

Estudo do Efeito da Radiação Ionizante sobre o Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular Reciclado de Uso Industrial

Salmo C. do Rosário, Leonardo G. de Andrade e Silva *

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - Cidade Universitária

O5508-000 São Paulo – SP – Brasil

lgasilva@ipen.br

RESUMO

A tendência de utilização do polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) está crescendo de maneira bastante acentuada nos últimos vinte anos. Com este crescimento da utilização deste polímero na confecção de peças para maquinários, o seu desperdício tem sido muito grande, pois é jogado no lixo não sendo reaproveitável. Assim sendo, surgiu a idéia de reciclar o UHMWPE de sobras industriais e posteriormente submetê-lo a ação da radiação para verificar se suas propriedades são recuperáveis. Portanto este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante sobre o UHMWPE, reciclado de uso industrial. Utilizou-se o UHMWPE UTEC 3041 virgem da Braskem, o qual foi reciclado e irradiado em um acelerador de elétrons a diferentes doses de radiação (100, 300 e 500 kGy). Posteriormente as propriedades das amostras de UHMWPE recicladas, irradiadas e não irradiadas foram medidas e comparadas entre si. Com o aumento da dose de radiação observou-se que a cadeia polimérica do UHMWPE reciclado sofreu modificações em sua estrutura, diminuindo ou aumentando as propriedades estudadas.

Palavras-chave: polietileno de ultra alto peso molecular, reciclagem, radiação ionizante.

INTRODUÇÃO

O polietileno de ultra alto peso molecular (Ultra High Molecular Weight Polyethylene-UHMWPE), pertence a família do polietileno apresentando um desempenho muito maior quando comparado com o polietileno de alta densidade (high density polyethylene – HDPE) e ao de baixa densidade (low density polyethylene – LDPE). O polietileno de ultra alto peso molecular, quase não tem ramificações, porém sua cadeia é muito longa e apresenta massas molares de três a oito milhões g/mol⁽¹⁾.

O UHMWPE pode ser utilizado para fazer fibras que são tão fortes que substituem as poliamidas aromáticas para uso em coletes a prova de balas. Grandes lâminas de UHMWPE podem ser utilizadas em lugar de gelo para pistas de patinação. Sua obtenção é feita pela polimerização catalizada por metalocenos.

O UHMWPE processado apresenta um conjunto próprio de características, que o faz superior aos outros termoplásticos quanto a: resistência à abrasão, resistência à fratura por impacto, resistência ao tensofissuramento, inércia química, baixíssimo coeficiente de atrito, auto lubrificação, absorção de ruídos e não absorção de água.

As tendências de utilização do UHMWPE estão crescendo de maneira bastante acentuada sendo que, nos últimos vinte anos houve um crescimento de mais de 600% em sua utilização em vários ramos industriais apresentando uma versatilidade muito grande de aplicações.

Com o crescimento da utilização deste polímero na confecção de peças para maquinários, o seu desperdício é muito grande, porque o resto deste material geralmente é jogado no lixo não sendo reaproveitável. Até o momento, a forma encontrada para lidar com o problema do descarte é a de transformar o material em matéria-prima, reintegrando-o ao processo produtivo. Com isto tem-se o reaproveitamento do material que, além da recuperação da matéria-prima diminui as quantidades a serem encaminhadas aos aterros ou lixões minimizando os impactos, deste material descartado, no meio ambiente^(2,3).

Do ponto de vista econômico, a perda do UHMWPE quando usado industrialmente é muito grande, uma vez que este material é muito caro. Assim sendo, surgiu a idéia de reciclar o UHMWPE de sobras industriais e posteriormente submetê-lo a ação da radiação para verificar se suas propriedades são recuperadas, uma vez que, o material ao sofrer reciclagem, geralmente pode perder propriedades

e ao irradiá-lo poderia recuperar algumas propriedades. Neste trabalho utilizou-se a radiação proveniente de um acelerador de elétrons que é muito usado no processamento industrial para modificação de polímeros (contração de tubos e filmes, radiação de fios e cabos, vulcanização de borracha), polimerização de superfície (curas de resinas, adesivos e tintas) e esterilização (área médica e alimentos)^(4,5).

