

## **Degradação de Polietileno de Baixa e Alta Densidade sobre efeito de Irradiação Gama**

**Maria José A. Oliveira<sup>2</sup>, Duclerc F. Parra<sup>1</sup>, e Ademar B Lugão<sup>1</sup>**

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP- Brasil  
[dfparra@ipen.br](mailto:dfparra@ipen.br)

2 Faculdades Oswaldo Cruz  
Rua Brigadeiro Gavião nº 540 São Paulo – SP - Brasil  
[mariajhho@yahoo.com.br](mailto:mariajhho@yahoo.com.br)

### **RESUMO**

Estudar a degradação das embalagens de polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD), utilizado para armazenar rejeitos de tório e quais são os efeitos causados quando submetidos à radiação ionizante <sup>60</sup>Co. A radiação provoca mudanças significativas na estrutura macromolecular e, conseqüentemente, nas propriedades das amostras de PEBD e PEAD. A principal conseqüência da radiação em macromoléculas é a formação de radicais livres que podem se movimentar pela matriz polimérica, gerando ligações cruzadas (reticulação). Assim, resultados encontrados são baseados na correlação entre mudanças estruturais provenientes da radiação e propriedades.

### **1. INTRODUÇÃO**

As propriedades macroscópicas e a estrutura macromolecular dos materiais poliméricos podem ser drasticamente afetadas pela radiação ionizante. 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 no tratamento de alimentos com radiação para redução de contagem microbiana e preservação e no isolamento de resíduos radioativos<sup>[1]</sup>.

A radiação provoca mudanças significativas na estrutura macromolecular e, conseqüentemente, nas propriedades do polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de alta densidade (PEAD). Conhece-se que a eficiência de reticulação ocorre na presença de vácuo<sup>[2,3]</sup>, enquanto que a oxidação radioativa e subsequente degradação das macromoléculas é intensificada quando o PE é irradiado em presença de oxigênio<sup>[4,5]</sup>. A principal conseqüência da radiação em macromoléculas é a cisão com conseqüente formação de radicais livres que podem se movimentar pela matriz polimérica, gerando ligações cruzadas (reticulação). Assim, resultados encontrados são baseados na correlação entre mudanças estruturais provenientes da radiação e propriedades.

A degradação oxidativa destes polímeros ocorre por meio da cisão aleatória da cadeia, seguida por outras cisões ao acaso, que levam a uma produção de oligômeros de baixa massa

e a um rápido decréscimo na massa molar. O PEAD, que praticamente não possui ramificações, é termicamente mais estável que o PEBD, que possui um grau de ramificações significativo quando comparado ao PEAD. O mecanismo principal de degradação é a cisão homolítica da cadeia e as reações de transferência ocorrem mais rapidamente nos átomos de hidrogênios ligados a átomos de carbonos terciários. A cisão inicial envolve ligações C-C, pontos de ramificação (como ocorre no PEBD) ou outras ligações fracas que podem ter sido formadas durante o processo de polimerização<sup>[6]</sup>.

Segundo Suarez et al a exposição de PEBD a raios gama envolve reticulação a baixas doses e cisão de cadeia a altas doses de irradiação. A irradiação ao ar induz formação de carbonilas acompanhada de cisão de cadeias conduzindo a um decréscimo de cristalinidade, particularmente a baixas doses. A reticulação e formação de grupos metila também induzidas suprimem a cristalização e tornam o material muito mais rígido<sup>[7]</sup>. Como consequência o material perde propriedades de desempenho.

Embalagens de polietileno de baixa densidade e polietileno de alta densidade (PEBD e PEAD) podem ser usadas para depositar rejeitos. Amostras das bombonas (PEAD), e dos sacos plásticos (PEBD), estão sendo expostas ao rejeito retorter (rejeitos de tório com dose de radiação 230  $\mu$ Sv) de usina de tório, e vêm sendo analisados há dois anos, para verificar o tempo útil de vida dos mesmos. Em paralelo amostras dos mesmos materiais foram expostas à radiação ionizante de fonte gama <sup>60</sup>Co até a dose de 400 kGy.

