional^[2,6,7].

O estudo do uso da radiação ionizante, bem como o seu efeito nas propriedades do material, seria uma forma de contribuir para o desenvolvimento de processos que poderiam possibilitar melhor qualidade do plástico reciclado, permitindo sua absorção em maior escala pelo mercado.

2 OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo caracterizar quatro tipos diferentes de amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado e abordar a aplicação da radiação ionizante (feixe de elétrons) na dose de radioesterilização do polímero PET proveniente de garrafas pós-consumo.

As garrafas de PET pós-consumo são recicladas no Brasil principalmente pelo processo de reciclagem mecânica onde se observa uma queda significativa de suas propriedades mecânicas (diminuição da viscosidade intrínseca) e de barreira para a reutilização do mesmo polímero para garrafas PET para o segmento alimentício. Atualmente existem alguns processos adicionais entre eles: cristalização e pós-condensação que recuperam a viscosidade intrínseca do material e conseqüentemente as propriedades mecânicas requeridas para o grau garrafa. O processo de irradiação ionizante pode ser uma alternativa bastante viável para concorrer com ambos processos na melhoria das propriedades do polímero final.

Porém o foco deste estudo não é a comprovação da esterilização do produto embalado pelo PET, já que este já é um método consagrado, mas sim avaliar as mudanças ocorridas no mesmo quando submetido à radiação ionizante na dose de radioesterilização, e os possíveis efeitos nas suas propriedades.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Radiação

Em física, o termo radiação refere-se usualmente a partículas e campos que se propagam (transferindo energia) no espaço, preenchido ou não por matéria.

A radiação pode ser de natureza particulada, de partículas, ou ondulatória, de ondas^[8].

A radiação de natureza particulada é caracterizada por sua carga, massa e velocidade: pode ser carregada ou neutra, leve ou pesada, lenta ou rápida. Os prótons, nêutrons e elétrons ejetados de átomos ou núcleos atômicos são exemplos de radiação particulada.

A radiação eletromagnética é constituída por campos elétricos e magnéticos variando no espaço e no tempo. É caracterizada pela amplitude (tamanho) e pela frequência (ou, alternativamente, pelo comprimento de onda) da oscilação.

A velocidade de propagação da radiação eletromagnética num dado meio é sempre constante, atingindo seu valor máximo no vácuo (cerca de 300.000 km/s). Apesar de não possuir carga ou massa, carrega energia e momento. A radiação eletromagnética é absorvida e emitida pela matéria em quanta de energia. As ondas de rádio, a luz visível e os raios-X são exemplos de radiação eletromagnética^[9].

3.2 Radiação ionizante e não ionizante

As radiações (partículas ou ondas) podem ser ionizantes ou não ionizantes. A ionização acontece quando a energia da radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos. A radiação é dita não ionizante quando sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos

átomos. Neste caso, pode acontecer a excitação do átomo, onde elétrons são levados a camadas mais externas do átomo, sem serem ejetados.

Para a excitação de um átomo, a energia fornecida pela radiação deve ser igual à diferença de energia entre os níveis de energia de origem e de destino do elétron. Este fato ocorre porque os elétrons se encontram em níveis de energia bem definidos nas camadas eletrônicas dos átomos^[9].

A unidade padrão do Sistema Internacional (SI) para energia é o joule, mas, por ser uma unidade macroscópica, não é adequada para uso em fenômenos atômicos. No domínio atômico é utilizado o elétron-volt (eV), definido como a energia que um elétron adquire ao atravessar uma diferença de potencial de 1 volt, numericamente: $1\text{eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ^[10].

3.3 Processamento por radiação

Durante os últimos 30 anos, pesquisas aplicadas no campo da química da radiação, foram desenvolvidas em vários países, incluindo Estados Unidos, Inglaterra, União Soviética, Alemanha, França e Japão. Essas atividades de pesquisa e desenvolvimento resultaram em várias aplicações industriais de processos de irradiação nos campos de esterilização de produtos médicos, polimerização, modificação de polímeros e irradiação de alimentos.

A capacidade da radiação provocar reações químicas despertou um enorme interesse comercial e, hoje, a utilização de fontes intensas de radiação se apresenta como uma tecnologia de vanguarda, que abre campo para o estabelecimento de novos processos e para a fabricação de novos produtos. O comércio mundial de produtos irradiados está estimado em mais de dois bilhões de dólares por ano, e continua crescendo a uma taxa anual de 15 a 20%.

Materiais, em qualquer estado físico, podem ser expostos à radiação e sofrer transformações que permitam modificar e melhorar algumas de suas propriedades físico-químicas. Esta técnica, conhecida como processamento por radiação, é muito usada na indústria moderna para acelerar a produção e reduzir os seus custos^[8]. As principais vantagens da utilização da radiação em processos industriais são:

a) a velocidade de reação que independe da temperatura ambiente;

- b) possibilidade de formação de espécies reativas de um modo homogêneo em substâncias sólidas, líquidas e gasosas;
- c) a velocidade de reação, bem como a qualidade final do produto, que podem ser facilmente controladas. Variando-se a taxa de dose pode-se controlar a velocidade da reação radioinduzida. No caso de feixe de elétrons, a taxa de dose e a faixa de penetração são bem controladas pela variação da corrente do feixe e da energia (voltagem);
- d) a reação química induzida pela radiação pode ocorrer em alguns casos sem a adição de catalisadores, gerando, portanto, um produto puro^[8,9,10].

As transformações físicas e químicas provocadas pela radiação, quando interage com um material, podem ser relacionadas com os efeitos produzidos no mesmo.

Em processos industriais nos quais objetiva-se a indução de propriedades específicas no material irradiado, requer-se um processo uniforme e preciso, e torna-se necessário conhecer a dose absorvida. Para tal são utilizadas técnicas de medida de dose (dosimetria) que permitem também controlar a qualidade do processo e determinar a dose absorvida pelo material irradiado, durante a exposição às radiações ionizantes^[11].

3.4 Aceleradores de elétrons

Um feixe de elétrons de alta energia produzido no acelerador é capaz de promover transformações químicas no produto irradiado. Todavia, o poder de penetração dos elétrons provenientes destes aceleradores é relativamente baixo, quando sua energia é da ordem de 1,5 MeV, o que limita seu uso na irradiação de materiais espessos (na ordem de espessura de 4,5 mm; e para irradiação em ambas as faces, o material pode ter espessura de cerca de 10 mm, com densidade de 1g/cm³).

Um acelerador de partículas é um aparelho que produz feixes de elétrons ou algumas partículas, como antiprótons, pósitrons ou mésons, com velocidades altas, geralmente superiores a 1/1000 da velocidade da luz. Para que sejam atingidas essas velocidades, que em alguns casos chegam quase na velocidade da luz, as partículas sofrem a ação de forças eletromagnéticas, com arranjos que diferem bastante entre os diversos tipos de aceleradores^[11].

Resumidamente um acelerador é constituído por uma câmara de radiação blindada com concreto, alimentada por uma fonte em um sistema de tensão alternada, que é levada e retificada pelo emissor de elétrons, e por um sistema de bloqueios (sistema de segurança) do processo, em caso de emergência (inclusive as portas)^[11].

Os aceleradores industriais de elétrons são classificados de acordo com a energia de feixe produzido. Têm-se então aceleradores de baixa, média e alta energia. Em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo (a parede externa da janela do feixe). Assim os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 a 40 μ m. Esse metal apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir a focalização e a aceleração do feixe em direção à janela^[11].

Os principais tipos de aceleradores de elétrons utilizados nas indústrias são o de cortina e o de varredura^[12].

Todos esses aceleradores são blindados e por esta razão podem ser acoplados a uma linha de produção. Para energias de até 300keV os elétrons emitidos por um filamento longo, podem ser acelerados e mantidos confinados em uma região definida do espaço, de tal forma que se obtém uma cortina^[12].

Em um outro tipo de acelerador, os elétrons produzidos em uma fonte pontual, são focalizados e acelerados com um gradiente de potencial no centro de um tubo formando assim um feixe cilíndrico de elétrons. Esse feixe pode ser movimentado por um campo magnético, produzido por uma bobina que envolve o tubo acelerador. Pode-se então obter uma varredura sobre a superfície de irradiação^[12].

3.4.1 Vantagens e desvantagens dos aceleradores de elétrons

As principais vantagens dos aceleradores elétrons são:

- altas taxas de dose;

- tempo de irradiação curto;
- intensidade de radiação alta;
- condução do material a ser exposto mais facilitada;
- maior rendimento da energia;
- licenciamento similar aos raios-X;
- sistema liga-desliga/cessa emissão;

As principais desvantagens de aceleradores de elétrons:

- necessita operadores especializados;
- custo do equipamento;
- manutenção;
- baixo poder de penetração (irradiação de material com baixa espessura)^[8,9,12].

3.4.2 Principais aplicações dos aceleradores de elétrons

Entre as aplicações dos aceleradores de elétrons destacam-se:

- reticulação nos isolantes de fios e cabos elétricos;
- vulcanização de borrachas e látex;
- reticulação em tubos termo-retrátil e materiais poliméricos;
- esterilização e desinfestação de produtos médicos e gêneros alimentícios;
- tratamento de águas e esgoto (efluentes industriais, domésticos e lodos);
- cura de tintas e vernizes;
- esterilização de tecidos;
- tratamento de gases industriais;
- mudança da coloração de gemas (pedras preciosas) – energia acima de 12 MeV;
- irradiação de flores;
- irradiação de alimentos (com limitações de espessura), entre outros^[8,9,10,12].

3.5 Fontes de Cobalto-60

As fontes de cobalto-60 são utilizadas industrialmente quando materiais “volumosos” necessitam ser uniformemente irradiados, com base na emissão de raios gama (de ^{60}Co ou de ^{137}Cs , e que são produzidos em reatores nucleares) a partir de elementos que são denominados fontes radioisotópicas. Os quatro principais tipos de fontes são: piscina, caverna, panorâmica e Gammacell^[8].

O ^{60}Co utilizado nas fontes de radiação decai para ^{60}Ni por emissão beta (elétron) e por meio de dois raios gama. A meia-vida do ^{60}Co é de 5,271 anos.

Estes dois raios gama com energia de 1,1732 MeV e 1,3325 MeV são as emissões de interesse. Esses raios gama são ondas eletromagnéticas. Raios gama e raios X são semelhantes com a diferença de sua origem: os raios gama são produzidos por núcleos excitados na tentativa de alcançar um estado fundamental; os raios-X são provenientes de elétrons orbitais, eles movem de um alto nível para um menor nível de energia. Estes raios gama interagem com a matéria principalmente por 3 efeitos:

- efeito fotoelétrico: (baixa energia: $E < 200 \text{ keV}$);
- efeito Compton: (energias intermediárias: $200 \text{ keV} < E < 1,5 \text{ MeV}$);
- produção de pares: (alta energia: $E > 1,5 \text{ MeV}$)^[9].

3.5.1 Vantagens e desvantagens da fonte de Cobalto-60

A grande vantagem da fonte tipo Panorâmica diante do tipo Gammacell é que nesta existem possibilidade de irradiar maior número de amostras sem formato definido^[12].

As vantagens da radiação gama são:

- as propriedades físicas da radiação e seu alto poder de penetração permitem que os seus produtos sejam processados à temperatura ambiente e diretamente na embalagem final destinada ao consumidor;
- radiação gama é capaz de ionizar os materiais que atravessa;
- o processamento por meio da radiação gama não deixa resíduos e não provoca elevação de temperatura;
- simplicidade do processo;
- não induz radioatividade no produto irradiado, podendo manuseá-lo após o processo^[8,9,12].

As principais desvantagens da radiação gama são:

- baixa taxa de dose;
- tempo de irradiação elevado, conforme a dose aplicada;
- deve ser operado continuamente para evitar desperdício de energia^[8,9,12].

3.5.2 Principais aplicações das fontes de Cobalto-60

O uso de radiações ionizantes, notadamente a radiação de ^{60}Co , deu origem a uma grande faixa de aplicações industriais. Na medicina existem diversas áreas de atuação.

A principal aplicação das fontes Gammacell e panorâmica consiste na pesquisa dos efeitos produzidos pela radiação em sistemas biológicos e materiais^[12].

3.6 Irradiação de polímeros

Os polímeros são materiais orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam uma alta massa molar.

O estudo da influência da radiação sobre estes materiais é fundamental, pois muitos são aplicados onde à presença de radiação se faz necessária, como no processo de esterilização de material médico-cirúrgico, odontológico e hospitalar; na redução da contagem microbiana de matérias-primas e produtos acabados para as indústrias farmacêuticas e de cosméticos; na modificação de materiais poliméricos para melhorar determinadas propriedades; no tratamento de alimentos com radiação para redução de contagem microbiana e preservação. É importante citar que todas estas aplicações podem ser realizadas na embalagem do produto final. Estes métodos são reconhecidos, recomendados e aprovados pela legislação brasileira por meio da portaria DINAL nº 9 do Ministério da Saúde de 08/03/1985^[6,8,9].

A radiação ionizante é utilizada pelas indústrias para modificar polímeros pela reticulação e cisão da cadeia polimérica, da enxertia (para a produção de polímeros enxertados) e da cura de certos sistemas poliméricos.

A irradiação de polímeros como matéria-prima ou produtos acabados, a partir desses polímeros, pode melhorar muitas propriedades importantes, incluindo a propriedade de barreira a gases e líquidos específicos, sem a formação de resíduos.

As propriedades macroscópicas e a estrutura supramolecular dos materiais poliméricos podem ser drasticamente afetadas pela radiação ionizante ou de alta energia.

