

# RECICLAGEM DO PET PÓS-CONSUMO E ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE EM SUAS PROPRIEDADES

A. C. Santos, L. G. A. Silva  
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CENEN/SP  
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária  
05508-000 São Paulo - SP  
[lgsilva@ipen.br](mailto:lgsilva@ipen.br)

## RESUMO

*Os materiais plásticos possuem papel importante na transformação do estilo de vida das pessoas e é cada vez mais utilizado na produção e consumo da população mundial. Dentro do grande universo das embalagens plásticas disponíveis no mercado atual, foi realizada, no decorrer deste trabalho, a reciclagem mecânica das embalagens pós-consumo, produzidas a partir do polímero PET, e mais especificamente, as garrafas utilizadas na embalagem de bebidas em geral. Portanto, o objetivo deste trabalho foi reciclar o PET de origem pós-consumo e avaliar os efeitos provocados pela ação da radiação ionizante nas propriedades deste polímero reciclado, tendo como referência o PET virgem. Com base nos resultados obtidos concluiu-se que os efeitos provocados pela ação da radiação ionizante no polímero PET provocaram a predominância das reações de cisão da cadeia principal, com conseqüente diminuição da massa molar do polímero. Tal fato foi comprovado pelos ensaios de índice de fluidez e viscosidade intrínseca.*

Palavras-chave: PET, radiação ionizante, reciclagem.

## INTRODUÇÃO

A maioria dos países enfrenta grandes desafios para controlar e organizar a geração e a disposição dos resíduos sólidos urbanos. Milhões de toneladas desses resíduos são gerados anualmente pela população e pelas indústrias. Levantamentos

efetuados nos EUA, no início dos anos 90, revelam que 73% desses resíduos eram destinados a aterros sanitários, 14% incinerados e apenas 13% reciclados <sup>(1)</sup>.

Devido principalmente ao maior rigor com as regulamentações ambientais, no que tange a contaminação do solo e da água, a prática da destinação dos resíduos em aterros devem se tornar cada vez mais restrita.

Um dos principais fatores de restrição está no volume ocupado pelos resíduos, sabe-se que, a capacidade de um aterro corresponde diretamente ao volume disponível no local. A maioria dos plásticos ocupa um volume relativamente grande no fluxo dos resíduos urbanos, além de apresentarem elevada resistência a biodegradação. A partir da década de 90, estas características promoveram severos ataques à indústria de materiais e embalagens plásticas, por parte dos ambientalistas e dos profissionais da área de resíduos urbanos <sup>(1)</sup>.

Os materiais plásticos possuem papel importante na transformação do estilo de vida das pessoas e é cada vez mais utilizado na produção e consumo da população mundial. O plástico tornou possível o fenômeno do crescimento de produtos descartáveis.

Dentro do grande universo dos plásticos e embalagens plásticas disponíveis no mercado atual, no decorrer deste trabalho, vamos nos ater ao processo de reciclagem mecânica das embalagens pós-consumo, produzidas a partir do polímero PET, poli(tereftalato de etileno) e mais especificamente às garrafas utilizadas na embalagem de bebidas em geral, como por exemplo, bebidas carbonatadas, água mineral, isotônicos e similares.

O PET é um polímero produzido por condensação, por meio da reação entre o ácido tereftálico (PTA) ou, dimetil tereftalato (DMT) e, o etileno glicol (EG). A polimerização ocorre por aquecimento dos reagentes na presença de um catalisador de antimônio, com remoção de água ou metanol.

Sabe-se que a radiação ionizante pode promover alterações nas cadeias poliméricas por meio das reações de cisão e reticulação. Buscando encontrar opções para o processo de reciclagem agregou-se ao trabalho o estudo do efeito da radiação ionizante, com elétrons provenientes de aceleradores de elétrons no PET reciclado de

origem pós-consumo. As modificações provocadas pela ação desta energia foram avaliadas pelas alterações das propriedades químicas e térmicas do polímero <sup>(2,3)</sup>.

Este trabalho dá prosseguimento aos estudos do efeito da radiação sobre o PET reciclado <sup>(2)</sup> iniciado pelo grupo que atua na linha de pesquisa sobre processamento e modificação de polímeros por radiação do IPEN. Existem poucos trabalhos na literatura sobre irradiação de PET reciclado <sup>(2, 4-6)</sup>.