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante sobre as propriedades do UHMWPE reciclado de uso industrial comparando os resultados com o UHMWPE reciclado não irradiado e UHMWPE virgem não irradiado.

Na literatura existem alguns estudos sobre o efeito da radiação no UHMWPE virgem⁽⁶⁻¹²⁾. Vale salientar que não foi encontrado na literatura estudos sobre reciclagem e irradiação do UHMWPE virgem e reciclado com feixe de elétrons.

PARTE EXPERIMENTAL

Material

O polietileno de UHMWPE utilizado neste trabalho foi o UTEC 3041 virgem fornecido pela Braskem, que é um dos mais utilizados na indústria brasileira, com massa molar de cerca de 3 milhões de g/mol, sendo recomendado para aplicações onde a exigência a resistência ao impacto é maior que a exigência de resistência a abrasão.

Reciclagem

Neste trabalho utilizou-se a reciclagem mecânica de resíduos industriais do UHMWPE UTEC 3041, portanto as etapas de lavagem e secagem não foram realizadas. A reciclagem do UHMWPE foi realizada utilizando um moinho de baixa rotação de 20 a 30 rpm especial para reciclagem mecânica. Após a obtenção de partículas de aproximadamente 0,5 a 1,0 cm², o material foi transportado para um micronizador que teve como objetivo reduzir o UHMWPE reciclado em partículas muito pequenas quase como pó. Ambos os moinhos de baixa rotação e o micronizador foram refrigerados à água, para que não ocorresse o super aquecimento do UHMWPE nas lâminas do moinho, evitando o empastamento do material e portanto a formação de grumos.

Preparação dos corpos-de-prova

Os corpos-de-prova de todas as amostras foram confeccionados no laboratório da Braskem seguindo as normas pertinentes de acordo com o ensaio a ser realizado. Neste caso foram obtidos semi-acabados, em forma de chapas para acabamento posterior por usinagem. Para obtenção dos corpos-de-prova utilizou-se uma prensa hidráulica com capacidade de exercer pressão mínima de 70 Kg/cm² sobre a área projetada da chapa, que posteriormente foi usinada. A temperatura máxima foi de 220°C aproximadamente. O molde foi dimensionado para suportar 70 Kgf/cm², com um bom fator de segurança, e foi previsto canais de aquecimento e resfriamento. O acabamento da superfície do molde dependeu das necessidades da chapa. Apesar do molde ser polido utilizou-se um desmoldante (pó de estearato para facilitar a desmoldagem)⁽¹³⁾.

Irradiação das amostras

Após a preparação dos corpos-de-prova alguns deles foram irradiados com feixe de elétrons proveniente de acelerador de elétrons tipo Dynamitron, da Radiation Dynamics, modelo DC 1500-JOB 188 com energia máxima de 1,5 MeV e corrente de feixe variando de 0,3 mA a 25 mA do CTR (Centro de Tecnologia das Radiações-IPEN-CNEN/SP). As doses de radiação aplicadas as amostras virgens e recicladas foram de 100, 300 e 500 kGy com uma taxa de dose de 22,61 kGy/s.

Caracterização das amostras

Posteriormente, tanto as amostras virgens e recicladas irradiadas e não irradiadas foram submetidas a diferentes ensaios seguindo as normas pertinentes a cada um deles.

Foram realizados os ensaios de tensão na ruptura; alongamento na ruptura; módulo secante ou de elasticidade; densidade por empuxo; dureza (Shore D); impacto Charpy com duplo entalhe a 23°C e índice de abrasão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As análises foram feitas comparando os resultados entre os diferentes tipos de amostras:

UHMWPE UTEC 3041 reciclado x UHMWPE UTEC 3041 virgem

UHMWPE UTEC 3041 reciclado x UHMWPE UTEC 3041 reciclado irradiado

(IR)

UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR x UHMWPE UTEC 3041 virgem

UHMWPE UTEC 3041 reciclado x UHMWPE UTEC 3041 virgem

Na Tabela 1 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e virgem.