A dose de radiação necessária para provocar mudanças significativas nas propriedades químicas e físicas, tais como elétricas, mecânicas, e ópticas dos materiais poliméricos varia em decorrência da sua interação com a radiação ionizante, em razão especialmente da estrutura molecular, assim, a dose necessária para produzir os mesmos efeitos significativos em dois polímeros diferentes varia desde valores tão baixos como cerca de 4×10^2 Gy em até 10^7 Gy. Os efeitos causados pela radiação, por vezes em pequenas doses, afetam profundamente o material, pois, às vezes, uma única mudança em uma molécula já pode afetar as suas propriedades^[6,8,9].

Os maiores efeitos da interação da radiação ionizante são em decorrência da dissociação de ligações de valências primárias como C-C e C-H em radicais. Os principais efeitos são:

- **cisão da cadeia principal** ocorrendo como um rompimento aleatório (randômico) das ligações, o qual reduz a massa molar do polímero. A tendência à cisão está relacionada com a ausência de átomos de hidrogênio terciário, uma ligação mais fraca que a ligação C-C média ou com a presença de ligações não usuais fortes (como C-F) em algum outro local da molécula;
- **reticulação (crosslinking)** que resulta na formação de várias ligações cruzadas, tridimensionais, com o aumento da massa molar.

A cisão da cadeia polimérica é caracterizada pela quebra das ligações C – C da cadeia principal, a qual reduz a massa molar do polímero, promovendo a formação de gases e insaturações, com a perda das propriedades físicas e químicas do material.

O local onde ocorrerá a cisão será determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de rompimento das ligações dos grupos contidos no polímero.

A reticulação é um processo no qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente entre elas, podendo formar uma rede tridimensional insolúvel, resultando em um acréscimo na massa molar média do polímero.

O processo de reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, e o polímero torna-se quebradiço com o aumento da dose de radiação a que é submetido. Outras alterações de propriedades incluem o aumento de viscosidade, diminuição

da solubilidade em solventes, e aumento da temperatura de fusão e conseqüentemente maior estabilidade térmica e dimensional^[6,8,13].

Os dois processos são simultâneos e concorrentes, cuja predominância de um ou outro dependem principalmente da estrutura química do polímero, da morfologia, do grau de cristalinidade, do estado em que se encontra o polímero na irradiação, da atmosfera da irradiação e da dose de radiação com que foi tratado o material.

Uma vez modificado o polímero por radiação, seja por feixe de elétrons ou raios gama, faz-se necessário caracterizar o material, isto é, verificar as modificações produzidas pela reticulação ou degradação.

A fonte mais utilizada industrialmente é a fonte de Co – 60, que emite raios gama que transportam uma energia média de 1,25 MeV que interagem ao longo da cadeia polimérica provocando alterações na sua estrutura.

A radiação ionizante também pode ser utilizada como agente iniciador em polimerizações via radicais livres. Nesse processo os monômeros são irradiados e ocorrerá a formação dos radicais livres dando, então, início à reação de polimerização.

Os monômeros que polimerizam por reações de adição podem ser polimerizados pela radiação, o mesmo acontecendo com os oligômeros ou polímeros de cadeia pequena.

Em outros casos ocorre a modificação da superfície do polímero com a enxertia de monômeros que proporcionará propriedades especiais a este polímero.

Existem várias aplicações da radiopolimerização já implantadas comercialmente, entre as quais temos a cura de resinas para revestimento de madeira, aglomerados, metais, mármore e materiais compostos. Como a radiação possibilita a iniciação da reação de polimerização a temperaturas muito baixas, ela é muito utilizada na imobilização de substâncias termossensíveis como enzimas e drogas farmacêuticas em matrizes poliméricas.

A polimerização induzida pela radiação está crescendo rapidamente no campo de obtenção de biopolímeros. A ausência de catalisadores químicos durante a reação permite a formação de um produto com alto grau de pureza.

Os efeitos da radiação em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a quebra de duplas ligações existentes nos polímeros e a produção de novas ligações químicas^[6,8,9,12,13].

3.7 Polímeros

Plásticos são na maioria materiais artificiais, são polímeros orgânicos de alta massa molar, sintéticos ou derivados de compostos orgânicos naturais, que em um determinado estágio de sua fabricação adquirem características plásticas, podendo ser moldados em diversas formas, alguns termoplásticos repetidamente, normalmente pelo auxílio de calor e pressão e, muitas vezes com emprego de molde^[14,15].

As propriedades e, conseqüentemente, as aplicações dos plásticos dependem da natureza química e física do polímero e devem ser adequadas às necessidades do produto final desejado, havendo muitas vezes a necessidade de processos químicos ou físicos adicionais para alcançar as propriedades requeridas^[14].

Estas estão relacionadas com a natureza química do(s) monômero(s), pela estrutura e massa molar das cadeias poliméricas, pelo grau de cristalinidade e pelo nível de interação entre as cadeias de polímero.

Esses fatores, por sua vez, afetam a densidade e as temperaturas de transição física a que o polímero está sujeito^[14,15,16].

Serão abordados alguns conceitos básicos dos polímeros a fim de se obter um maior entendimento das suas diferentes características e propriedades.

3.7.1 Estrutura Molecular

Os polímeros apresentam moléculas longas, cuja estrutura é formada pela repetição de pequenas unidades, denominadas meros ou unidades monoméricas.

A macromolécula é formada pela repetição de várias dessas unidades básicas. O grau de polimerização fornece a extensão da cadeia, sendo este o número de quantas vezes a unidade monomérica se repete. Nos polímeros comerciais este número de repetições varia de 75 a 1000.

Os polímeros podem ser classificados em homopolímeros ou heteropolímeros, dependendo se são formados com um ou mais tipos de unidades monoméricas.

No caso dos heteropolímeros as unidades que os compõe são denominadas co-monômeros, nos quais a proporção entre os co-monômeros pode variar^[15].

Um polímero pode apresentar cadeias lineares ou ramificadas. A estrutura linear e as ramificações mais curtas favorecem o alinhamento e a aproximação entre as cadeias, o que aumenta o grau de cristalinidade de polímeros cristalinos, a densidade e a interação entre as cadeias do polímero^[14,16].

3.7.2 Massa molar

O grau de polimerização simplesmente expressa a média de número de unidades de monômeros e co-monômeros utilizados na formação da cadeia do polímero, portanto o comprimento das cadeias normalmente é expresso em termos do seu grau de polimerização ou de sua massa molar, que indica o tamanho médio da molécula^[14,15,16].

Na realidade, cada polímero é constituído por milhões de cadeias moleculares, com graus de polimerização e massas molares diversas, assim sendo, na prática o que interessa é a massa molar média do polímero^[15].

Além da configuração molecular e da massa molar, o terceiro parâmetro que determinará as propriedades dos polímeros, visto que há uma grande variação das massas molares das moléculas individuais, é a distribuição da massa molar^[2,6].

Quanto maior a largura de distribuição da massa molar, maior a quantidade de moléculas com massa molar inferior e superior a massa molar média^[14,15,16]. A massa molar determina em grande escala, a viscosidade do material fundido, as resistências mecânica e química, enquanto que a polidispersão das massas molares, determina em grande escala, a facilidade de processamento, o tempo de resfriamento e as propriedades mecânicas.

É importante ressaltar que a configuração molecular também é um fator importante já que é responsável pela determinação, também em grande escala da

temperatura de fusão, da rigidez, da cristalinidade e da temperatura de fusão vítrea^[14,15,16,17,18].

Na Tabela 1 apresenta-se a influência da massa molar média sobre as propriedades dos polímeros.

TABELA 1: Influência da massa molar média (MM) sobre as propriedades dos polímeros^[15].

MM	PROPRIEDADES
maior MM	maior a resistência ao “ <i>stress cracking</i> ”
maior MM	maior a resistência ao impacto
maior MM	maior resistência à abrasão
maior MM	maior a dificuldade de processabilidade
maior MM	maior a resistência do fundido
maior MM	maior a viscosidade do fundido
maior MM	maior a resistência à tração

3.7.3 Cristalinidade

Morfologicamente existem dois tipos de polímeros, os amorfos e os cristalinos. Os polímeros amorfos, por efeito da natureza química do monômero e/ou pela presença de substituições volumosas, não tendem a formar regiões cristalinas, a exemplo do poli(cloreto de vinila) - PVC e do poliestireno - PS.

Os polímeros amorfos não possuem ordem estrutural entre suas cadeias, sendo a distância entre moléculas e cadeias irregulares. Nos polímeros cristalinos as cadeias estão arranjadas de forma ordenada, estando suficientemente próximas permitindo que forças intermoleculares possam agir^[15,16].

Na prática não existe polímero cem por cento cristalino, são encontradas regiões amorfas e cristalinas na estrutura do polímero.

A proporção das regiões cristalinas sobre a massa total do polímero é definida como grau de cristalinidade. Este é favorecido pela menor velocidade de resfriamento e pela presença de impurezas como cargas e pigmentos.

O modelo de “*micela franjada*” fornece uma visualização extremamente simples do grau de cristalização em termos de frações amorfas e cristalinas de um polímero.

Quando um polímero cristalizável é resfriado a partir da forma fundida a cristalização se espalha a partir de núcleos individuais formando uma estrutura complexa em razão da alta massa molar dos polímeros^[19].

Ao longo do comprimento das cadeias, parte delas não consegue se alinhar para permitir a cristalização completa, formando milhares de ilhas de regiões cristalinas (cristalitos) rodeadas por regiões desordenadas e amorfas.

Os cristalitos são regiões ou volume de matéria em que as unidades estruturais, sejam átomos, íons, meros ou moléculas, são arranjadas em um sistema regular geométrico^[15,19].

Quando o polímero é resfriado lentamente, os cristalitos podem formar esferulitos que consistem de agregados de cristalitos esfericamente simétricos mais polímero na forma amorfa. Isto ocorre devido às irregularidades na estrutura molecular, que faz com que a cristalinidade cresça em mais de uma direção^[19].

O processo de orientação aumenta o grau de cristalinidade visto que alinha a molécula e seus cristalitos. Desta maneira fica claro que o tempo, temperatura e tensões, as quais a resina é submetida durante o processamento termo-mecânico determinam a quantidade e a forma com que estas regiões estão distribuídas no polímero sólido.

A massa molar alta, distribuição de massa molar estreita e linearidade da cadeia do polímero favorecem a alta cristalinidade. As ramificações reduzem a possibilidade de alinhamento entre cadeias, o que reduz a cristalinidade^[15].

Quanto maior a cristalinidade, maior a rigidez, maior a densidade, maior a resistência mecânica, menor a transparência e a resistência ao impacto.

A transparência do plástico sem cargas ou pigmentos é uma função do grau de cristalinidade; as regiões cristalinas refletem ou desviam os feixes de luz incidente, comprometendo a transmissão de luz especular dos plásticos^[15,16].

3.7.4 Transições físicas

Os polímeros não possuem mudanças de estado tão definidas. Os polímeros e as regiões amorfas são caracterizados pela temperatura de transição

vítrea (T_g), os polímeros e as regiões cristalinas também são caracterizados pela temperatura de fusão cristalina (T_m)^[14,15,16].

A maioria dos polímeros apresenta outras transições complexas associadas às regiões cristalinas e não cristalinas^[15].

A temperatura de fusão cristalina é teoricamente a temperatura mais alta na qual os cristais poliméricos podem existir, acima desta o polímero estará no estado fundido^[15,17,18].

A temperatura de transição vítrea normalmente é definida como a temperatura abaixo da qual o movimento dos segmentos das cadeias moleculares está paralisado, a forma amorfa se vitrifica, tornando-se um sólido quebradiço e frágil. Acima da T_g há energia suficiente para permitir ondulações e movimentos das cadeias^[14,15,18].

A T_g está diretamente ligada com a configuração molecular, sendo seus efeitos mais intensos nas regiões amorfas dos polímeros. Diversas propriedades, entre elas a densidade, resistência ao impacto, tem uma variação com a temperatura abruptamente alteradas nas proximidades da T_g ^[15,19].

Polímeros abaixo da T_g apresentam-se, em geral, duros, rígidos, dimensionalmente estáveis, e até quebradiços.

Ao contrário, acima desta são geralmente flexíveis e “moles”, isto porque as cadeias poderão se mover e deslizar-se uma sobre as outras quando se aplica uma força externa^[16]. Nos polímeros cristalinos lineares outra temperatura de transição é observada: a temperatura de amolecimento.

3.7.5 Densidade

A densidade é função da composição química, da massa molar das moléculas individuais e da forma como estão compactadas as moléculas (aproximação entre as cadeias).

A presença de oxigênio, cloro, flúor ou bromo aumentam a densidade do polímero^[15].

Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade e maior a resistência do material^[15].

3.8 Poli(tereftalato de etileno) - PET

3.8.1 Introdução

O PET é um plástico de engenharia e possui uma excelente combinação de propriedades como: rigidez, tenacidade, isolamento elétrica, alta resistência ao calor, estabilidade química e dimensional, o que permite a sua vasta aplicação. Também é extensivamente usado como fibras, filmes para embalagens, em garrafas para bebidas e reforço (fibras) em materiais de construção civil, pois em decorrência à sua temperatura de fusão alta (aproximadamente 250°C) e ao valor de sua transição vítrea (aproximadamente 70°C), este material conserva suas propriedades mecânicas boas em temperaturas superiores a 175°C .

O PET pertence a família dos poliésteres e estes são materiais produzidos pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bifenol (álcool diidroxilados) com eliminação de água. São polímeros de cadeia heterogênea aromática e que tem grupo éster constituinte (R- CO – O – R'). A seqüência alifática (aberta, não cíclica) e o oxigênio na cadeia principal são responsáveis pela flexibilidade a temperatura ambiente, porém o grupo benzênico fornece rigidez, além de razoável interação eletrônica entre os anéis benzênicos vizinhos^[19,20,21].