O objetivo deste trabalho foi o estudo da reciclagem do PET, de origem pós-consumo, e avaliar os efeitos provocados pela ação de diferentes doses de radiação ionizante, em algumas propriedades químicas e térmicas do polímero reciclado tendo como referência o PET virgem.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

Para atingir os objetivos propostos neste trabalho realizaram-se os ensaios com dois tipos de materiais, na forma de grãos cristalizados:

PET virgem – co-polímero grau garrafa, comercializado no país.

PET reciclado super-lavado.

### Reciclagem

Utilizou-se um processo de reciclagem das garrafas PET de origem pós-consumo, com etapas complementares de limpeza. Comercialmente, este processo é conhecido como super-lavagem. As etapas complementares de limpeza e enxágüe permitem a redução praticamente total das contaminações presente nos *flakes*.

Soluções químicas contendo soda cáustica e detergente foram preparadas em concentrações suficientes de modo a permitir a remoção das impurezas presentes no material, principalmente o adesivo utilizado na fixação dos rótulos das garrafas. Desta forma esses fragmentos foram descolados, separando-se dos flocos de PET por flutuação. O adesivo foi arrastado pela solução.

Posteriormente, os *flakes* foram enxaguados com água quente, assegurando a eliminação de contaminações advindas do processo.

Lavadoras, centrífugas, tanques de decantação, silos, transporte pneumático, e roscas transportadoras foram os equipamentos utilizados nestas operações.

Os efluentes do processo foram tratados por processo físico-químico, e cerca de 80% da água foi reutilizada.

Em seguida, alimentadores pneumáticos transportaram os *flakes* para os silos de secagem. Nestes silos o material permaneceu por cerca de 4 horas, em temperatura de 160°C, mantidas com fluxo de ar seco, a um ponto de orvalho (PO), inferior a -30°C. O silo de secagem ficou posicionado sobre a abertura de alimentação da extrusora.

Finalizando o processo de reciclagem os grãos amorfos foram transportados para o cristalizador, aquecidos à temperatura de 160°C e, resfriados à temperatura em torno de 50°C, que está abaixo da temperatura de transição vítrea do polímero, (73°C). O produto final PET granulado e cristalizado de origem pós-consumo, foi utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

Por se tratar de um material higroscópico, é recomendado que antes de qualquer processamento, seja efetuada a pré-secagem do polímero. Tal procedimento permite evitar reações de hidrólise, alterando os resultados. Desta forma, todas as amostras foram submetidas à pré-secagem em estufa por 3 horas a 145°C antes de serem processadas.

#### Irradiação das amostras

Nas irradiações das amostras de PET com feixe de elétrons utilizou-se o acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188 de energia de 0,5MeV a 1,5MeV e corrente de 0,3mA a 25mA.

A fim de avaliar a interferência das reações de oxidação no polímero, as irradiações das amostras foram realizadas, em atmosferas de oxigênio e de nitrogênio nas doses de 15, 25, 35, 50 e 100kGy.

#### Índice de fluidez

O índice de fluidez (MFI) é expresso em g/10 min. Os valores obtidos nos mostram a quantidade de material que atravessa um orifício calibrado em condições de pressão, temperatura e tempo conforme recomendado pela norma ASTM D 1238.

### Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca (IV) é a propriedade que define a qualidade e resistência de polímeros. Tem como unidade a recíproca da concentração, ou seja, dl/g. O valor do IV é uma medida indireta da massa molar do polímero. Esta técnica é a mais empregada na tecnologia do PET para controle de produção e especificação da resina <sup>(7)</sup>. O método das análises foi baseado na norma ASTM D 2857.

### Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O DSC de compensação de potência é um calorímetro que mede diretamente a energia envolvida nos eventos térmicos. A amostra e a referência são aquecidas ou resfriadas em fornos separados idênticos. O princípio de funcionamento do equipamento pressupõe que a amostra e referência sejam mantidas sempre em condições isotérmicas. Assim, se a amostra sofre alteração de temperatura promovida por um evento endotérmico ou exotérmico, os termopares detectam a diferença de temperatura entre a referência, e o equipamento, automaticamente, modifica a potência de entrada de um dos fornos (da amostra ou da referência), de modo a igualar a temperatura de ambos. A diferença entre o calor fornecido à amostra e à referência (dH/dt) é registrada em função da temperatura (T) ou do tempo (t) <sup>(8)</sup>.