Através da análise termogravimétrica, que é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura (varredura de temperatura), ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico), pode-se determinar a temperatura de início de degradação. A degradação pode ser acompanhada pela variação da temperatura "onset" (de início de degradação), e pela variação das propriedades mecânicas de resistência à tração e alongamento na tensão máxima.

## **2. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **2.1. Materiais**

Bombona cilíndrica cor azul de polietileno de alta densidade – Metalurgia Barra do Pirai S/A-Matriz. Filme transparente de polietileno de baixa densidade. Retorter (rejeitos sólidos de tório) – IPEN/CQMA.

### **2.2. Métodos**

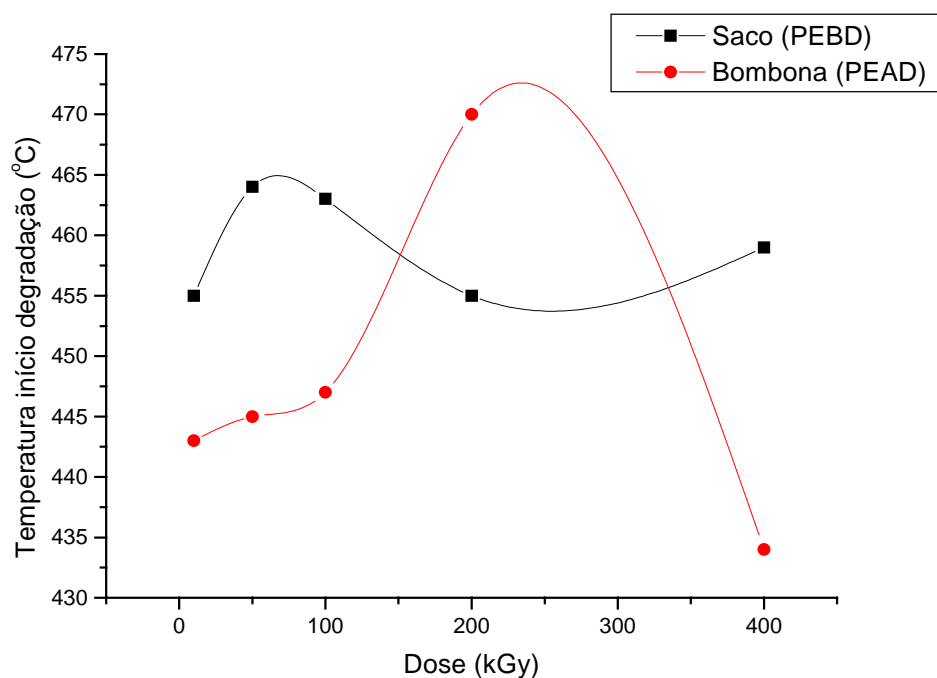
Corpos de prova de amostras de PEAD e PEBD que foram expostas, por 18 meses, a retorter (rejeitos de tório), para verificar o efeito da radiação sofrida sobre a resistência mecânica das amostras. Os ensaios mecânicos foram feitos em Máquina Universal de Ensaios INSTRON modelo 4400R. Nos ensaios mecânicos as amostras foram avaliadas quanto à força de resistência a deformação e deformação máxima na ruptura em teste de tração. Amostras de PEAD e PEBD, foram também irradiadas com radiação ionizante de fonte gama ( $\gamma$ ), em irradiador fonte Cobalto 60 (<sup>60</sup>Co), Gama modelo 220 da inst. ENG. Atomic-Canadá, com atividade de 6917,4 CL operando a 5,72 kGy/h, utilizando-se dose de 50, 100, 200 e 400 kGy.

A análise térmica TGA foi realizada em aparelho Mettler-Toledo SDTA/851<sup>e</sup> (taxa de aquecimento: 10 °C/min, de 25 a 1200 °C, sob fluxo de N<sub>2</sub>( 100mL/min).