3.8.2 Histórico

O PET foi conhecido por muitos anos como simplesmente “poliéster” e somente na forma de fibra. A primeira síntese do PET se deu em 1941 por *J.T. Dickson* e *J.W. Whinfield*, em um pequeno laboratório inglês, porém a síntese do polímero com massa molar alta foi em 1942, com potencial reconhecido na época para aplicações como fibra. No decorrer da guerra foram feitos estudos secretos sobre este, no final algumas empresas já possuíam o direito de fabricação em todo o mundo^[19,22].

Nos anos 50, sua produção dedicou-se principalmente à indústria têxtil, puxada pela *Dupont*. Nos anos subseqüentes houve um grande desenvolvimento tecnológico na fabricação e aplicação do polímero, com um grau de sofisticação

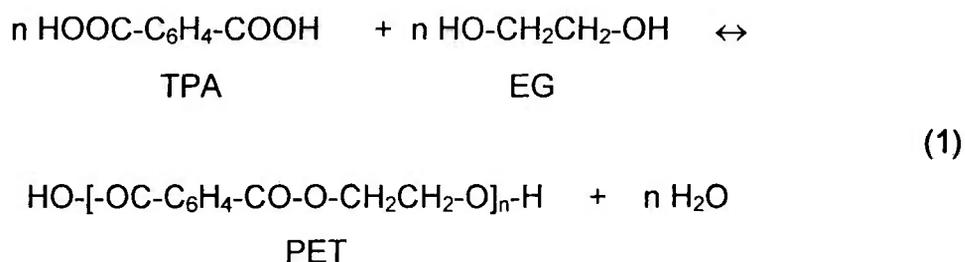
em um leque de filmes para os fins mais variados. Como material de embalagem, o filme de PET biorientado tornou-se disponível nos anos 60, com grande aceitação para acondicionamento de alimentos^[19]. Na mesma década, a *Goodyear* introduziu o novo termoplástico no auxílio da confecção de pneus.

Em 1973, o processo de injeção e sopro com biorientação desenvolvido pela DuPont introduziu o PET na aplicação como garrafa, o que revolucionou o mercado de embalagem, principalmente o de bebidas carbonatadas. O PET grau garrafa, entretanto, apenas se tornou disponível no Brasil, em 1989^[19,22].

O PET é um dos materiais de embalagem, assumindo forma de filmes, lâminas, revestimentos e garrafas, de maior sucesso nas últimas décadas e com uma das maiores taxas de crescimento na aplicação devido às suas características peculiares e versatilidade. Este crescimento também tem sido acompanhado no seu emprego em peças injetadas.

3.8.3 Processo de obtenção

O PET é, portanto, um poliéster saturado formado pela reação do ácido tereftálico (TPA) ou dimetil tereftalato (DMT) e do etileno glicol (EG), como mostra a reação 1^[19]. Esta reação é reversível.



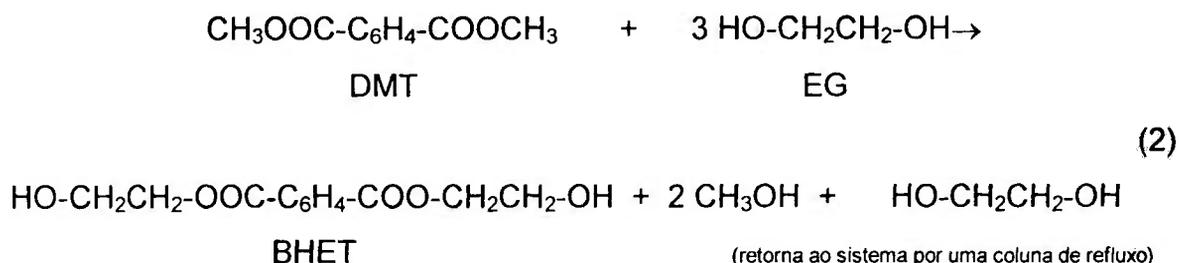
Por sua vez, o ácido tereftálico é obtido pela oxidação do para-xileno, enquanto o etileno glicol é sintetizado a partir do eteno, sendo ambos, no Brasil, produtos da indústria petroquímica^[19,20]. O ácido tereftálico utilizado deve ser bastante puro, pois pequenas quantidades dos isômeros meta ou para podem alterar drasticamente a geometria do polímero. Porém, tais ácidos são difíceis de purificar em razão da sua solubilidade baixa e ponto de fusão elevado.

Inicialmente o PET era obtido apenas a partir do éster do ácido tereftálico, o dimetil tereftalato - DMT, devido à dificuldade de obtenção do ácido tereftálico com a pureza suficiente para a aplicação.

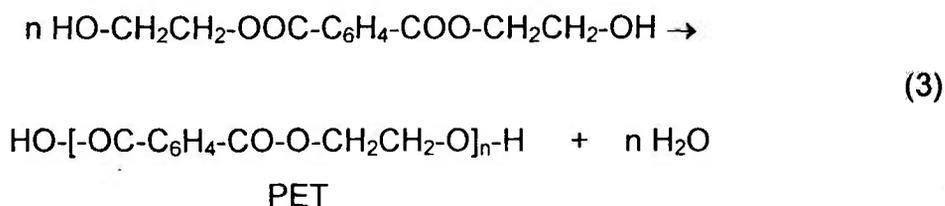
Essa reação é conhecida como transesterificação e ainda hoje é uma das rotas utilizadas para a síntese do PET^[4].

O desenvolvimento de processos adequados à purificação do ácido tereftálico - PTA, permitiu a produção comercial do PET pela rota da esterificação direta, hoje também muito utilizada para a fabricação do PET^[21].

A reação de polimerização do PET se inicia com a esterificação dos monômeros, produzindo o precursor bi-hidroxi-etil-tereftalato (BHET) de baixa massa molar e com excesso de glicol, assegurando a aparição dos grupos terminais hidroxila como mostra a reação 2. Esta reação ocorre com aquecimento (160 a 180°C) e na presença de acetato de sódio (NaAc).



Na seqüência, o BHET continua a se condensar (reação de policondensação) aumentando a massa molar da molécula até a formação do polímero, como mostra a reação 3. Esta reação ocorre com aquecimento (280 a 300°C) e na presença de catalisadores: acetatos de estanho, antimônio, titânio, zinco, entre outros^[19].



Os subprodutos das reações de transesterificação (temperatura acima de 270°C) e de esterificação direta são metanol e água, respectivamente^[15,19,21].

A eliminação do etilenoglicol é favorecida pelo vácuo que se aplica na autoclave e o glicol recuperado é destilado e volta ao processo.

Os catalisadores mais comuns na polimerização do PET são metais, óxidos metálicos ou sais.

É importante ressaltar que ao final da etapa de policondensação, o PET apresenta massa molar da ordem de 19.900 a 29.000 g/mol e viscosidade intrínseca em torno de 0,65 dl/g. Este polímero é adequado a aplicações como fibra têxtil, filmes orientados reforçados com fibra de vidro e fitas magnéticas.

O vácuo é então desfeito com a adição de nitrogênio na autoclave. Neste ponto a reação é interrompida e a presença de nitrogênio evita fenômenos de oxidação. Pela pressão exercida pelo nitrogênio, a massa fundida é empurrada em uma matriz em forma de *spaghetti*, que é resfriada em uma banheira com água. Os fios são puxados até uma picotadeira formando os grãos que são peneirados.

Os grãos amorfos obtidos são transparentes e brilhantes. Estes grânulos, a seguir passam pelo processo de cristalização, onde sobre uma bandeja em constante agitação, é feito um tratamento térmico (130 a 160°C), por um tempo que varia de 10 minutos a 1 hora.

A faixa de massa molar age como um fator limitante nas aplicações dos materiais poliméricos, pois influencia tanto a processabilidade como as propriedades do produto final.

A aplicação do PET para embalagens sopradas (garrafas) requer um polímero com massa molar acima de 40.000 g/mol e viscosidade intrínseca superior a 0,70 dl/g, o que não é possível de se obter apenas com o processo de policondensação.

Logo, para adequar o PET a essas aplicações uma etapa adicional à polimerização foi introduzida, conhecida como polimerização em estado sólido ou pós-condensação, onde a massa molar requerida é alcançada. O tempo desta etapa é proporcional à massa molar desejada no produto final e o aquecimento dos *pelets* (grânulos) a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura de fusão cristalina (T_m) do material.

Os *pelets* de PET são inicialmente submetidos a um aquecimento a 160-170°C para promover cristalização parcial e secagem. Em seguida, estes são submetidos a um aquecimento por 16h a cerca de 215°C, em um reator cilíndrico com atmosfera inerte (com nitrogênio) ou a vácuo, aumentando a massa molar

do polímero e a viscosidade intrínseca até atingir o valor necessário ao uso pretendido^[15,19,21,22].

Nesta segunda fase de polimerização, utilizando a pós-condensação no estado sólido, a resina de PET amorfa, obtida na primeira fase de fabricação é cristalizada e polimerizada continuamente. A resina é então embalada, estando pronta para ser usada.

3.8.4 Processamento do PET

Os polímeros fornecidos para moldagem por injeção ou extrusão podem ser polímeros de estrutura amorfa ou cristalina. O polímero que produz peças com estrutura amorfa é muito puro e possui massa molar alta, resistência ao impacto, boa transparência, tendência baixa a se cristalizar, mas não deve ser exposto a temperaturas superiores a 50°C.

O polímero que produz peças altamente cristalinas contém aditivos como, agentes nucleantes, e são materiais que possuem alta resistência mecânica e dureza superficial com aplicação em peças injetadas.

O PET é um polímero que precisa de um pré-tratamento, para permitir um correto processo de transformação, seja extrusão, injeção ou outros. Basicamente consistem em secagem, desumidificação e cristalização. A cristalização será abordada posteriormente^[15,19,23,24].

3.8.4.1 Secagem

O processo consiste em insuflar ar quente e seco num silo de secagem proveniente de um secador de ar, os quais, silo e secador, são dimensionados conforme o fluxo de material a ser processado na injetora.

Deve-se ter no final do processo um residual de umidade da ordem de 30 a 40 ppm de água concentrada no *pelet*. A temperatura de secagem deve estar na faixa de 160 a 180°C e a permanência do PET dentro dos silos de secagem deve ser entre 5 a 6 horas. O tamanho e a forma do grão exercem influência no processo de secagem.

A secagem é fundamental para evitar a degradação da resina durante o ciclo térmico da injeção, que acarretaria a redução da massa molar do material

(comprometendo sua resistência mecânica), visto que o PET é altamente higroscópico absorvendo umidade da atmosfera^[15,19,23,24].

Normalmente para maior eficiência do processo de secagem é necessário que o ar quente insuflado seja seco, sendo muitas vezes necessário a utilização de um desumidificador que retira toda a umidade do ar utilizado para a secagem.

Por meio da ação conjunta do processo de secagem e de desumidificação se evita condensação do molde e fenômenos prejudiciais para sua correta transformação^[19].

3.8.5 Principais processos de moldagem do PET

O PET pode ser moldado por diversos processos, entre eles: moldagem por injeção, moldagem por injeção e sopro, moldagem por extrusão, termoformagem, entre outros, além da sua capacidade de formar fibras.

3.8.5.1 Moldagem por injeção

O aspecto mais importante na moldagem por injeção é o controle rigoroso da temperatura, visto que o PET sofre degradação térmica e conseqüentemente o decréscimo de suas propriedades, principalmente as mecânicas. Os cuidados de secagem, desumidificação e cristalização (ocorre simultaneamente com a secagem) são também imprescindíveis.

3.8.5.2 Moldagem por injeção e sopro

Existem dois sistemas de fabricação de garrafas por injeção: o sistema integrado e o de dois estágios.

- **o sistema integrado**, a pré-forma e a garrafa são processadas numa mesma máquina, isto é, a pré-forma é injetada na mesma máquina em que é soprada a garrafa. O sistema é lento comparando-se com as necessidades atuais de produção de embalagens, porém o custo inicial é baixo, também por ser um processo de produção baixa.

- **no sistema de dois estágios**, produz-se a pré-forma por meio do processo de injeção, sendo então transportada até o centro de sopro que pode ser na mesma unidade ou então em unidades distantes montadas somente para este fim. Possui um custo inicial elevadíssimo.

A fabricação de garrafas, frascos e potes de PET envolvem três etapas seqüenciais: a secagem da resina, a injeção de uma pré-forma e o sopro da embalagem, geralmente com biorientação.

Para injeção da pré-forma a resina é aquecida à temperaturas da ordem de 250 - 270°C, injetada nas cavidades do molde e resfriada muito rapidamente, de forma a manter a estrutura molecular predominantemente na forma amorfa (baixo grau de cristalinidade)^[15,19,23,24].

É muito importante garantir o equilíbrio do processo de injeção, para que se tenha na pré-forma:

- retenção da viscosidade intrínseca. A diminuição da viscosidade intrínseca pode acarretar perda de claridade e resistência na pré-forma pois ocorre um aumento de cristalização;
- geração mínima de acetaldeído;
- transparência máxima da pré-forma^[19].

O sopro da embalagem é feito à temperatura de 90 a 100°C, por meio de ar comprimido combinada com um estiramento mecânico que "estica" a pré-forma dentro da cavidade do molde o suficiente para moldar o PET na sua forma predominantemente amorfa, como é mostrado na Figura 1 e sai do molde a 25 a 30°C^[19].

Dentro do molde circula água gelada para que este resfriamento seja rápido, não permitindo que as moléculas se cristalizem, uma vez que a temperatura da pré-forma antes de entrar no molde, estava na zona de cristalização ou transição vítrea.

A velocidade de resfriamento das pré-formas, que determina o grau e a distribuição da cristalinidade, e o grau de estiramento durante o sopro são fatores importantes para a resistência ao impacto das embalagens^[19,23].

Dentro da janela de sopro, quanto menor a temperatura, melhores serão as resistências ao impacto e à carga vertical da garrafa^[19].