Os ensaios de DSC foram realizados de acordo com a norma ASTM D 3418.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Índice de viscosidade e índice de fluidez

Na TAB. 1 são apresentados os resultados obtidos na determinação do MFI e IV das amostras da resina PET virgem não irradiada (referência) e irradiadas com feixe de elétrons em atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.

TABELA 1 - MFI e IV das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons em atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

DOSE - kGy	Feixe e <sup>-</sup> O <sub>2</sub>		Feixe e <sup>-</sup> N <sub>2</sub>	
	MFI	IV	MFI	IV
Não irradiada	18,71	0,84	18,71	0,84
15	23,30	0,79	21,50	0,81
25	22,40	0,80	21,74	0,81
35	22,08	0,80	22,45	0,81
50	26,73	0,76	27,76	0,76
100	29,10	0,76	31,63	0,73

Na TAB. 2 são apresentados os resultados obtidos na determinação do MFI e do IV das amostras do PET super-lavado, não irradiada e irradiadas com diferentes doses, nas mesmas condições estabelecidas para o PET virgem

TABELA 2 - MFI e IV das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons em atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

DOSE - kGy	Feixe e <sup>-</sup> O <sub>2</sub>		Feixe e <sup>-</sup> N <sub>2</sub>	
	MFI	IV	MFI	IV
Não irradiada	31,82	0,73	31,82	0,73
15	37,02	0,70	36,90	0,70
25	36,99	0,70	40,69	0,68
35	37,10	0,69	41,45	0,67
50	39,31	0,68	51,87	0,63
100	40,03	0,67	58,15	0,60

De acordo com as TAB. 1 e 2 observa-se que todas as amostras irradiadas sofreram modificações nos resultados dos ensaios da determinação do MFI e do IV, quando comparadas aos materiais não irradiados. As modificações avaliadas indicam tendência de queda para os resultados da determinação do IV, e conseqüentemente aumento nos valores do MFI, indicando uma diminuição na massa molar das amostras de PET irradiadas.

Não foram observadas mudanças relevantes entre a irradiação em atmosfera de oxigênio e de nitrogênio como pode ser observado nas TAB. 1 e 2.

## Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na FIG.1 é apresentada a curva típica de aquecimento do polímero PET virgem não irradiado (referência).

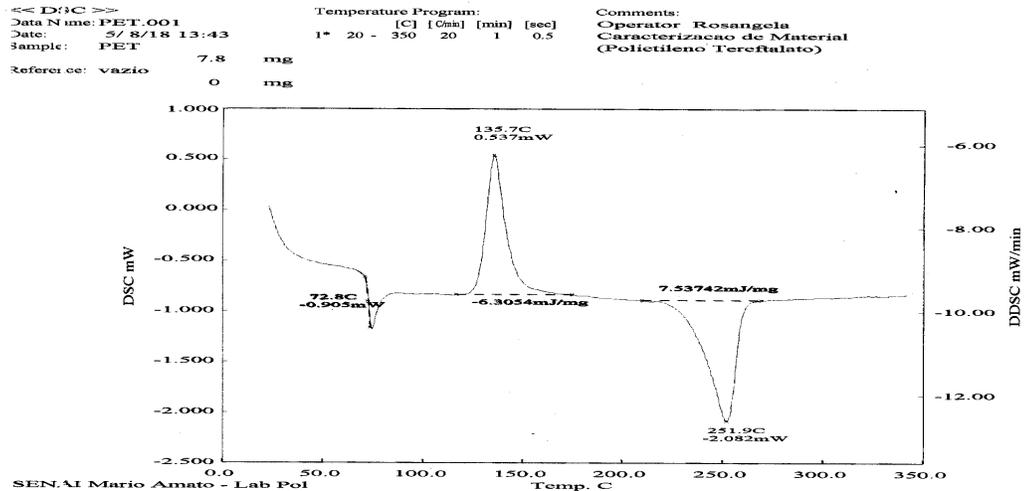


FIGURA 1 – Curva DSC do PET virgem não irradiada (referência)

A curva DSC do polímero virgem mostra a temperatura de transição vítrea  $T_g = 72,8^\circ\text{C}$ , a temperatura de cristalização  $T_c = 135,7^\circ\text{C}$ , com entalpia de cristalização de  $-6.3054 \text{ mJ.mg}^{-1}$ , e a temperatura de fusão  $T_m = 251,9^\circ\text{C}$ , com entalpia de fusão de  $7.53742 \text{ mJ.mg}^{-1}$ .