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Resultados da estabilidade térmica de amostras de bombonas (PEAD) e filmes plástico de (PEBD).

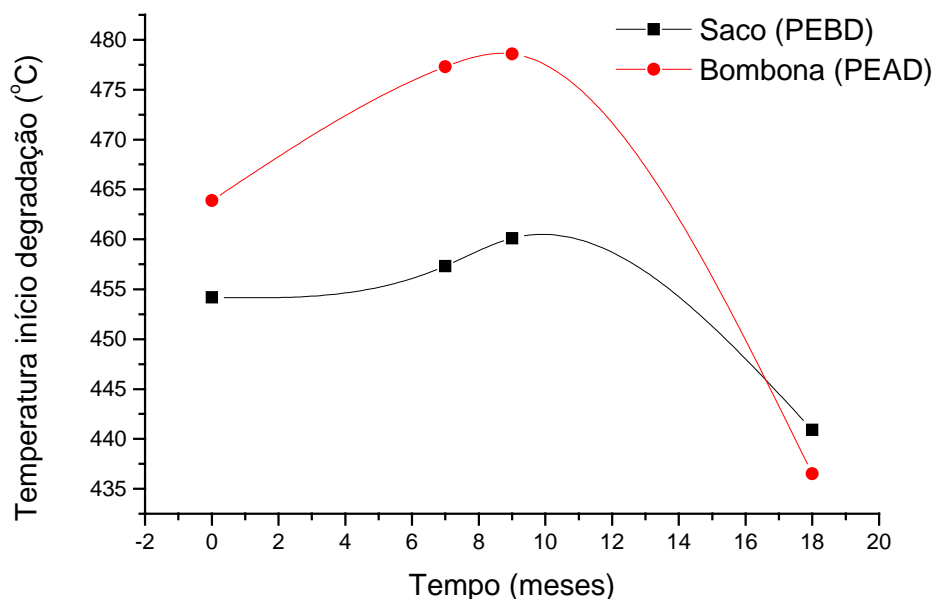
Os resultados da estabilidade térmica estão mostrados através do gráfico Tonset x Dose (kGy), Figura 1- Bombona e filme plástico submetidos a radiação gama ( <sup>60</sup>Co).



**Figura 1- TGA Bombona e Saco Plástico submetidos a radiação gama( <sup>60</sup>Co).**

Observa-se para o PEBD um aumento de temperatura de início de degradação que está associada a reticulação provocada a baixas doses de radiação gama, conforme descrito na literatura [7]. A altas doses observa-se uma queda de resistência a degradação térmica o que indica um material mais fragilizado por mecanismos de cisão de cadeia provocados pela radiação ionizante. O PEAD que inicialmente possui uma estabilidade térmica maior, ao longo do processo de irradiação demonstra uma queda de resistência.

A exposição desses materiais ao retorter mostrou uma tendência a reticulação, como principal mecanismo de degradação, nos dez primeiros meses do contato. A partir deste período observa-se uma perda de resistência térmica tanto para o PEBD quanto para o PEAD em função de degradação ocasionada principalmente por reações de cisão de cadeia.



**Figura 2- TGA Saco Plástico e Bombona em contato com Retorter**

### 3.1.1 Resultados da caracterização mecânica das bombonas (PEAD) e dos filmes plásticos (PEBD), realizados através de ensaios de tração, tensão e alongação.

As tabelas 1 a 4 referem-se aos resultados de resistência a tração e alongação. Observa-se que o PEBD dos sacos plásticos sob exposição de radiação gama perde drasticamente a partir de 50 kGy enquanto que em contato com o retorter mostra ocorrer reticulação durante os seis primeiros meses a partir do que ocorre perda da propriedade.