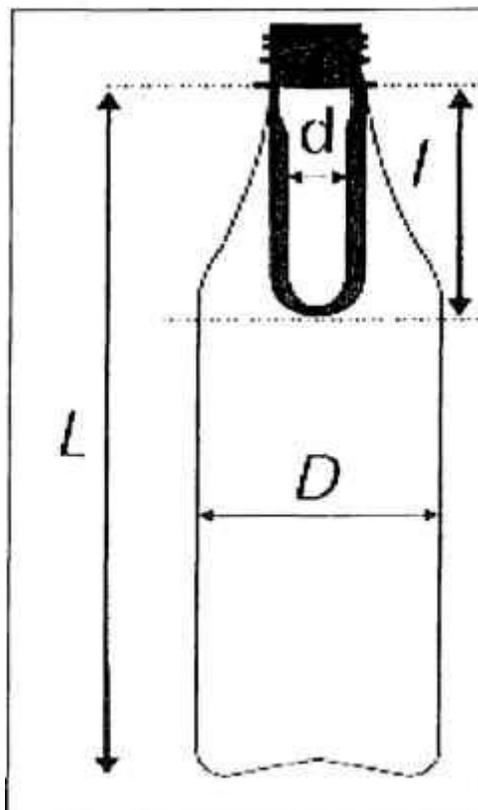


FIGURA 1 - Processo de sopro da pré-forma^[19]

Com a injeção é possível um acabamento de precisão para o gargalo, incluindo rosca e superfície de vedação adequados, o que determina o elevado desempenho dos sistemas de fechamento das embalagens de PET^[18].

Algumas propriedades são fundamentais para a aplicação do PET para a fabricação de embalagens sopradas, quais sejam: viscosidade intrínseca (massa molar), cristalinidade (grau e velocidade de cristalização) e temperatura de transição vítrea - T_g ^[19]. Essas propriedades como se viu anteriormente exerce grande importância no processamento e nas características do produto final.

3.8.5.3 Moldagem por extrusão

Os grânulos de PET como mencionado anteriormente devem ser secados e cristalizados antes da extrusão. Somente a secagem não é suficiente, pois o PET amorfo amolece e adere à rosca da extrusora. A cristalização dos

grânulos evita esta aderência. A secagem e a cristalização ocorrem juntas quando o material é aquecido sob temperaturas acima de 150°C.

Na forma de filmes, o contato com o rolo resfriado por água é suficiente para evitar a cristalização. Com o aumento da espessura, o resfriamento deve ser feito por água em um tanque. Para ser efetivo, o resfriamento deve reduzir a temperatura, em segundos, a um valor bastante próximo a Tg do polímero^[15,22,23].

3.8.5.4 Moldagem por extrusão e sopro

Segundo alguns autores^[22,23], o processo de injeção e sopro do PET foi desenvolvido para contornar a baixa resistência desse material na forma fundida, o que impede seu processamento pelo processo tradicional de extrusão e sopro.

3.8.5.5 Fabricação de fibras

Como já foi mencionado o PET pode ser moldado também por termoformagem, além de fabricação de fibras.

Na fabricação de fibras, os filamentos extrudados são resfriados rapidamente, formando um material fraco e completamente amorfo. Os filamentos são tracionados, sob temperaturas inferiores à temperatura de transição vítrea, para que haja uma orientação molecular e formação de zonas cristalinas. Finalmente os filamentos são aquecidos a aproximadamente 200°C sob tensão, onde o material adquire alta estabilidade dimensional e cristalinidade.

As fibras de PET são utilizadas como material de reforço em aplicações de plástico de engenharia^[15,19,21,22].

3.8.6 Principais características e propriedades do PET

O PET é um polímero de grande interesse por sua relevância tecnológica, sendo um dos mais importantes comercialmente e encontra extenso uso como material de engenharia. Materiais de engenharia são materiais de alto desempenho, que podem substituir partes metálicas em automóveis, aeronaves, aparelhos domésticos e outras aplicações industriais, onde especificações rígidas de engenharia devem ser encontradas.

Normalmente o PET como aplicação de plástico de engenharia é injetado, tendo suas propriedades variando devido a massa molar, cristalinidade, maior ou menor grau de subprodutos e aditivos e do percentual de co-mônômeros adicionados na resina.

3.8.6.1 Massa molar

A massa molar ponderal média do PET usado para a confecção de garrafas pode chegar a 45.000 g/mol, tendo valores menores para os direcionados para a fabricação de fibras (15-20.000 g/mol). A densidade do PET assume valores em torno de 1,38 g/cm³^[15,19].

3.8.6.2 Cristalinidade

Uma característica importante, no que diz respeito à estrutura de um material polimérico, é a sua cristalinidade. A cristalinidade de um polímero é determinada pela forma e configuração de suas moléculas, a simetria delas, ramificação, rigidez e regularidade e pelos parâmetros de processamento.

Classificado como um termoplástico, o PET apresenta características em suas moléculas, que proporcionam condições para cristalização. Os polímeros, quando cristalizados, não podem formar um "bom" cristal regular, já que os elementos de empilhamento não são idênticos, devido às variações possíveis de conformação das macromoléculas. Os polímeros cristalizáveis apresentam duas características específicas: sempre contém uma certa fração desordenada entre os domínios ordenados e esses domínios ordenados não são cristais perfeitos, o que caracteriza uma condição de semicristalinidade.

O PET é um polímero com cristalinidade máxima alcançada de até 50 a 60%. Em condições muito especiais, pode-se alcançar uma porcentagem de cristalinidade de 95%. Com esta extensa faixa de porcentagem de cristalinidade que pode ser alcançada variando-se as condições do processo de cristalização do PET, torna-se possível conseguir variações tecnologicamente significantes nas suas propriedades mecânicas, visto que estrutura e propriedades estão sempre interligadas e como tal tem suas propriedades dependentes do grau de cristalinidade que atinge após a transformação. Quanto maior o grau de

cristalinidade, maior a rigidez (menor resistência ao impacto), maior resistência térmica e menor a transparência.

A temperatura de transição vítrea é em torno de 75°C. Por esse motivo, o movimento molecular é significativo acima dessa temperatura^[15,19,20,23,24].

Isto mostra como a morfologia altera as propriedades finais do PET, visto que estas dependem da fração das regiões cristalinas (grau de cristalização), tipo e tamanhos dos cristais e orientação das cadeias moleculares dos cristais. Podendo se ter: a) o PET completamente amorfo ou com baixo grau de cristalização; b) semicristalino não orientado; c) semicristalino orientado por aplicação de tensão^[19].

Na Figura 2 é mostrado visivelmente a diferença na morfologia do Poli(tereftalato de etileno).

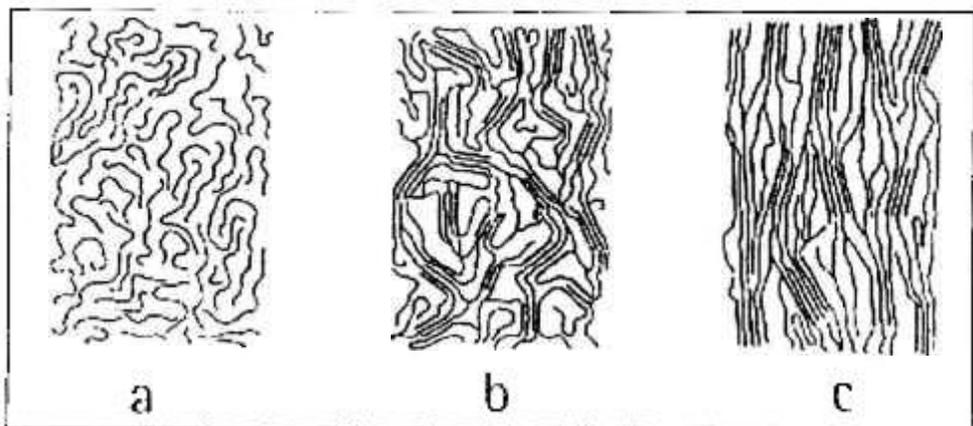


Figura 2: Diferença na morfologia do PET: a) completamente amorfo; b) semicristalino não orientado e c) semicristalino orientado^[19].

O PET amorfo ou com baixo grau de cristalização é obtido após rápido resfriamento do polímero fundido, tal como acontece com o extrudado do reator de polimerização em fase fundida com a pré-forma.

A morfologia do PET semicristalino varia de acordo com o processo de obtenção: cristalização térmica e cristalização induzida por tensão.

A cristalização térmica é realizada por resfriamento lento do PET fundido ou por aquecimento acima da T_g (69-79°C) formando cristais de estrutura

esferulítica (sólido branco, opaco, frágil, com maior resistência térmica e mecânica do que o PET amorfo)^[19].

Devido às diferenças de densidade e, portanto, de índice de refração do PET amorfo e cristalino, a cristalização esferulítica torna o sólido opaco quando os cristais atingem o tamanho maior do que o de comprimento de onda da luz^[19].

O grau de cristalização e o tamanho dos cristais dependem de condições de processamento, temperatura, velocidade de aquecimento ou resfriamento, tempo, tensões envolvidas, estrutura molecular do PET (homopolímero, copolímero, massa molar)^[22,23,24].

Como foi citado no processamento, a cristalização induzida por tensão ocorre em razão do estiramento do PET amorfo acima da sua temperatura de transição vítrea, para que as moléculas adquiram energia térmica suficiente para serem estiradas sobre tensão, de maneira que oriente segmentos da molécula e cristalitos^[19,23].

Devido ao pequeno tamanho dos cristais do PET orientado, o sólido é transparente e em relação ao amorfo possui melhores propriedades de barreira e maior tenacidade^[19].

3.8.6.3 Morfologia versus propriedades e características

A morfologia, portanto, modifica algumas propriedades do PET alterando seu comportamento final.

PET amorfo:

- menor resistência mecânica, menor rigidez (menor módulo de elasticidade) e menor resistência térmica quando comparado ao PET cristalizado termicamente (não orientado) e o PET biorientado;
- difícil processamento (maior alongamento à ruptura);
- alta permeabilidade aos gases^[19].

PET cristalizado termicamente (não orientado):

- alta resistência mecânica e térmica, e alta rigidez comparada ao PET amorfo, porém menor que a do PET biorientado;
- frágil (baixo alongamento à ruptura);

- baixa permeabilidade aos gases^[19].

PET biorientado (garrafa):

- alta resistência mecânica e maior rigidez comparado ao PET cristalizado termicamente (não orientado);
- tenaz (alta resistência ao impacto);
- baixa permeabilidade aos gases (maior propriedade de barreira que o PET cristalizado termicamente não orientado)^[19].

3.8.6.4 Propriedades mecânicas

O PET teve um grande impulso de utilização após sua descoberta devido a alta resistência mecânica (que pontualmente pode assemelhar-se com alguns metais), devido ao rígido grupo benzênico na cadeia principal.

Suas temperaturas de transição típicas são relativamente altas, sendo a de transição vítrea (T_g) de aproximadamente 75°C e temperatura de fusão cristalina (T_m) de aproximadamente 265°C , o que confere a este polímero razoável manutenção de suas propriedades mecânicas a altas temperaturas (aproximadamente 175°C)^[15].

3.8.6.5 Propriedades de barreira

O PET, além de atóxico, apresenta boas propriedades de barreira e proteção aos voláteis. A sua baixa permeabilidade a umidade, a gases, inclusive CO_2 e O_2 são fatores determinantes para a sua vasta aplicação em embalagens alimentícias, ao contrário do PVC que não pode ser utilizado para as bebidas carbonatadas.

3.8.6.6 Leveza

O PET é quase dez vezes mais leve que o vidro para a mesma quantidade de bebida carbonatada e 25% mais leve que o PVC.

O PET possui elevada relação resistência/densidade, é leve, porém possui flexibilidade suficiente para garantir boa resistência ao impacto. Esta

resistência pode ser melhorada, no caso de garrafas por meio da bioorientação durante o sopro.

3.8.6.7 Transparência e brilho

Quando há necessidade de um visual atraente o PET é bastante recomendado, visto que a claridade, transparência e brilho obtidos com este material no estado amorfo é bastante elevada. O PET pode também ser colorido facilmente com adição de pigmentos adequados sendo bastante versátil nos formatos e cores.

3.8.6.8 Resistência química

Os poliésteres são caracterizados pela sua excelente resistência a uma variedade de produtos químicos, incluindo hidrocarbonetos alifáticos, gasolina, óleos, gorduras, álcoois, glicóis, éteres, ésteres e cetonas de massa molar alta, ácidos e bases diluídos, detergentes, e a maioria de soluções aquosas de sais.

O PET possui resistência química média boa embora seja despolimerizado com a presença de água. Eles são efetivamente resistentes imersos em água de até 60°C. Resiste em curto prazo aos efeitos de esterilização em água fervente ou vapor. Porém, a exposição contínua acima de 60°C resulta em decomposição hidrolítica crescente.

É importante ressaltar que os auxiliares de fluxo colocados em sua formulação são susceptíveis ao ataque de acetona usado na maioria das tintas e produtos de limpeza, o que ocasiona um substancial decréscimo de suas propriedades elétricas^[21,22].

3.8.6.9 Higroscopicidade

O PET é um polímero altamente higroscópico que absorve umidade rapidamente, podendo em seu armazenamento atingir níveis elevados de até 0,6% em seu peso, pois se trata de um éster, devendo ser secado rigorosamente antes do processamento, caso contrário, quando for submetido à fusão com esses níveis de umidade, sofre uma rápida degradação (hidrólise), reduzindo a

sua massa molar, o que reflete na perda de viscosidade intrínseca e conseqüentemente nas suas propriedades mecânicas. Para que isto não ocorra, deve-se reduzir o seu teor de umidade para níveis inferiores a 0,004% (40 ppm)^[19,21,22].

A absorção de água da resina PET ocorre até uma concentração de equilíbrio que depende de diversos fatores, tais como tempo e temperatura de armazenagem, umidade relativa da atmosfera, cristalinidade, formato e tamanho dos grãos^[19].