A curva típica de aquecimento da amostra do PET virgem irradiado com dose de 100 kGy, pelo processo de irradiação com feixe de elétrons, é mostrada na FIG.2.

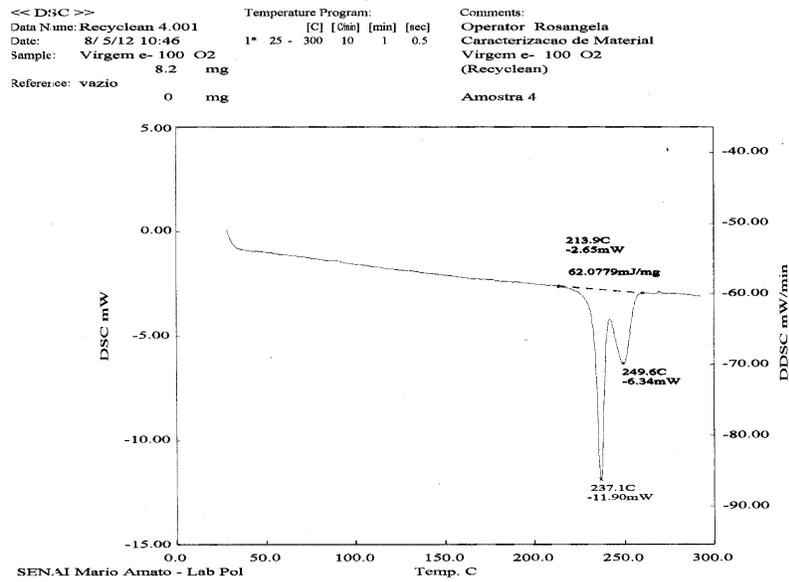


FIGURA 2 – Curva DSC da amostra de PET virgem irradiada com dose de 100kGy

As amostras testadas encontravam-se cristalizadas e, portanto não foram detectadas a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) desses materiais.

As variações que se observa entre as curvas de DSC das amostras irradiadas não são significativas.

Na FIG. 3 é mostrada a curva DSC da amostra irradiada com feixe de elétrons com dose de 100kGy, para o PET super-lavado.

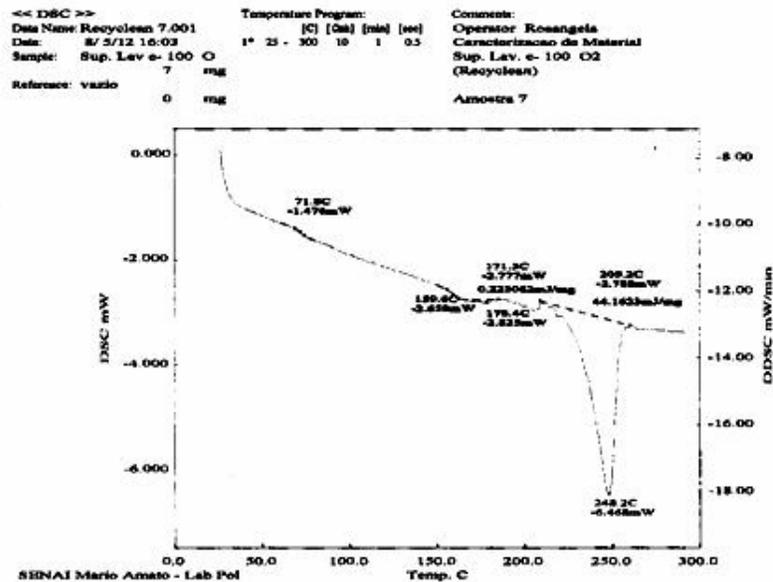


FIGURA 3 – Curva DSC da amostra do PET super-lavado irradiada com dose de 100kGy

Foram observadas pequenas diminuições nos valores obtidos da  $T_m$  das amostras irradiadas, porém pode-se dizer que as variações não são significativas (em torno de 5%).