**Tabela 1.** Caracterização mecânica filme plástico submetida a radiação gama(<sup>60</sup>Co)

Plástico kGy	Tensão na ruptura (MPa)	% de alongação
10	1,2 ± 0,5	189 ± 4
50	1,2 ± 0,3	181 ± 2
100	1,3 ± 0,2	167 ± 11
200	1,5 ± 0,05	141 ± 7
400	1,6 ± 0,08	81 ± 5

Norma ASTM D638 CP: 165x100x0,1mm

**Tabela 2.** Caracterização mecânica filme plástico em contato com retorter

Plástico / mês	Tensão na ruptura (MPa)	% de alongação
0	0,5 ± 0	264 ± 14
6	0,95 ± 0,07	401 ± 13
9	0,8 ± 0,1	438 ± 52

Norma ASTM D412 CP: 40x27x 0,1mm

**Tabela 3.** Caracterização mecânica bombona em contato com retorter

Bombona / mês	Tensão na ruptura (MPa)	% de alongação
0	60,8 ± 13	178 ± 29
7	48,2 ± 4,0	74 ± 6
9	63,8 ± 8,0	100 ± 13

Norma ASTM D412 CP: 40x27x4mm

**Tabela 4.** Caracterização mecânica bombona submetida a radiação gama(<sup>60</sup>Co)

Bombona / kGy	Tensão na ruptura (MPa)	% de alongação
100	126,5 ± 2,5	144 ± 6
200	111,6 ± 2,8	92 ± 5
400	106,4 ± 9	95 ± 11

Norma ASTM D638 CP: 165x100x4mm

Os resultados dos testes de tração estabelecidos para as amostras das bombonas (PEAD), tabela 3 não evidenciaram efeito da reticulação nos primeiros meses (7), quando em contato com o retorter, após nove meses parecem inalteradas. Atribui-se ao tipo de amostra utilizado para o ensaio. Para as amostras submetidas à radiação ionizante onde foi utilizada outra dimensão de corpo de prova observa-se o efeito de reticulação até 100 kGy, considerando-se que sem irradiação a tensão na ruptura é de 60,8 MPa. Acima de 100kGy ocorre perda da propriedade mecânica, tanto de força quanto de alongamento devido a reações de ruptura de cadeias concomitante a reticulação (menor alongação), o que corrobora com a perda também de resistência térmica.

Para as amostras de sacos plásticos (PEBD), observa-se uma variação muito pequena atribuída a uma tendência de reticulação durante os seis primeiros meses de exposição ao retorter após o que a resistência mecânica começa a diminuir, o que está de acordo com a variação de resistência térmica, também pelo fato de demonstrar menor variação. Sob exposição à radiação gama o PEBD não revelou alteração na resistência mecânica, porém a diminuição na alongação indica modificação na estrutura do material.

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados dos ensaios revelaram que tanto a resistência térmica quanto a resistência mecânica dos materiais ensaiados foram alteradas pelas condições de exposição utilizadas. Os resultados obtidos para as bombonas (PEAD), mostraram maior alteração do material em relação ao material dos sacos plásticos.

## AGRADECIMENTOS

CQMA / IPEN, FAPESP

## REFERÊNCIAS BIBLIGRÁFICA

1. Costa C.A., Ferreira M, Leal V.S, Soares M.C, Ajdelsztajn L., Efeito da radiação gama sobre a resistência mecânica de polietileno de alta densidade <http://www.materia.copp.ufrj.br/sarra/artigos/artigo10053> (28/02/2005).
2. Zamotaev, P.V. *Plast Massy*, 1984, **11**, 10
3. Cassidy P.E, Aminabhavi T.M. Enhanced environmental degradation of plastics *J. Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phy* 1981, **21**(1), 89
4. Spadaro G. *Eur Poly Sci*, 1993, **29** (9), 1247
5. Adreopoulus AG, Kampouris E M. Mechanical properties of crosslinked polyethylene *J Appl Polym Sci*, 1986, **31**, 1061.
6. Lucas E.F., Soares B. G. e Monteiro E. E. C. *Caracterização de Polímeros*, Editora e-papers, Rio de Janeiro, 2001.
7. Suarez J.C.M., Monteiro E.E.C., Mano E.B. Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins- Low-density polyethylene *Pol Degrad Stability*, 2002, **75**,150