3.8.7 Processo de degradação

Tanto para o uso, quanto após ele e inclusive na reciclagem, os *pelets* de PET (e todos os polímeros) estão sujeitos a ação da água, oxigênio, gás carbônico, raios ultravioleta do sol, esforços mecânicos e altas temperaturas.

No caso do PET, cada um desses componentes podem interagir conjuntamente e gerar mecanismos diferentes de degradação^[22].

3.8.7.1 Hidrólise

O PET, além de degradações comuns que ocorrem com a maioria dos plásticos por oxidação, térmica, mecânica e por UV, pode sofrer hidrólise.

A hidrólise é um processo de degradação que provoca a cisão das cadeias, levando a uma queda da massa molar média (M_n) e por conseguinte da viscosidade intrínseca.

A velocidade de hidrólise do PET é muito baixa até 180°C, mas aumenta rapidamente acima desta temperatura. Portanto, durante o processamento, o PET no estado fundido (260 a 290°C), sofre rápido e intenso ataque das moléculas de água nas ligações éster provocando a cisão das cadeias moleculares^[19,21,22].

3.8.7.2 Degradação térmica

A degradação térmica provoca uma redução dos comprimentos das cadeias até a criação de oligômero ($n=1$ a 5), acompanhada pela geração de

acetaldeído (AA). Este último ponto pode criar problemas ao nível organoléptico, que será melhor explanado posteriormente como uma das principais desvantagem do PET na sua aplicação em embalagens.

O fornecimento de calor permite desbloquear determinados graus de liberdade, assim as moléculas que estavam imobilizadas no estado vítreo (ligações entre os anéis benzênicos) tornam-se mais móveis e podem se transladar^[15,19].

Fica claro que o PET é sensível à degradação térmica, especialmente na presença de água e/ou ar (oxigênio). Um produto comum da degradação térmica do PET é o acetaldeído. A presença de oxigênio induz um processo de degradação oxidativa e a degradação térmica com umidade provoca a quebra das cadeias, reduzindo a massa molar do polímero^[15].

O acetaldeído é um fluído incolor e volátil, tem odor de frutas e é gerado no processo de injeção, podendo ter sua intensidade controlada, uma vez que é função da energia térmica trocada entre as massas da resina e do canhão da injetora, devido ao trabalho das resistências elétricas e a velocidade das roscas dentro do canhão e o atrito^[15,19].

Concretamente, estes principais processos de degradação do PET ocorrem próximos à temperatura de fusão durante as diversas etapas da transformação do PET, tais como a síntese e a injeção.

3.8.8 Principais vantagens do PET

No campo de embalagens o PET tem inúmeras vantagens: pode ser utilizado no microondas, é quinze vezes mais leve que o vidro, portanto mais fácil e barato de ser transportado e armazenado na forma de pré-forma.

No campo de engenharia o PET possui excelentes propriedades mecânicas e elétricas, resistência química, versatilidade no processamento, além de menor preço em relação a outras resinas, como por exemplo, o policarbonato.

Após o uso, o PET pode ser reciclado para várias aplicações por meio dos processos de extrusão, injeção, sopro, termoformagem e na fabricação de fibras.

3.8.9 Aplicações

O PET é transformado para numerosas aplicações em razão da sua facilidade de utilização e das suas excelentes propriedades físicas.

Na forma de filamentos, o PET é aplicado como fio para tecelagem e como reforços em aplicações onde se necessita a melhoria das propriedades mecânicas.

Os fios de PET são geralmente orientados biaxialmente, sendo aplicados como fitas magnéticas, filmes fotográficos e para raios X, isolamento elétrica (metalização para capacitores), laminados para impressão e embalagem de alimentos, incluindo aqueles que são cozidos dentro do próprio invólucro em fornos convencionais e em microondas, suportando temperaturas de até 150°C.

Além da sua grande utilização no mercado de bebidas carbonatadas, o PET vem sendo utilizado como embalagem para vinho, cerveja, bebidas alcóolicas, sucos de frutas, óleo comestível, água mineral, café solúvel, iogurte, molho para salada e refeições prontas, isotônicos, uísques, vodcas, licores entre outros.

O PET termoformado é também bastante utilizado em embalagens diversas.

Peças injetadas de PET tem adquirido um espaço cada vez maior no campo da engenharia, devido a sua versatilidade de formas, propriedades mecânicas e elétricas excelentes, principalmente o que se refere à indústria automobilística^[15,19].

3.9 Reciclagem do plástico

3.9.1 Considerações gerais

Hoje, o plástico faz parte integrante de nossa vida, estando presente em um número imensurável de objetos e coisas por nós utilizados: embalagens, saquinhos de lixo, objetos de uso pessoal, garrafas de refrigerantes e em uma infinidade de objetos.

Como se sabe, o petróleo é extraído do subsolo e levado para as refinarias, onde os diferentes derivados são separados. Um destes derivados é a

nafta que é fornecida para as indústrias petroquímicas, dando origem aos gases eteno e propeno e a outros monômeros, que por sua vez são transformados, por meio de processamento químico especial, nas resinas plásticas ou polímeros.

O plástico tem tido sua utilização cada vez mais desenvolvida em todos os setores industriais e por sua versatilidade e propriedades físico-químicas, tem substituído, com vantagens, a madeira, os metais e as ligas metálicas, o vidro e o papel, as fibras vegetais e animais, pois muitos deles já estão escassos na natureza ou têm um custo de produção bem mais elevado^[25,26,27].

3.9.2 Projeto de reciclagem

Antes de ser implantado um sistema de reciclagem é necessário que se estude e se desenvolva um projeto detalhado de todas as fases de procedimento para avaliar a sua viabilidade.

Alguns aspectos são fundamentais na elaboração desse projeto como a viabilidade executiva do processo, viabilidade econômica, viabilidade ecológica e viabilidade social.

3.9.2.1 Viabilidade executiva

Um dos fatores determinantes são os sistemas de coleta seletiva de plásticos e de outros materiais que têm sido implantados e são ineficientes, sendo muitas vezes feito sem se determinar como será e onde será feita a coleta, devendo os locais escolhidos ter o material que comporte o respectivo trabalho. Outro ponto é quem deverá executar tal coleta. É necessário o estudo de sua viabilidade executiva, o que tem acarretado insucessos, paralisações dos serviços e gastos extremamente elevados, gerando um resíduo final de altíssimo preço^[25,26,27].

3.9.2.2 Viabilidade econômica

É evidente que em alguns casos se justifica um certo prejuízo na reciclagem dos plásticos, em benefício da maior vida útil dos aterros sanitários, visando a despoluição causada por incineradores e a própria proteção das áreas

aterradas, pois o plástico não se decompõe, complicando um natural ciclo ecológico.

Incentivar a economia privada na execução dos serviços de coleta seletiva dos plásticos mediante autorização expressa do poder público que deve agir como órgão fiscalizador parece a melhor política a ser seguida pelos administradores municipais, com conseqüências realmente positivas para a proteção do meio ambiente e viabilizando economicamente, pois tornará o processo rentável^[25,26].

3.9.2.3 Viabilidade ecológica

É muito grande o interesse ecológico na diminuição da quantidade de plásticos carreados para os aterros sanitários e incineradores. O importante é se determinar o meio termo que justifique eventuais prejuízos nessa operação^[25].

3.9.2.4 Viabilidade social

Deve-se levar em conta o caso de uma seleção de reciclados não causar problemas sociais, tais como o fechamento de empresas e o desemprego.

Segundo a Associação Brasileira de Embalagens de PET - ABEPET há estimativas que cerca de 200 mil pessoas trabalham e vivem exclusivamente de coletar materiais recicláveis^[26].

3.9.3 Processos de reciclagem de plásticos

A reciclagem de polímero pode ser classificada em quatro categorias: reciclagem primária, secundária, terciária e quaternária.

3.9.3.1 Reciclagem primária

Na reciclagem primária ocorre a conversão das aparas, das rebarbas e das peças defeituosas dentro da linha de montagem das próprias indústrias por métodos de processamento padrão em produtos com características equivalentes àquelas dos produtos originais feito com material virgem.

incineradores especiais gerando calor que pode ser transformado em energia térmica ou elétrica, em virtude do alto poder calorífico dos plásticos. Entretanto existe, nesse caso, um grande inconveniente, pois a queima do plástico gera gases de alta toxicidade, contaminando de forma violenta o meio ambiente, o que exige que os incineradores sejam dotados de filtros especiais, de altíssimo custo [25,26,27].

3.10 Reciclagem do poli(tereftalato de etileno) – PET

3.10.1 Considerações gerais

O Brasil produziu cerca de 360 mil toneladas de PET em 2001. A demanda mundial é de cerca de 5 milhões de toneladas por ano. Aproximadamente 68% de todos os refrigerantes produzidos no país são embalados em garrafas PET.

A grande visibilidade das garrafas, que facilita a identificação e separação do material, somada ao volume crescente introduzido no mercado, se constituiu num incentivo à reciclagem deste material.

A reciclagem no Brasil movimenta R\$ 2 bilhões/ano. Na avaliação da Associação Brasileira de Indústria de Máquinas - Abimaq e do Compromisso Empresarial de Reciclagem - Cempre, esse faturamento poderá chegar a R\$ 5 bilhões em curto prazo^[28]. Na Tabela 2 observa-se que a reciclagem do PET é um vasto setor em expansão^[28].

TABELA 2 - Evolução da Produção, Consumo e Reciclagem do PET no Brasil.

Ano	Produção ton	Consumo ton	Reciclagem ton	% Reciclado/ Produção	% Reciclado/ Consumo
1997	170 mil	185 mil	30 mil	17,6	16,2
1998	260 mil	224 mil	40 mil	15,3	17,9
1999	295 mil	245 mil	50 mil	16,9	20,4
2000	340 mil	255 mil	67 mil	19,7	26,2
2001	360 mil	270 mil	89 mil	24,7	32,9

Toda esta atividade representa a resposta da indústria brasileira do PET à necessidade de respeitar o meio ambiente, criando canais para a reciclagem das embalagens; desta forma, a sociedade pode usufruir as vantagens proporcionadas pela resina, sem danos ecológicos. Como dificuldade, a ABEPET cita unicamente a falta de garrafas de PET para a reciclagem, devido à falta de informação da população, que desconhece o seu valor econômico e a importância deste tipo de resíduo para o meio ambiente. Além disso, no Brasil são poucas as Prefeituras que possuem coleta seletiva. Esses fatores fazem com que atualmente as recicladoras operem com 40% de ociosidade, comprando garrafas pós-consumo até de Buenos Aires, Argentina. Ou seja, enquanto muitas Prefeituras estão colocando garrafas de PET nos lixões e aterros, as recicladoras estão importando material para reciclá-lo.

A solução virá da conjugação de esforços da sociedade (cada vez mais consciente da necessidade de respeito ao meio ambiente), da indústria (que disponibiliza processos de reciclagem de diversas embalagens) e do governo (que legisla sobre o assunto e gerencia as coletas). Paradoxalmente, no Brasil a reciclagem é penalizada pela tributação excessiva. Além de pagar novamente o imposto, uma vez que a garrafa já foi tributada ao sair da fábrica, o valor do IPI é maior: 12% para o material reciclado, contra 10% do material virgem. Isso faz com que a remuneração pela sucata seja menor, tirando do catador e do sucateiro o interesse pelo material. Mesmo assim, a indústria de reciclagem do PET vem crescendo na ordem de 33% ao ano. Evidentemente, esse número poderia ser maior caso a tributação fosse revista para patamares mais justos^[25,28].

3.10.2 Processo de reciclagem do PET

O PET pode ser reciclado de três maneiras diferentes: reciclagem química, energética e mecânica.

A reciclagem química, ou reciclagem terciária é um processo que consiste num tratamento químico com reagentes capazes de atuar na despolimerização do material, no caso do PET utiliza-se o processo de glicólise/metanolise.

Na reciclagem energética o calor gerado com a queima do produto pode ser aproveitado na geração de energia elétrica (usinas termelétricas),

alimentação de caldeiras e altos-fornos. O PET tem alto poder calorífico e não exala substâncias tóxicas quando queimado. Outros materiais combustíveis também podem ser utilizados

A reciclagem mecânica é a mais utilizada no Brasil por ser um processo menos custoso e agregar maior valor ao produto.

O resíduo plástico pode ser recuperado pelo reprocessamento por extrusão e/ou peletização. Na reciclagem mecânica são necessários alguns procedimentos que incluem as seguintes etapas: separação do resíduo polimérico; moagem; lavagem; secagem; processamento/peletização e finalmente a transformação do material em artefato. Normalmente, nem todas as etapas são feitas pela mesma empresa, dificultando o processo, pois o sistema de reciclagem industrial deve ser o mais contínuo possível, com produção suficiente para manter todos os equipamentos funcionando. Os sistemas podem variar bastante, menos pela moagem, secagem do polímero e posterior processamento, e mais pelo processo de separação e lavagem, que são de extrema importância, garantindo a competitividade do produto reciclado em termos de qualidade e produtividade.

Não existem muitas publicações sobre métodos industriais de reprocessamento, devido aos interesses econômicos das indústrias que atuam neste setor, que normalmente protegem detalhes de seus procedimentos por patentes.

Na fase de separação, os materiais que são descartados no lixo comum ganham o *status* de matéria-prima, o que, de fato, são.

Normalmente, no que se refere ao poli(tereftalato de etileno) são recicladas principalmente as embalagens rígidas, ou seja garrafas em geral, que lhes dão uma garantia maior da certeza da não contaminação por outros polímeros.