TABELA 1 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e virgem

Propriedades	UTEC 3041 reciclado	UTEC 3041 virgem
Tensão na ruptura (MPa)	20,8	28,4
Alongamento na ruptura (%)	121,8	248,0
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,933	0,930
Dureza (Shore D)	65	64
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	107,8	185,3
Módulo Secante à 1% (MPa)	709,9	703,9
Índice de Abrasão	24	25

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 observa-se que na tensão de ruptura ocorreu uma perda de 26,24% do material reciclado em relação ao virgem. Fato análogo ocorreu no alongamento na ruptura, que reduziu à metade o percentual de distensão antes da quebra. Sabe-se que a reciclagem deste material UHMWPE foi realizada pelo método de fundição, ou seja, o material foi moído, depois prensado para se obter as placas e por usinagem os corpos-de-prova foram retirados. Portanto, não ocorre uma fusão inter-molecular robusta, motivo pelo qual existe esta perda nas propriedades de tração.

As alterações observadas na densidade, dureza e abrasão não são significativas, mas no módulo secante existe um ligeiro aumento do reciclado em comparação ao virgem.

Na resistência ao impacto a perda de quase 42% é em função da baixa resistência entre os minúsculos grãos fundidos em relação ao material virgem.

UHMWPE UTEC 3041 reciclado x UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (100 kGy).

TABELA 2 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (100 kGy)

Propriedades	UTEC 3041 reciclado	UTEC 3041 reciclado IR 100 kGy
Tensão na ruptura (MPa)	20,8	19,2
Alongamento na ruptura (%)	121,8	51,8
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,933	0,940
Dureza (Shore D)	65	65
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	107,8	44,4
Módulo Secante à 1% (MPa)	709,9	821,7
Índice de Abrasão	24	56

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (300 kGy).

TABELA 3 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (300 kGy)

Propriedades	UTEC 3041 reciclado	UTEC 3041 reciclado IR 300 kGy
Tensão na ruptura (MPa)	20,8	18,4
Alongamento na ruptura (%)	121,8	16,4
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,933	0,942
Dureza (Shore D)	65	68
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	107,8	22,4
Módulo Secante à 1% (MPa)	709,9	857,1
Índice de Abrasão	24	100

Na Tabela 4 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (500 kGy).

TABELA 4 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado e UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (500 kGy)

Propriedades	UTEC 3041 reciclado	UTEC 3041 reciclado IR 500 kGy
Tensão na ruptura (MPa)	20,8	17,6
Alongamento na ruptura (%)	121,8	12,6
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,933	0,944
Dureza (Shore D)	65	69
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	107,8	13,9
Módulo Secante à 1% (MPa)	709,9	891,8
Índice de Abrasão	24	120

Esta é a análise mais importante deste estudo para saber se de posse do UHMWPE reciclado vale a pena irradiá-lo ou não.

Tensão na ruptura (MPa): em todas as doses de radiação estudadas ocorre uma perda nesta propriedade, ou seja o material irradiado fica menos resistente à ruptura quando tracionado.

Alongamento na ruptura (%): Devido a cisão das moléculas de UHMWPE reciclado após a irradiação, pode-se dizer que o UHMWPE irradiado fica menos dúctil, ou seja perde parte da sua ductibilidade antes do rompimento.

Densidade por empuxo (g/cm³): A densidade aumenta proporcionalmente com o aumento da dose de radiação: com 100 kGy – 0,940 g/cm³, com 300 kGy – 0,942 g/cm³ e com 500 kGy – 0,944 g/cm³. Sem irradiação a densidade chega a 0,933 g/cm³.

Com o aumento da densidade melhora-se a resistência à carga e a deflexão do material.

Dureza (Shore D): Os ganhos na dureza são evidentes e importantes, pois 4 pontos na dureza superficial é algo significativo. As amostras recicladas irradiadas apresentaram este comportamento em relação à não irradiada.

Impacto Charpy 23°C (KJ/m²): Devido a cisão das moléculas do UHMWPE reciclado, quando irradiado o material fica mais “vítreo” e como se sabe perde também sua tenacidade, portanto a resistência ao impacto é a propriedade mais comprometida quando se irradia uma amostra de UHMWPE reciclada.

Módulo Secante à 1% (MPa): Contrariamente à resistência ao impacto, os ganhos nesta propriedade são expressivos. A resistência à carga é uma característica de destaque neste ensaio.

Índice de Abrasão: A perda no índice de abrasão é acentuada à proporção que se aumentou a dose de radiação. Portanto fica claro que, o material reciclado quanto mais submetido à irradiação pior é sua resistência a abrasão.