Por outro lado, detectaram-se variações significativas nos valores obtidos das entalpias de fusão. O PET super lavado irradiado por elétrons acelerados, com dose de 100kGy apresentou diminuição dos valores de entalpia da ordem de  $34.922 \text{ mJ.mg}^{-1}$ , o que representa variação de 47,1%, em relação ao PET virgem irradiado. Estima-se que estas variações aconteceram devido à diminuição da massa molar do polímero.

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, conclui-se que os efeitos provocados pela ação da radiação ionizante no polímero PET virgem e reciclado provocou a predominância das reações de cisão aleatória da cadeia principal, com conseqüente diminuição da massa molar do polímero. A diminuição da massa molar é diretamente proporcional à dose aplicada.

Nas amostras submetidas a doses mais elevadas, como as amostras irradiadas com 100kGy, observou-se pequenas alterações nas propriedades químicas, com exceção da viscosidade intrínseca, não apresentaram alterações significativas, ou seja, a estrutura química do polímero praticamente não sofreu alterações, sendo que apenas o tamanho das cadeias é que diminuiu.

Em relação às propriedades térmicas, pode-se concluir que os valores menores detectados para a temperatura de fusão  $T_m$  e para as respectivas entalpias também ocorreram em função da diminuição da massa molar das amostras irradiadas.

O processo de reciclagem com super-lavagem permitiu a produção de PET reciclado pós-consumo com perdas menos significativas da viscosidade intrínseca.

Uma vez que sob os efeitos da radiação ionizante ocorram predominância das reações de cisão das cadeias poliméricas, pode-se sugerir o estudo da utilização dos processos de irradiação para a reciclagem química do PET, uma vez que na reciclagem química, é necessária a depolimerização das moléculas. Provavelmente, cadeias menores consumirão quantidades menores de energia no processo químico.

## REFERÊNCIAS

1. EHRIG, R. J. **Plastics Recycling – Products and processes**, Hanser Publishers, New York, 1992
2. ROSSINI, E. L. **Obtenção da blenda polimérica PET/PP/PE/EVA a partir de “garrafas PET” e estudo das modificações provocadas pela radiação ionizante**. 2005, 151p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
3. ISOLDI, A. B. G. **Estudo do efeito da dose de esterilização sobre as propriedades do poli (tereftalato de etileno) - PET reciclado**. 2003, 72p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.
4. ISOLDI, A.B.G.; ROSARIO, S. C.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da dose de radio esterilização sobre as propriedades do poli (tereftalato de etileno) – PET reciclado. **Revista Brasileira de Pesquisas e Desenvolvimento**, v.4, n.3, p. 1665-1668, 2002.

5. BURILLO, G.; HERRERA-FRANCO, P.; VAZQUEZ, M.; ADEM, E. Compatibilization of recycled and virgin PET with radiation-oxidized HDPE..., v.63, n.3-6, p. 241-244, 2002.
6. TÓTH, K.; CZVIKOVSKY, T.; ABD-ELHAMID, M. Radiation-assisted PET recycling using glass fiber reinforcement and reactive additives. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 69, n. 2, p. 143-147, 2004.
7. RHODIA-STER. *Manual Técnico - RHOPET*, São Paulo 1998.
8. CARNEVAROLO JUNIOR, S. V. *Ciência dos Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, 2004.

## **RECYCLING OF THE PET POST-CONSUMPTION AND STUDY OF THE EFFECT OF THE IONIZING RADIATION IN ITS PROPERTIES**

### ABSTRACT

Plastic materials have important role in the transformation in the life style of people and are more and more used in the production and consumption of the world-wide population. Within the great universe of the available plastic packing in the current market, it was carried through, in elapsing of this work, the recycling mechanics of the packing post-consumption, produced from the polymer PET, and more specifically, the bottles used in the drink packing in general. Therefore, the objective of this work was to recycle the PET of origin post-consumption and to evaluate the effect provoked by the action of the ionizing radiation in the properties of this recycled polymer, having as reference the virgin PET. On the basis of the obtained results it was concluded that the effect provoked by the action of the ionizing radiation in polymer PET had provoked the predominance of the reactions of scission of the main chain, with consequent decrease of the molar mass of polymer. Such fact was proven by the flow index essay and intrinsic viscosity.

Key-words: PET, ionizing radiation, recycling.