

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

Ana Beatriz Godoy Isoldi⁽¹⁾, Salmo Cordeiro do Rosário⁽²⁾, Leonardo Gondim de Andrade e Silva⁽¹⁾

⁽¹⁾Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes, 2.242
05508-900 Butantã, São Paulo-SP, Brasil

⁽²⁾Plásticos Muller S.A. Ind. e Com.
R. Professor Francisco Morato, 4.340
05520-901 Bairro Ferreira, São Paulo-SP, Brasil

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 blends 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 estudar a aplicação da radiação ionizante (feixe de elétrons) na esterilização de poli(tereftalato de etileno) reciclado, avaliando os possíveis efeitos causados pela radiação em suas propriedades.

Keywords: poly(ethylene terephthalate), recycling, sterilization, irradiation, electron beam.

I. 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 largamente 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 a 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 leveza/resistência, fatores decisivos para sua aplicação no setor de embalagens.

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 e o seu consumo aumentará 11% ao ano até o ano dois mil e cinco, conforme pesquisa fornecida pela empresa de consultoria *Arthur Andersen*[2]. Os investimentos declarados para este segmento também são bastante significativos R\$ 260 milhões.

O crescimento do uso do PET porém não tem sido acompanhado pela produção interna do polímero, criando o interesse em reciclá-lo.

A separação 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 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 características do PET são mantidas próximas aos níveis originais, obtendo propriedades aceitáveis comparadas ao PET virgem.

Segundo a literatura[3], 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) constatados, explicaram o aumento do módulo de Young e da perda de utilidade.

Em outro trabalho[4], 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.

Este trabalho tem como objetivo abordar a aplicação da radiação ionizante (feixe de elétrons) na esterilização de embalagens de poli(tereftalato de etileno) reciclado.

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.

Algumas modificações nas propriedades do PET reciclado podem ser observadas em decorrência da interação da radiação com este material, provocando alterações na sua estrutura.

Poli(tereftalato de etileno) – PET. Como família, os poliésteres são materiais produzidos pela polimerização de um ácido dicarboxílico e um glicol ou um bisfenol (álcool dihidroxilados) com eliminação de água. São polímeros de cadeia heterogênea aromática e que têm grupo éster constituinte (R-CO-O-R'). A sequência 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.

O PET é um plástico de engenharia e possui excelente combinação de rigidez e 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 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[5].

Modificação de Polímeros por Radiação Ionizante. Os polímeros são materiais orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam elevada massa molar. Algumas modificações nas propriedades químicas e físicas, tais como elétricas, mecânicas, e ópticas dos polímeros são observadas em decorrência das interações da radiação com os mesmos, acarretando em uma mudança na sua estrutura.

As radiações ionizantes ao interagirem com o material, transferem energia ao material, provocando excitação e ionização das moléculas, o que pode produzir modificações permanentes na estrutura físico-química do polímero. Durante o processo de radiação, a energia absorvida poderá ser distribuída ao longo da cadeia polimérica.

A irradiação de polímeros é utilizada pelas indústrias para modificar polímeros por meio da reticulação e da cisão da cadeia polimérica, e da enxertia (para a produção de polímeros enxertados).

Os dois efeitos principais em um polímero submetido a radiação são:

Cisão. A cisão da cadeia principal ocorrendo como um rompimento aleatório (randômico) das ligações C-C da cadeia principal, o qual reduz a massa molar do polímero, promovendo a formação de gases e insaturações, com a perda das propriedades mecânicas. O local onde ocorrerá a cisão será determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero. Este processo é conhecido como degradação;

Reticulação (crosslinking). Resulta na formação de várias ligações cruzadas (rede tridimensional insolúvel), com o aumento da massa molar do polímero. A reticulação é um processo por meio do qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente de uma molécula simples, resultando em um acréscimo na massa molar média do polímero e podendo resultar na melhoria de suas propriedades químicas, físicas, térmicas e mecânicas[6,7,8].

Os aspectos que influenciam no efeito da radiação de polímeros, levando a predominância da cisão, reticulação ou de ambas, estão relacionados com a estrutura química do polímero, morfologia, grau de cristalinidade, estado em que se encontra o polímero durante a irradiação, atmosfera da irradiação, entre outros[9].

II. PARTE EXPERIMENTAL

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 esterilização, 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 RECI-PET, 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 Mueller seguindo as normas necessárias de acordo com o ensaio realizado.

A secagem antes do processo de injeção é fundamental para avaliação dos resultados finais, 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.

Os cuidados de secagem, desumidificação e cristalização (ocorre simultaneamente com a secagem) são também imprescindíveis.

É importante ressaltar que devido a alta higroscopicidade do PET, a radiação pode ocasionar a radiólise da água, danificando o material, tendo a perda de suas propriedades, reforçando a necessidade da sua secagem.