Nesta etapa é necessário limitar as impurezas a níveis inferiores a 1% pois a presença de outros contaminantes, como vidro, papel, metal ou outros polímeros, mesmo em concentrações pequenas pode alterar as propriedades dos polímeros de interesse. Cada um desses contaminantes pode contribuir para processos degradativos do PET e aumentar a dificuldade de produção e comercialização, principalmente o PVC, cuja degradação provoca condições ácidas propícia à hidrólise. A cola também age como catalisador da degradação

hidrolítica quando o material é submetido a altas temperaturas no processo de extrusão, além de escurecer e endurecer o reciclado.

Estas garrafas recuperadas serão separadas por cor e prensadas. A separação por cor é necessária para que os produtos que resultarão do processo tenham uniformidade de cor, facilitando, assim sua aplicação no mercado e agregando valor ao produto final.

A prensagem e enfardamento, por outro lado, são essenciais para viabilizar economicamente a compra das embalagens a longas distâncias, sendo o PET extremamente leve e volumoso sendo o transporte fator determinante para o seu custo. De acordo com a ABEPET (Associação Brasileira dos Fabricantes de Embalagens de PET), os fardos têm aproximadamente 100 kg e volume de 0,5 m³.

Outra questão importante refere-se à estocagem, longe do “barro” e areia, os quais são materiais capazes de alterar a qualidade do reciclado.

O sistema de reciclagem descrito a seguir é o praticado na Recipet Revalorização de Produtos Ltda., empresa que cedeu a matéria-prima para a elaboração deste trabalho.

O PET chega em fardos e são desfeitos e depositados numa esteira de entrada. Depois de classificados, os fardos passam por uma plataforma onde serão desfeitos. Seguem para a esteira de alimentação com sistema pneumático, normalmente com água onde ocorre a primeira etapa de lavagem e retirada dos contaminantes maiores (pedras, tampas soltas, entre outros) pelo processo de decantação.

Posteriormente, as garrafas vão para a esteira de seleção e/ou separação, onde se detecta a presença de outros plásticos, como por exemplo, o PVC, PP, PE, e metais ferrosos por meio de um detector de metais. Depois seguem para o moinho, onde é feita a primeira moagem no material de onde é extraído. Ocorre a primeira moagem com água formando *flakes* de 1 polegada. O material moído é retirado por meio de uma rosca duplo envelope, e parte da água suja, retirada do processo.

Em seguida o material segue para os tanques de descontaminação onde ocorre a separação de tampas, rótulos e sílica. Na Recipet nesta etapa não há adição de produtos químicos.

Começa a segunda moagem, em moinhos de facas rotativas, na qual a resina ganha formato de flocos menores com a granulometria de 3/8 de polegada.

O material é transportado pneumaticamente para ser novamente lavado com água. Depois do enxágüe, vem a secagem, que é a retirada de água superficial do polímero por meio de duas centrifugas com 1100rpm. Um transportador pneumático conduz os *flakes* para o silo, onde é instalado um detector de metais não ferrosos.

Pode se adicionar à etapa de extrusão de *flakes* em *pellets* e posteriormente a cristalização superficial, conforme o destino do produto.

A resina é armazenada em *big bags*, pronta para ser enviada a indústria de transformação (embalagens). O pó, eliminado por peneiramento na etapa final do processo, também tem aplicações industriais.

3.10.2 Principais aplicações do PET reciclado

A aplicação mais comum para o PET reciclado a partir de garrafas tem sido a confecção de fibras para compor diversos artigos, pois no caso desta aplicação, a queda da massa molar resultante do reprocessamento mecânico não é um fator limitante. Atualmente, a viscosidade intrínseca de resinas de PET para uso como fibras é da ordem de 0,68 dl/g, e o grau apropriado para embalagens de grandes volumes para bebidas carbonatadas é cerca de 0,80 dl/g (decilitros por grama). É claro que para embalagens de pequeno volume a resistência mecânica exigida é menor, podendo ser fabricadas com resinas de menor viscosidade intrínseca (VI). Isso poderá reduzir seu custo, desde que encontre a resina disponível no mercado^[15,19,22,25].

Fica claro que o uso do PET reciclado para aplicações mais nobres, tais como a confecção de garrafas ou chapas para termoformação, requer que o PET reciclado tenha um baixo índice de degradação e um grau de pureza alto.

Em resumo, quanto maior a VI maior será o tamanho das cadeias moleculares e maior será a chance de poder trabalhar mecanicamente o polímero durante a fase de injeção e sopro das embalagens. Isso poderá proporcionar alongamento longitudinal e sopro radial, conferindo elevada resistência e portanto uma embalagem de peso baixo.

Uma alternativa conhecida para melhorar a qualidade do PET reciclado é aumentar sua massa molar pelo processo de pós-condensação no estado sólido, processo tradicionalmente usado na obtenção de PET virgem grau garrafa^[15,19,25].

Apesar deste processo ser muito usado, ele possui a desvantagem de requerer tempos de residência elevados. O estudo do uso de aditivos capazes de acelerar o processo de pós-condensação, bem como o seu efeito nas propriedades do material, seria uma forma de contribuir para o desenvolvimento de processos que poderiam possibilitar melhor qualidade do plástico reciclado, permitindo sua absorção em maior escala pelo mercado.

Diversos artigos são fabricados a partir do PET 100% reciclado: cordas, cerdas para vassouras e escovas, resinas insaturadas, peças injetadas, embalagens para não-alimentícios, embalagens para alimentícios (tecnologia multi-camada), não tecidos, peças injetadas para indústria automobilística, peças injetadas para utensílios domésticos, fibra poliéster para enchimento de estofados, pelúcias e outros, fibra poliéster para a indústria têxtil. É também possível reprocessar o polímero para a retirada de resinas alquídicas usadas na produção de tintas.

Os produtos listados anteriormente estão no mercado há anos e há enorme movimentação econômica, geração de empregos e renda, além de mais arrecadação de impostos, tudo proporcionado por uma indústria que surgiu graças à existência das embalagens de PET, sem qualquer incentivo governamental, sem qualquer obrigatoriedade, apenas seguindo as leis do mercado, que busca alternativas economicamente viáveis.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras

Inicialmente, neste trabalho foram realizados ensaios com corpos-de-prova de quatro amostras diferentes de PET reciclado, os quais foram adotados como parâmetros.

Posteriormente, foi realizada a irradiação com feixe de elétrons na dose de radioesterilização, focando o estudo das propriedades finais da resina reciclada após submetida à irradiação, comparada ao PET reciclado não irradiado.

As amostras foram fornecidas pela indústria RECIPET, fábrica de reciclagem de PET pertencente ao grupo *Rodhia-Ster* localizada em Indaiatuba, como se segue:

- Amostra 1 - pré-forma moída transparente;
- Amostra 2 - *flakes* transparentes;
- Amostra 3 - grânulos transparentes;
- Amostra 4 - grânulos verdes.

Os corpos-de-prova foram injetados no Laboratório da Indústria Plástico Müeller seguindo as normas necessárias de acordo com o teste realizado.

Foi realizada a secagem antes do processo de injeção, evitando a degradação da resina durante o ciclo térmico da injeção, que acarretaria a redução da massa molar do PET (comprometendo sua resistência mecânica), visto que o PET é altamente higroscópico absorvendo umidade da atmosfera, o que comprometeria os resultados finais obtidos.

As irradiações foram feitas em um acelerador de elétrons JOB 188 de energia entre 0,5 MeV a 1,5 MeV e corrente de 0,1 mA a 25 mA, pertencente ao Centro de Tecnologia da Radiação - CTR, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

As amostras foram irradiadas a uma dose de 25 kGy, com uma taxa de dose de 28,00 kGy/s.

A infra-estrutura utilizada para a realização dos ensaios foi o laboratório da Indústria Plástico Müller.

Foram realizados os ensaios de: resistência à tração, resistência ao impacto Izod-23°C, alongamento, dureza Shore D, resistência à flexão, módulo de flexão, densidade, umidade, temperatura de fusão, temperatura de deflexão térmica e temperatura de amolecimento Vicat.

4.2 Determinação da resistência à tração

O objetivo do teste é determinar a resistência à tração das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

As propriedades de tensão constituem-se nos mais importantes indicadores da resistência mecânica de um material. A força necessária para alongar um corpo de prova é determinada juntamente com a quantidade total de material estirada da quebra do referido corpo.

A resistência à tração, ou resistência à tração na ruptura, ou tenacidade de um material, é avaliada pela carga máxima suportada pelo material por unidade de área. Quando a máxima tensão ocorre no ponto de escoamento esta deve ser chamada de “resistência à tração no ponto de escoamento”. Quando ocorre na quebra, deve ser chamada de “resistência à tração na ruptura”.

Este teste mede a resistência mecânica do material, sendo que quanto maior for a tensão, maior será a carga suportada pelo material. Portanto, tensão é a carga por unidade de área da seção transversal inicial, em um dado momento do teste. É expressa em unidade de força, por unidade de área: geralmente MPa/cm².

Diferentes tipos de plásticos são freqüentemente comparados em base nesta propriedade^[29,30].

O termo de resistência à tração é amplo. Na realidade deve-se distinguir 3 diferentes fenômenos:

- (1) A tensão de escoamento;
- (2) A tensão no ponto de ruptura para o caso de fratura dúctil;
- (3) A máxima tensão para o caso de fratura frágil.

Os corpos-de-prova para determinação de propriedade de tensão podem ser injetados sob condições padrão com espessura de 1/8 de polegada.

O módulo de elasticidade ou módulo de tração entre a tensão aplicada e a conseqüente deformação na região em que a deformação é linearmente proporcional à tensão.

O módulo de elasticidade é essencialmente uma medida da rigidez do material, sendo muito útil na escolha de um polímero para uma dada aplicação. Pode-se estabelecer que o material ideal para um certo produto deve exibir comportamento, quando em uso normal, idêntico ao observado na região em que o módulo é medido. Desta forma seria possível garantir a manutenção das características elásticas (deformação proporcional à tensão), em condições de serviço.

O teste foi realizado conforme a norma ASTM D-638, utilizando a máquina universal de ensaios e célula de carga da marca Emic com escala de 0,1 N e faixa de operação de 0,0 a 2000,0 N^[29,30].

4.3 Alongamento

O objetivo do teste é determinar o alongamento das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

O alongamento na ruptura é o aumento no comprimento do corpo-de-prova determinado pela distância final entre as garras que prendem o corpo-de-prova na máquina de ensaio, menos a distância inicial.

O alongamento representa o aumento percentual (%) do comprimento da peça sob tração, no momento da ruptura, portanto sendo adimensional.

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM D638, utilizando a máquina universal de ensaios e célula de carga da marca Emic com escala de 0,1 N e faixa de operação de 0,0 a 2000,0 N e um paquímetro para medida do comprimento do corpo-de-prova^[29,30].

4.4 Resistência à flexão

O objetivo do teste é determinar a resistência à flexão das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

A resistência à flexão é a capacidade de um material resistir a forças aplicadas longitudinais e perpendicularmente ao seu eixo.

A resistência à flexão é expressa em MPa.

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM D790, utilizando a máquina universal de ensaios e célula de carga da marca Emic com escala de 0,1 N e faixa de operação de 0,0 a 2000,0 N e um paquímetro para medida do comprimento do corpo-de-prova^[29,30].

4.5 Determinação da resistência ao impacto Izod com entalhe

O objetivo do teste é determinar a resistência ao impacto Izod das diferentes amostras do poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação a uma velocidade alta, conseqüentemente, visa medir a energia necessária para romper um corpo-de-prova injetado e entalhado sob condições padronizadas. É expressa em J, de acordo com o sistema internacional de unidades.

A tenacidade é definida como a energia necessária para romper o material, portanto, quanto maior a tenacidade maior a resistência ao impacto de um material. A energia gasta pelo pêndulo para quebrar o corpo-de-prova é igual à soma das seguintes energias:

- energia necessária para iniciar a fratura do corpo-de-prova;
- para propagar a fratura ao longo do corpo-de-prova;
- para separar totalmente o corpo-de-prova em duas partes. Arremessando-o para fora do equipamento a parte que fica livre;
- para dobrar o corpo-de-prova;
- para produzir vibração no braço do pêndulo;
- para produzir vibração ou movimento horizontal na estrutura da máquina;
- para vencer o atrito do sistema de sustentação do pêndulo e também a resistência do ar;

- para deformar plasticamente o corpo-de-prova na linha do impacto;
- para vencer o atrito causado pelo contato do pêndulo com a superfície do corpo-de-prova.

A geometria do entalhe é muito importante para a medida desta propriedade. Neste teste foi realizado o entalhe em V.

A norma seguida para realização deste teste foi a ASTM D256, utilizando um pêndulo da marca Emic com escala de 0,02 J e faixa de operação de 0,02 a 2,70 J^[29,30].

4.6 Dureza Shore D

O objetivo do teste é determinar a dureza das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

A dureza Shore está diretamente relacionada à dificuldade enfrentada para entalhar o corpo-de-prova. Portanto, quanto maior o valor da dureza lida na escala do equipamento, maior será a dureza do material.

A dureza é definida pela resistência da superfície do material à penetração. A dureza e a resistência à tração estão intimamente ligadas.

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM D2240, utilizando um durômetro^[29,30].

4.7 Umidade

Este ensaio tem como objetivo fornecer a umidade absorvida pelos grãos de PET das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas durante a armazenagem.

O teste de umidade foi realizado, visto a importância da secagem do PET em seu processamento.

A umidade no grão varia com o grau de cristalização da resina, o tempo e as condições ambientais, como temperatura e umidade relativa, até atingir um valor de equilíbrio.

Este método determina a umidade gravimetricamente por secagem em estufa.

Coloca-se uma cápsula de alumínio previamente seca por 1 hora em estufa à 175°C e pesa-se (A).

Coloca-se 15 grãos de PET na cápsula e pesa-se (B).

Seca-se em uma estufa por 3 horas a 175°C. Resfria-se a cápsula em um dessecador por 30 minutos e pesa-se (C).