Portanto, se necessitar de alta resistência ao impacto não se deve irradiar o UHMWPE reciclado, mas se necessitar melhorar os valores de carga e deformação, sim.

UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR x UHMWPE UTEC 3041 virgem

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado irradiado (100 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem.

TABELA 5 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (100 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem

<i>Propriedades</i>	UTEC 3041 reciclado IR 100 kGy	UTEC 3041 virgem
Tensão na ruptura (MPa)	19,2	28,4
Alongamento na ruptura (%)	51,8	248,0
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,940	0,930
Dureza (Shore D)	65	64
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	44,4	185,3
Módulo Secante à 1% (MPa)	821,7	703,9
Índice de Abrasão	56	25

Na Tabela 6 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado irradiado (300 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem.

TABELA 6 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (300 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem

Propriedades	UTEC 3041 reciclado IR 300 kGy	UTEC 3041 virgem
Tensão na ruptura (MPa)	18,4	28,4
Alongamento na ruptura (%)	16,4	248,0
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,942	0,930
Dureza (Shore D)	68	64
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	22,4	185,3
Módulo Secante à 1% (MPa)	857,1	703,9
Índice de Abrasão	100	25

Na Tabela 7 são apresentados os resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado irradiado (500 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem.

TABELA 7 - Resultados das propriedades do UHMWPE UTEC 3041 reciclado IR (500 kGy) e UHMWPE UTEC 3041 virgem

Propriedades	UTEC 3041 reciclado IR 500 kGy	UTEC 3041 virgem
Tensão na ruptura (MPa)	17,6	28,4
Alongamento na ruptura (%)	12,6	248,0
Densidade por empuxo (g/cm³)	0,944	0,930
Dureza (Shore D)	69	64
Impacto Charpy 23°C (KJ/m²)	13,9	185,3
Módulo Secante à 1% (MPa)	891,8	703,9
Índice de Abrasão	120	25

Observa-se nas tabelas 5, 6 e 7 que ocorre um decréscimo acentuado na tensão na ruptura e no alongamento à proporção que se aumenta a dose de radiação no UHMWPE UTEC 3041 reciclado em comparação com os dados obtidos com o material virgem.

Na resistência ao impacto, igualmente observa-se perdas nesta propriedade quando o material foi submetido a valores mais altos de dose de radiação.

À medida que a dose de radiação aumenta observa-se um aumento no valor da dureza e na densidade. Também se observa um aumento significativo no módulo secante do UHMWPE UTEC 3041 reciclado irradiado a medida que a dose de radiação aumenta, e o efeito inverso ocorre no índice de abrasão que piora com a radiação.

Portanto, para obtenção de um UHMWPE com melhores propriedades de dureza por penetração e módulo secante maior, deve-se irradiá-lo a 500 kGy.

CONCLUSÕES

É importante confrontar as propriedades do UHMWPE com as funções que ele vai exercer no produto final e com o processo de industrialização pelo qual ele vai passar até sua forma final.

Com o aumento da dose de radiação observou-se que a cadeia polimérica do UHMWPE UTEC 3041 reciclado sofreu modificações em sua estrutura, diminuindo a tensão na ruptura, indicando que houve cisão das cadeias do polímero predominando sobre a reticulação. Assim sendo, o UHMWPE necessita de menos esforço para chegar a sua ruptura.

Com o aumento da dose de radiação a dureza do material reciclado aumentou e a resistência ao impacto diminuiu indicando que a rigidez do material aumentou tornando-o mais frágil, portanto comprometendo a resistência ao impacto que é a propriedade mais atraente do UHMWPE para sua utilização como plástico de engenharia.

Também, com o aumento da dose de radiação observou-se um aumento no módulo secante do UHMWPE reciclado, isto é a resistência a carga e a deformação é maior conferindo ao material um aumento na sua deformação elástica, antes da deformação plástica (permanente).

Com o aumento da dose de radiação a resistência à abrasão do material reciclado diminuiu. Portanto, para aplicações que necessitam alta resistência a abrasão recomenda-se não irradiar o UHMWPE.