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.

As irradiações foram feitas em um acelerador de elétrons JOB 188 de 0,5 MeV a 1,5 MeV e corrente de 0,1 mA a 25 mA.

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

Foram realizados os ensaios de: Resistência à Tração (ASTM D638); Resistência ao Impacto Izod-23°C (ASTM D256), Alongamento (ASTM D638); Dureza Shore D (ASTM D2240); Resistência a Flexão (ASTM D790) e Módulo de Flexão (ASTM D790).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos nas amostras de PET reciclado não irradiadas, as quais foram adotadas como parâmetro.

De acordo com os resultados obtidos nas diferentes amostras do PET, observa-se que não há grandes variações em suas propriedades mecânicas.

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos nas amostras de PET reciclado irradiado, onde suas propriedades se tornaram ainda mais próximos, visto que o comportamento das quatro amostras foi semelhante.

As amostras de PET recicladas ao serem irradiadas a 25kGy aumentaram sua resistência à tração indicando que houve uma reticulação do polímero. A resistência ao impacto e a dureza das amostras de PET recicladas não

foram alteradas com a radiação. Também observou-se uma diminuição no alongamento e um aumento da resistência a flexão comprovando a reticulação do PET.

É importante ressaltar que com o aumento da dose de radiação o polímero se torna mais rígido, até um ponto que se torna frágil.

TABELA 1. Ensaios Realizados nas Amostras Não Irradiadas

ENSAIOS	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)	0,18	0,18	0,18	0,18
Alongamento (%)	429,17	568,53	460,97	647,83
Dureza Shore D	76	80	80	79
Resistência a Flexão (MPa)	67,21	82,75	79,14	70,65
Módulo de Flexão (MPa)	1693,39	2163,45	1953,22	2054,67

TABELA 2. Ensaios Realizados nas Amostras Irradiadas

ENSAIOS	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	0,18	0,18	0,18
Alongamento (%)	13,09	12,71	13,42	11,25
Dureza Shore D	78	81	81	81
Resistência a Flexão (MPa)	82,99	88,03	91,72	83,73
Módulo de Flexão (MPa)	2324,50	2588,8	2583,9	2406,10

IV. CONCLUSÃO

A esterilização das embalagens de Poli(tereftalato de etileno) - PET reciclado é um processo extremamente eficaz, pois além da sua esterilização e a do produto embalado proporciona melhoria em algumas de suas propriedades mecânicas, por meio da reticulação, o que nos faz supor que ocasionou também uma melhoria na propriedades de barreira a gases, um item que poderá ser estudado posteriormente.

REFERÊNCIAS

- [1] HIROMOTO G.; DELLAMANO J. C.; MARUMO J. T.; ENDO L. S.; VICENTE R.; HIRAYAMA T., **Apostila: Introdução à Gerência de Rejeitos Radioativos** - Departamento de Rejeitos Radioativos - IPEN - 1999.
- [2] ANDERSEN, A., **Catálogo Perspectivas de Investimentos da Indústria de Embalagens para Alimentos e Bebidas.**
- [3] NASCIMENTO, C.R.; PACHECO, E.B.A.V.; DIAS, M.L., **Reciclagem de Garrafas de PET.** Revista Química Industrial- n°706/707. Março-Agosto; 1996.
- [4] MANCINI, S.D.; ZANIN, M.; BEZERRA, M.N., **Estudo Comprova Viabilidade da Injeção Direta do PET Reciclado.** Revista Plástico Industrial. Setembro; 1998.
- [5] ALVES, R.M.V.; OLIVEIRA, L.M.; DE COLTRO, L.; GARCIA, E.E.C.; SARANTÓPOULOS, C.I.G.L.; PADULA, M., **Ensaio para Avaliação de Embalagens Plásticas Rígidas.** Centro de Tecnologia de Embalagem ; Campinas. 1998.
- [6] ABRAMYAN, E.A., **Industrial Electron Accelerators and Applications, Institute for High Temperatures, USSR Academic of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, London, 1988.**
- [7] ARTEL, B.W.H., **Efeito da Radiação em Polímeros.** Revista Plástico Moderno. Agosto, 2000.
- [8] YAMASAKI, M.C.R., **A cura de tintas, vernizes e revestimentos por ultravioleta e feixe de elétrons; IPEN & ATBCR, SP, 1997.**
- [9] MORAES, R., **A Tolerância dos Polímeros à Radiação.** Revista Plástico Moderno. Agosto, 2000.

ABSTRACT

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 costumes 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 discuss the application of the radiation (electron beam) in the sterilization of packings of recycled poly(ethylene

terephthalate) – PET, evaluating the possible effects on their properties.