Por meio da equação 4 obtém-se a porcentagem de umidade:

$$\text{umidade (\%)} = 100 \times [(B-A)-(C-A)]/(B-A) \quad (4)$$

Para este ensaio foram utilizados uma estufa, termômetro e cronômetro.

4.8 Determinação da temperatura de fusão

O objetivo deste teste é determinar a temperatura de fusão das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas por meio do método de Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC).

Este método mede a diferença de energia fornecida à substância analisada e ao material de referência, determinando as transformações que ocorrem na substância.

As medidas foram realizadas em função do tempo.

Pesa-se 5 a 10 mg de PET moído e coloca-se na cápsula de alumínio tampando e prensando a cápsula. Coloca-se a cápsula no porta-amostra do DSC.

Programa-se o aparelho para aquecer a 20°C/min de 50 a 290°C e anota-se o pico endotérmico.

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM D3418, utilizando o equipamento da marca Shimadzu DSC-50^[29,30].

4.9 Determinação da densidade

O objetivo deste teste é determinar a densidade das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

A densidade constitui-se em um dos fatores principais para determinação do custo do produto acabado. Além disso, a relação peso/volume

ou a própria densidade é usada no controle da produção, tanto de matérias-primas quanto na produção de artigos por injeção e extrusão.

Densidade é entendida como sendo a razão entre a massa de um dado volume de um material a 73,4°F (23°C) e o mesmo volume de água à mesma temperatura.

Determina-se a densidade com base nas equações 5, 6 e 7:

$$\text{Densidade da amostra} = (MA/VA) \times 1/0,99756 \quad (5)$$

$$VA = \text{massa de água deslocada pela amostra} / \text{densidade da água} \quad (6)$$

$$\text{Massa de água deslocada} = (MPA - MP) - (M - MA) \quad (7)$$

Onde: MA = massa da amostra

VA = volume da amostra

MP = massa do picnômetro vazio

MPA = massa do picnômetro + água

M = (massa do picnômetro + água + amostra) – (massa do picnômetro vazio)

A densidade é uma propriedade muito importante, que pode ser utilizada na identificação de um material, na dedução de alterações físicas de uma amostra para indicar o grau de uniformidade entre diferentes amostras ou a densidade (massa específica) média de um lote de amostras.

Variações na densidade de uma amostra podem ocorrer devido a mudança na cristalinidade, perda de plastificante, absorção de solventes, entre outras. Partes de uma mesma amostra podem diferir em densidade, em virtude de haver diferenças na cristalinidade, história térmica, porosidade e composição (tipos ou proporções de resina, plastificantes, pigmentos ou carga).

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM D3418, utilizando uma balança analítica, um picnômetro de 50 ml e um termômetro^[29,30].

4.10 Determinação da temperatura de amolecimento Vicat

Este teste tem como objetivo estabelecer um parâmetro para avaliar a resistência térmica das diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas.

A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de seção transversal circular com área igual a 1 mm^2 penetra 1 mm de profundidade em um corpo de prova de material termoplástico; sob carga específica (5 Kg) e utilizando uma velocidade de aquecimento pré-selecionada. São padronizadas duas velocidades de aquecimento: $V_1 = 50 \pm 5^\circ\text{C} / \text{h}$ e $V_2 = 120 \pm 12^\circ\text{C}/\text{h}$.

O corpo-de-prova foi injetado com $\frac{1}{2}$ polegada de largura e $\frac{1}{8}$ polegada de espessura e comprimento de 1 polegada. Os dados obtidos a partir deste teste podem ser usados para comparar a resistência térmica (ou ponto de amolecimento) de materiais termoplásticos. A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM1525.

4.11 Determinação da temperatura de deflexão térmica - HDT

Este método tem como objetivo determinar a temperatura na qual uma deformação arbitrária ocorre, quando as diferentes amostras de poli(tereftalato de etileno) reciclado irradiadas e não irradiadas são submetidas a um *set* arbitrário de condições de teste. Foram injetados corpos-de-prova com espessura igual ou superior a 3 mm à temperatura ambiente (25°C).

Durante o teste uma barra de seção transversal retangular é ensaiada como se fosse uma viga, no centro da qual é aplicada uma carga de 455 kPa ou 1820 kPa com intuito de conferir a máxima tensão nas fibras do material. A amostra sob ação de uma carga em um banho térmico que permite uma velocidade de aquecimento igual a $2 \pm 0,2^\circ\text{C}/\text{min}$. A temperatura do meio é medida quando o corpo-de-prova sofre uma deflexão igual a 0,25 mm. Esta temperatura é definida como sendo a temperatura de deflexão térmica da amostra.

A norma utilizada para realização deste teste foi a ASTM648 e o equipamento utilizado foi da marca Ceast modelo HDT6.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos nas propriedades dos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado não irradiadas, as quais foram adotadas como parâmetro. Na Tabela 4 são apresentados os resultados obtidos nas propriedades dos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas a 25kGy.

TABELA 3 – Resultados dos ensaios realizados nos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado não irradiadas

TESTE	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Resistência à Tração(MPa)	45,00	47,76	49,24	51,59
Resistência ao Impacto Izod-23°C (J/ cm ²)	0,35	0,36	0,34	0,34
Alongamento (%)	429,17	568,53	460,97	647,83
Dureza Shore D	76,00	80,00	80,00	79,00
Resistência a Flexão (MPa)	67,21	82,75	79,14	70,65
Módulo de Flexão (MPa)	1693,39	2163,45	1953,22	2054,67
Densidade (g/cm ³)	1,26	1,27	1,28	1,24
Umidade (%)	0,03	0,04	0,02	0,03
Tg (°C)	247,00	251,00	243,00	245,00
HDT - 18,5 Kg/cm ² (°C)	58,80	60,80	63,30	61,80
Vicat – 5 Kg (°C)	69,00	76,60	83,00	77,50

TABELA 4 – Resultados dos ensaios realizados nos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas a 25kGy.

TESTE	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3	Amostra 4
Resistência à Tração (MPa)	59,32	59,57	61,92	52,67
Resistência ao Impacto Izod-23°C (J/cm ²)	0,18	0,29	0,27	0,27
Alongamento (%)	13,09	12,71	13,42	11,25
Dureza Shore D	78,00	81,00	81,00	81,00
Resistência a Flexão (MPa)	82,99	88,03	91,72	83,73
Módulo de Flexão (MPa)	2324,50	2588,80	2583,90	2406,10
Densidade (g/cm ³)	1,26	1,27	1,28	1,24
Umidade (%)	0,03	0,03	0,04	0,03
Tg (°C)	247,00	247,00	247,00	247,00
HDT - 18,5 Kg/cm ² (°C)	62,30	62,50	63,50	61,60
Vicat – 5 Kg (°C)	73,60	73,60	74,10	72,10

De acordo com a Tabela 4 observa-se que não houve uma grande variação nas propriedades dos quatro tipos diferentes das amostras de PET reciclado irradiadas a 25kGy.

Ao comparar os resultados dos valores de densidade, temperatura de fusão e umidade das amostras não irradiadas (Tabela 3) com os das amostras irradiadas a 25kGy observa-se que estes se mantiveram praticamente inalterados.

Na Figura 3 são mostrados os resultados da resistência à tração dos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas a 25kGy.



Figura 3 – Resistência à tração (MPa) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

De acordo com a Figura 3 observa-se um aumento da resistência à tração nas amostras irradiadas indicando que houve uma reticulação nas moléculas do PET. Para a amostra número quatro este aumento foi muito pequeno.

Na Figura 4 são mostrados os resultados da resistência ao impacto Izod dos quatro tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.

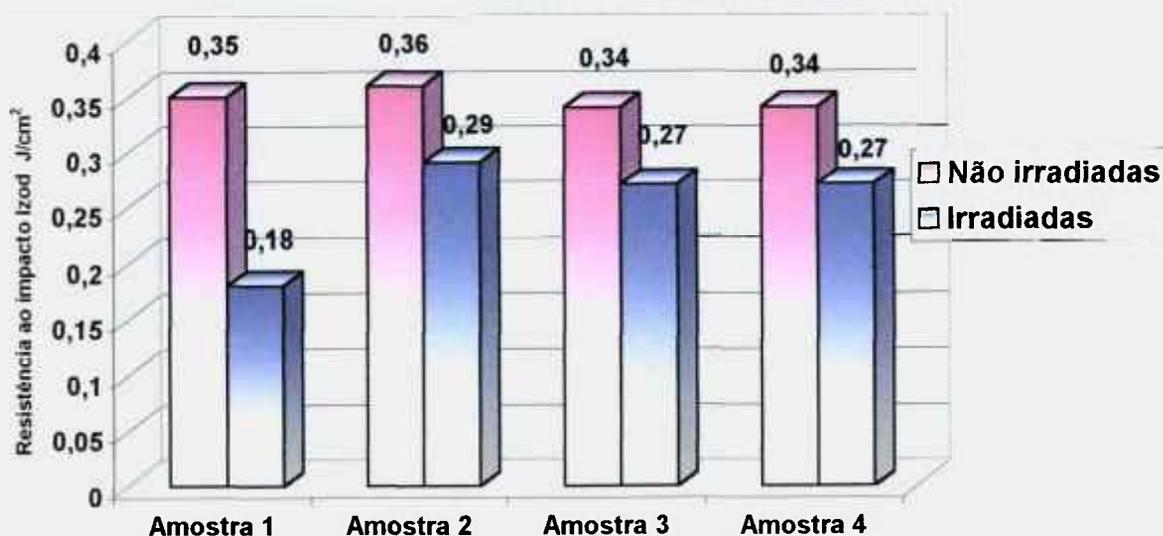


Figura 4 – Resistência ao Impacto Izod – 23°C (J/cm²) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

De acordo com os resultados mostrados na Figura 4 observa-se que as amostras 2, 3 e 4 sofreram uma pequena diminuição na resistência ao impacto, que pode estar associada a reticulação das moléculas de PET por efeito da radiação. Na amostra 1 esta diminuição é mais significativa devido à estrutura do material ser predominantemente amorfa (pré-forma moída).

Na Figura 5 são mostrados os resultados da dureza Shore D dos quatros tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.

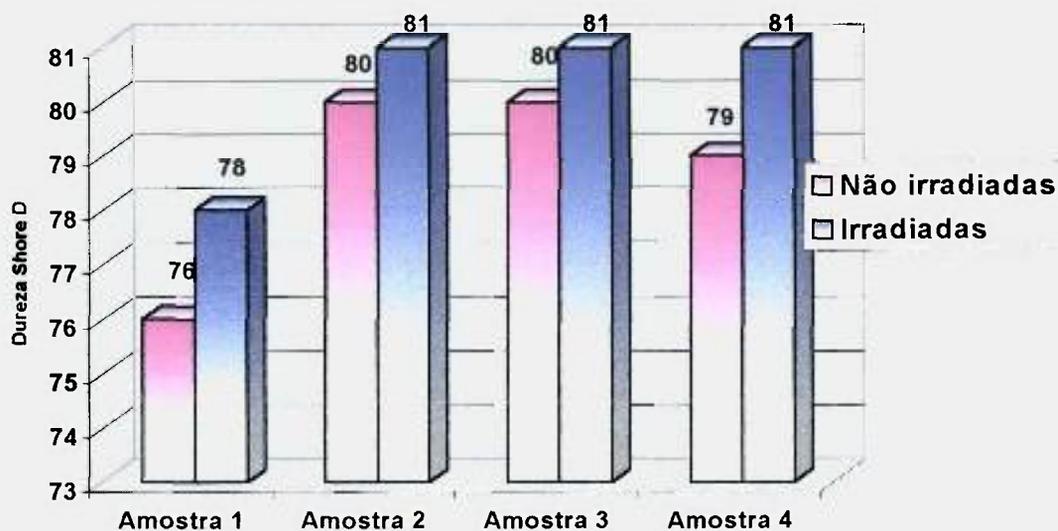


Figura 5 – Dureza Shore D das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

Como pode ser observado na Figura 5 os valores de dureza das diferentes amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas praticamente são iguais, portanto não houve variação desta propriedade quando as amostras de PET reciclado foram submetidas a dose de radiação de 25kGy.

Este resultado é bastante satisfatório já que nas amostras irradiadas a 25KGy obteve-se uma maior resistência à tração, conseqüentemente maior resistência mecânica do material sem fragilizá-lo, pois os valores da dureza mantiveram-se praticamente inalterados.

É importante ressaltar que geralmente com a radiação o polímero se torna mais rígido, até um ponto que se torna frágil.

Na Figura 6 são mostrados os resultados de porcentagem de alongamento para os quatros tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.



Figura 6 – Alongamento (%) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

Na Figura 6 observou-se uma diminuição no alongamento nas amostras irradiadas.

Na Figura 7 são mostrados os resultados de resistência à flexão para os quatros tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.