Em relação a sua reciclagem, apesar de ser complicada, pois não foi realizada pelos métodos convencionais mais utilizados, pode-se afirmar que é viável, pois o UHMWPE é um material muito caro que poderia ser aproveitado para uso menos

nobre, onde as propriedades apresentadas pelo material reciclado justifiquem o seu uso.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a empresa BRASKEM, pelo fornecimento das amostras e infra-estrutura laboratorial para realização dos ensaios e a Ultra-Hi pela reciclagem das amostras.

REFERÊNCIAS

1. WIEBECK, H., HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo: Artiber Editora Ltda., 2005.
2. ZANIN, M., MANCINI, S.D. **Resíduos Plásticos e Reciclagem**. São Carlos: EdUFSCar, 2004.
3. WIEBECK, H., PIVA, A. **Reciclagem do Plástico**. São Paulo: Artiber Editora Ltda., 2005.
4. CLEGG, D.W., COLLYER, A.A. **Irradiation Effects on Polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1991.
5. SPINKS, J. W. T. **Introduction to Radiation Chemistry**. New York: John-Willey, 1990.
6. ZAMFIROVA, G., MISHEVA, M., BENAVENTE, R., PÉREZ, E., PERÑA, J.M. Gamma Irradiated Ultra High Molecular Weight Polyethylene. In: SIMPÓSIO LATINOAMERICANO DE POLÍMEROS, 9, Valencia, 2004. **Proceedings** ... Valencia: SSMat., 2004.
7. AL-MA'ADEED, M.A., AL-QARADAWI, I.Y., MADI, N., AL-THANI, N.J. The Effect of Gamma Irradiation and Shelf Aging in Air on the Oxidation of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. **Applied Surface Science**, v.252, p.3316-3322, 2006.
8. ELTOM, A.E., SOARES, J.C.M., BONELLI, C.M.C., MANO, E.B. Structural Changes Followed γ -Irradiation of UHMWPE. In: **XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 16, Porto Alegre, 2004. **Anais** ... Porto Alegre: ABC, 2004.
9. KANG, P.H., NHO, Y.C. The Effect of γ -Irradiation on Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Recrystallized Under Different Cooling Conditions. **Radiation Physics Chemistry**, v.60, n.1-2, p.79-87, 2001.

10. DJOVIĆ, V., KOSTOSKI, D., DRAMI'ANIN, DUDIĆ, D. Effects of Gamma Irradiation on the Stress Relaxation of Drawn Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene. ***Radiation Physics Chemistry***, v.55, n.5-6, p.605-607, 1999.
11. MEDEL, F.J., GARCIA-ALVAREZ, E., GOMEZ-BARRENA, E., PUERTOLAS, J.A. Microstructure Changes of Extruded Ultra High Molecular Weight Polyethylene After Gamma Irradiation and Shelf-Aging, ***Polymer Degradation and Stability***, v.88, n.3, p.435-443, 2005.
12. SUAREZ, J.C.M., BIASI, R.S. Effect of Gamma Irradiation on the Ductile-to-Brittle Transition in Ultra-High Molecular Weight Polyethylene, ***Polymer Degradation and Stability***, v.82, n.2, p.221-227, 2003.
13. BOLETINS TÉCNICOS DA POLIALDEN, Março, 1998.

Ionizing Radiation Effect Study on Ultra High Molecular Weight Polyethylene of Industrial Use

ABSTRACT

The trends of applying Ultra High Molecular Weight Polyethylene (UHMWPE) have been increasing in the last twenty years. With this growth in the utilization of this polymer for the confection of machinery parts, it has also increased its loss because the rest of the material is disposable, not being reusable. Thus, there was the idea of recycling the UHMWPE of industrial waste and afterwards submitting it to different radiation dose to verify if their properties are retrieved. The aim of this work was to study the ionizing radiation effect on recycled UHMWPE of industrial use. It was used virgin UHMWPE UTEC 3041 of Braskem, which was recycled and irradiated to different doses (100, 300 and 500 kGy) using an electron accelerator. Afterwards the properties of recycled UHMWPE samples, irradiated and non irradiated were measured and compared among themselves. With the increase of the radiation dose, it was observed that the polymeric chain of recycled UHMWPE presented modification in their structure, decreasing or increasing the properties previously studied.

Key-words: ultra high molecular weight polyethylene, recycling, ionizing radiation