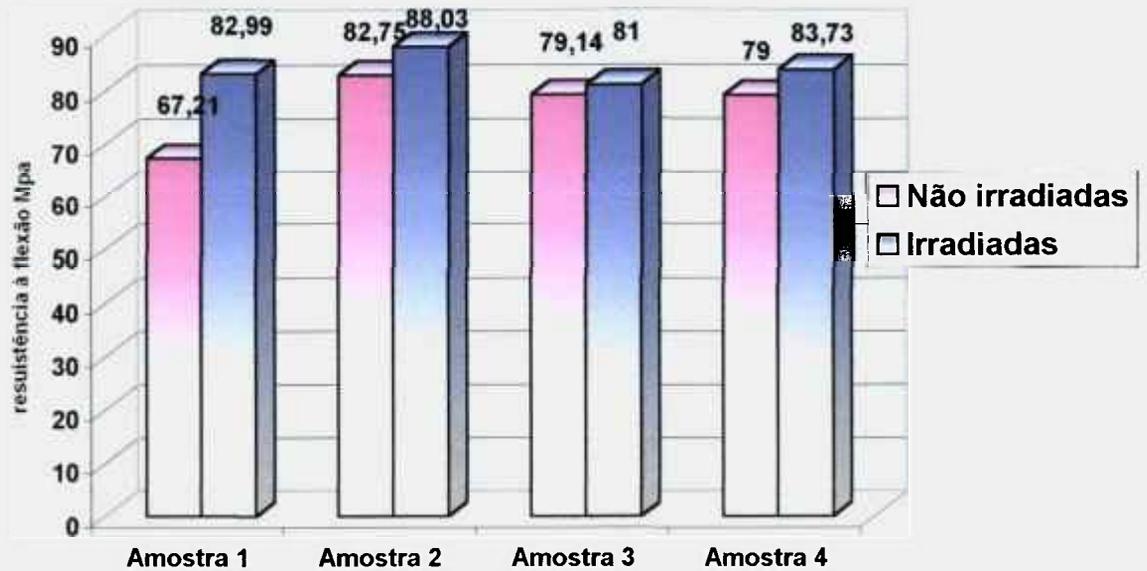


Figura 7 – Resistência à flexão (MPa) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

Na Figura 7 observou-se um aumento da resistência à flexão nas amostras irradiadas comprovando a reticulação do PET reciclado quando submetido à dose de radiação de 25kGy.

Na Figura 8 são mostrados os resultados da temperatura de deflexão térmica dos quatros tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.

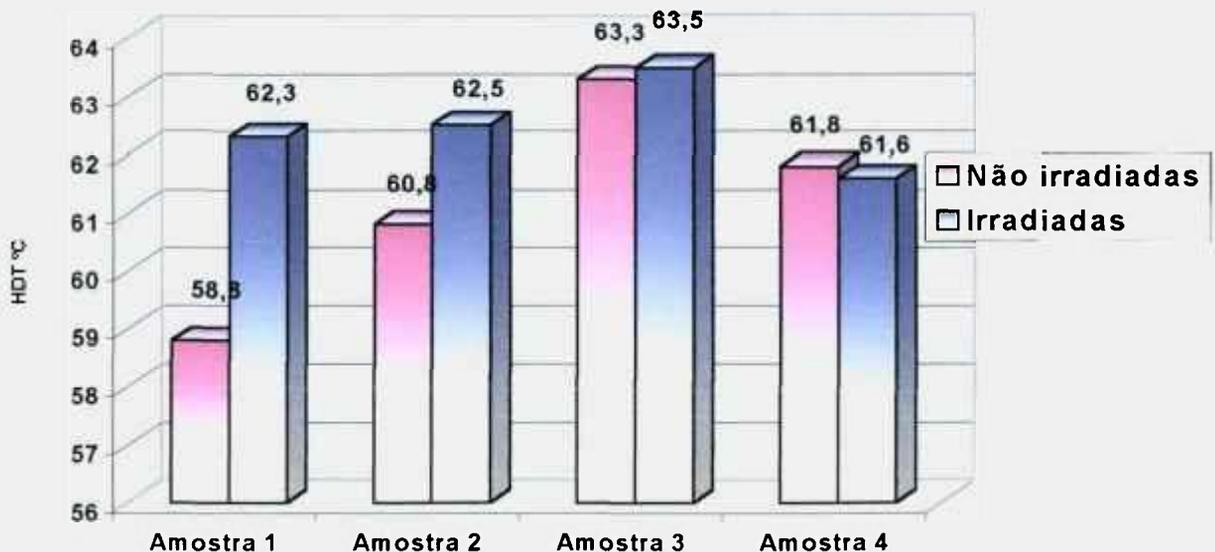


Figura 8 – Temperatura de deflexão térmica - HDT (°C) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

Na Figura 9 são mostrados os resultados da temperatura de amolecimento Vicat dos quatros tipos diferentes de amostras de PET reciclado irradiadas e não irradiadas.

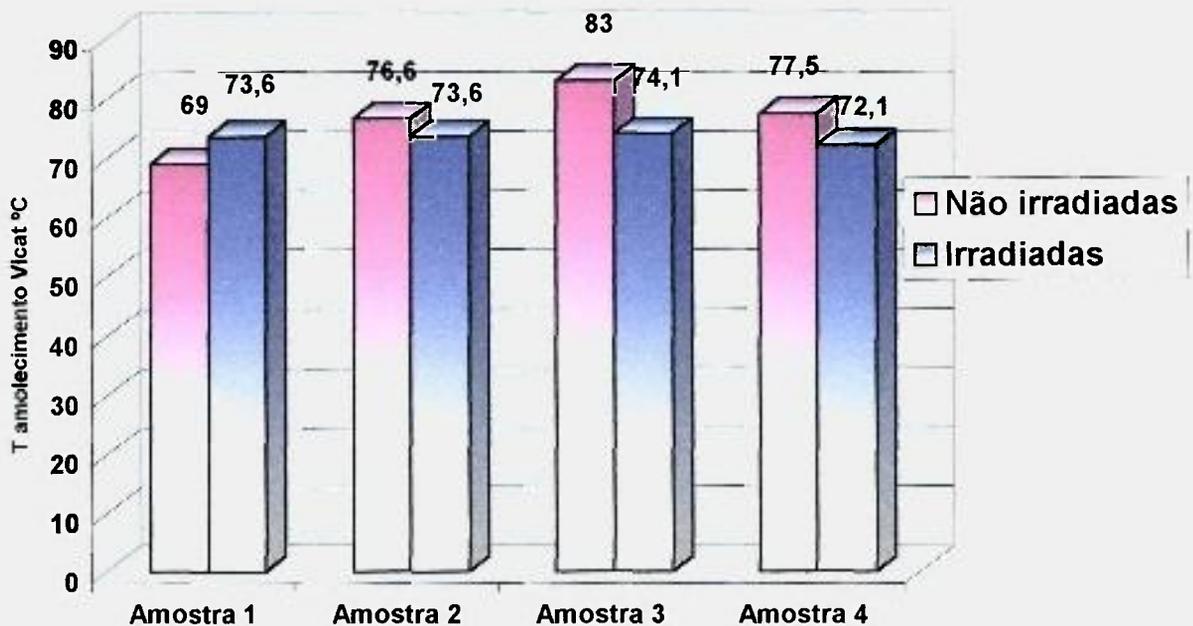


Figura 9 – Temperatura de amolecimento Vicat (°C) das diferentes amostras de PET reciclado não irradiadas e irradiadas.

Como pode ser observado nas Figura 8 houve um aumento da temperatura de deflexão térmica nas diferentes amostras de PET reciclado confirmando a reticulação do polímero.

Na Figura 9 observa-se nas amostras 2,3 e 4 uma pequena queda da temperatura de amolecimento Vicat nas diferentes amostras de PET reciclado porém esta queda não é significativa, podendo ter sido ocasionada pela absorção de umidade das amostras em questão. Na amostra 1 houve um acréscimo da temperatura de Amolecimento Vicat confirmando a reticulação do polímero.

6 CONCLUSÃO

Sabe-se que o PET ao sofrer reciclagem diminui a sua massa molar, pois a cada fusão do PET observa-se uma ligeira degradação, mesmo assim este material tem uma utilidade muito grande na fabricação de fibras e de embalagens menos nobre.

De acordo com os resultados obtidos neste trabalho pode-se afirmar que quando as amostras de PET reciclado são submetidas a dose de radioesterilização ou seja 25kGy ocorre um aumento da resistência à tração devido a reticulação das moléculas promovendo portanto, um aumento da massa molar do PET reciclado tornando o material útil para embalagens que necessitem de esterilização a qual pode ser realizada por radiação. Assim sendo, a esterilização das embalagens de poli(tereftalato de etileno) – PET reciclado torna-se um processo eficaz, pois além de sua esterilização e da do produto embalado proporciona melhoria das suas propriedades mecânicas devido a reticulação, o que nos faz supor que também poderá ocorrer a melhoria nas propriedades de barreira a gases, um item que deve ser estudado em trabalhos futuros, sendo um tema de bastante interesse principalmente para a indústria de cerveja que vem a tempo procurando alternativas para a substituição do vidro.

Como conclusão pode-se afirmar que é possível radioesterilizar o PET reciclado mantendo-se algumas de suas propriedades e alterando outras que comprovam que o PET reciclado submetido à dose de radiação de 25kGy sofre reticulação melhorando portanto, algumas de suas propriedades mecânicas principalmente sua resistência à tração.

Também foi possível caracterizar os diferentes tipos de amostras de PET reciclado.

Este estudo do efeito da dose de radioesterilização também é importante em decorrência de que cada vez mais o mercado apresenta novas exigências, é preciso atentar-se aos custos e a reciclagem, e a irradiação apresenta-se como uma tecnologia atrativa e alternativa não só para a esterilização de embalagens mas também como processo de substituição das

etapas adicionais da reciclagem mecânica: cristalização e pós-condensação, permitindo a recuperação da queda das propriedades “perdidas” por meio das sucessivas etapas do processo de reciclagem mecânica.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito de diferentes doses de radiação nas amostras de PET reciclado.
- Estudar o efeito de diferentes doses de radiação na permeabilidade a gases de garrafas de PET para bebidas carbonatadas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HIROMOTO, G.; DELLAMANO, J.C.; MARUMO, J.T.; ENDO L.S.; VICENTE R.; HIRAYAMA, T. ***Apostila: Introdução à gerência de rejeitos radioativos.*** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares , São Paulo, 1999.
- 2 NASCIMENTO, C.R.; PACHECO, E.B.A.V.; DIAS, M.L.. *Reciclagem de garrafas de PET.* **Revista Química Industrial**, v 706/707, p. 14-21, 1996.
- 3 ANDERSEN, A. ***Catálogo perspectivas de investimentos da indústria de embalagens para alimentos e bebidas,*** São Paulo, 2000.
- 4 SAEHTLIG, H. ***Manuale delle Materie Plastiche.*** Tecniche nuove, Milano, Edizione italiana, 1996.
- 5 MANCINI, S.D.; ZANIN, M.; BEZERRA, M.N. *Estudo comprova a viabilidade da injeção direta do PET reciclado.* **Revista Plástico Industrial**, Set., p. 64-70, 1998.
- 6 ARTEL, B.W.H. ***Efeito da radiação em polímeros.*** Revista Plástico Moderno, Ago., p. 25-27, 2000.
- 7 MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. *Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerantes pós-consumo.* **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr./Jun., p. 68-75, 1998.
- 8 ABRAMYAN, E.A. ***Industrial electron accelerators and applications, institute for high temperatures.*** 1 ed. London, USSR Academic of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, 1988.
- 9 YAMASAKI, M.C.R. ***Apostila: A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons.*** Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1997.
- 10 MORAES, R. *A tolerância dos polímeros à radiação.* **Revista Plástico Moderno**, Ago., p. 24-26, 2000.
- 11 OKUNO, E. ***Radiação efeitos, riscos benefícios.*** São Paulo, Harbra, 1998.

- 12 BOLT, R.O.; Carrol, J.G. **Radiation effects on organic materials**. 1. ed. New York, N.Y.: Academic Pr., 1963.
- 13 CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. . **Irradiation effects on polymers**. 1. ed. London, Elsevier Applied Science, 1991.
- 14 CLOUGH, R.L.; SHALABY, S.W. **Radiation effects on polymers**. Washington, D.C., American Chemical Science, 1991.
- 15 ALVES, R.M.V.; OLIVEIRA, L.M.; COLTRO, L.; GARCIA, E.E.C.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M. **Ensaio para Avaliação de Embalagens Plásticas Rígidas**. 1 ed. Campinas, Centro de Tecnologia de Embalagem - CETEA, 1998.
- 16 MARCK, J.E.; EISENBERG, A. **Physical properties of polymers**. Washington, D.C., ACS Professional Reference Book, 1993.
- 17 MICHAELI, W.; GREIF, H.; KAUFMANN, H.; VOSSEBÜRGER, F., tradução de DIHLMANN, C. **Tecnologia dos Plásticos**. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 1995.
- 18 BLASS, A. **Processamento de polímeros**. Santa Catarina, Universidade Federal de Santa Catarina, 1988.
- 19 RHODIA -STER. **Manual técnico – RHOPET**, São Paulo, 1998.
- 20 Whehan, T. **Manual de moldagem por sopro da Bekum**. 1ed. Politeno Ind. e Com. S/A, Fev., 1999.
- 21 **Seminário Tecnologia de embalagem de polietileno tereftalato (PET) - tendências e Inovações**. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1993.
- 22 RHODIA -STER. **Catálogo Rhodia-Ster - Líder de poliéster no hemisfério Sul**, São Paulo, 1997.
- 23 Spinacé, M.A.S. **Poli(tereftalato de etileno): reprocessamento por extrusão e metodologias de caracterização**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- 24 **Seminário de embalagens sopradas de PET para alimentos e bebidas**. Centro de Tecnologia de Embalagens e Alimentos - ITAL, Campinas, 1989.

- 25 EHRIG, R.J. **Plastics recycling: products and processes**. 1. ed. New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1992.
- 26 MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N.; ZANIN, M. **Reciclagem de PET advindo de garrafas de refrigerantes pós-consumo**. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Abr/Jun, p. 68-75, 1998.
- 27 LA MANTIA, F.; VINCI, M. **Recycling poly(ethylene terephthalate)**. *Polymer degradation and stability*. Reino Unido, v. 45 , p. 121-125, 1994.
- 28 **A reciclagem da embalagem PET**. Disponível em: <hppt://www.bevtech.com.br/org-ent/abepet/abepet2.htm>. Acesso em 07 jan. 2003.
- 29 MANO, H. **Polímeros como materiais de engenharia**. 1 ed. São Paulo, Edgard Blücher Ltda., 1991.
- 30 NIELSEN, L.E. **Mechanical properties of polymers and composites**. 1. ed. New York, N.Y.: Marcel Dekker Inc., 1974.