

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

**ESTUDO DA RECICLAGEM DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET  
PÓS-CONSUMO E DE SUAS PROPRIEDADES, QUANDO SUBMETIDO À  
RADIÇÃO IONIZANTE**

**ANTONIO CLAUDIO DOS SANTOS**

**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  
2008**

**Dedico este trabalho:**

- Aos meus pais Casimiro e Yolanda, in memoriam;
- À minha família, pelo incentivo e apoio em todos os momentos da minha vida, e no decorrer desta conquista;
- À minha filha Flávia pela paciência e ajuda neste trabalho.

## AGRADECIMENTOS

Ao estimado amigo e orientador Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva pela convivência, pela oportunidade de fazer este trabalho gratificante, e pela competência com que me orientou nos momentos decisivos;

Ao Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares CTR-IPEN-CENEN/SP pelo apoio nos ensaios de irradiação;

A todo pessoal da CPG, pelo empenho e dedicação com os alunos da pós-graduação;

Ao amigo e professor Dr. Hélio Wiebeck, por todo incentivo e motivação;

A todos os professores das matérias cursadas, pela dedicação e empenho que estimulam e executam seu trabalho;

Aos colaboradores Débora Harumi Sugiura, Gutemberg Freire da Rocha, Amauri Lins dos Santos e operadores da Recyclean Polímeros, que muito contribuíram na produção dos materiais e execução dos ensaios de MFI utilizados no trabalho;

Ao amigo Wander Burielo, à professora Silvia Helena Carabolante, ao coordenador Kleber Augusto Zotovici e toda a equipe do laboratório de Polímeros da Escola SENAI Mário Amato pela ajuda na realização dos ensaios de DSC;

Ao amigo Antonio Carlos Cardille do Laboratório Solutech pelo apoio e presteza nos ensaios de Espectroscopia Vibracional e *Compare*.

À amiga Ana Beatriz Isoldi pelo estímulo e motivação para o re-início da vida acadêmica.

# **ESTUDO DA RECICLAGEM DO POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) - PET PÓS-CONSUMO E DE SUAS PROPRIEDADES, QUANDO SUBMETIDO À RADIAÇÃO IONIZANTE**

**Antonio Cláudio dos Santos**

## **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 pela população mundial. O material plástico tornou possível o fenômeno do crescimento de produtos descartáveis. Como consequência desta conjuntura, a reciclagem desses materiais torna-se opção obrigatória da sociedade moderna. A economia proporcionada pela reutilização dos materiais reciclados é vantajosa não apenas em consideração à reutilização dos recursos naturais envolvidos nestes produtos, mas principalmente pelo benefício proporcionado no que tange a preservação das questões ambientais. Dentro do grande universo dos plásticos e embalagens plásticas disponíveis no mercado atual, no decorrer deste trabalho, foi realizada a reciclagem mecânica das embalagens pós-consumo, produzidas a partir do polímero PET, e mais especificamente às garrafas utilizadas na embalagem de bebidas em geral como, por exemplo, bebidas carbonatadas, água mineral, isotônicos e similares. Portanto, o objetivo deste trabalho foi estudar a reciclagem do PET de origem pós-consumo, e avaliar os efeitos provocados pela ação de diferentes doses de 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 a partir de feixe de elétrons proveniente de aceleradores de elétrons e, raios gama emitidos por fonte de  $^{60}\text{Co}$ , promoveram a predominância das reações de cisão aleatória da cadeia principal do PET, com conseqüente queda da massa molar do polímero. Fato este comprovado pelos ensaios de índice de fluidez e viscosidade intrínseca. Também foi realizada a análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) comprovando a diminuição da massa molar do PET irradiado.

# **STUDY OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) – PET POST- CONSUMPTION AND ITS PROPERTIES WHEN IT IS UNDERGONE IONIZING RADIATION**

**Antonio Cláudio dos Santos**

## **ABSTRACT**

The plastic materials have an important role in the life style changing, in the lives of the people and it is more and more utilized in the production and consumption by the world population. By the plastic utilization, it became possible the growth phenomenon of disposable products. As a consequence of this conjecture, the recycling of these materials becomes an obliging option of the modern society. The economy provided by the reutilization of the recycling materials is advantageous not only in consideration to the reutilization of the natural resources involved in these products, but specially for its benefit provided in which concern to the preservation of the environmental matters. Within the big universe of the plastics and plastic packaging materials, available in the current market, it was carried out, during this work, the mechanical recycling of the packagings post-consumption, produced from PET polymer and more specifically, the bottles used in packagings for beverages as a whole; such as carbonated beverages, mineral water, isotonics, and so on. Thus, the aim of this work was to recycle the PET post-consumption and evaluate the effects provoked by the action of different ionizing radiation doses, in the properties of this recycled polymer, based on virgin PET. Based on the conclusive results, it was taken for granted that the effects provoked by the action of the ionizing radiation from the electron beam by electron accelerators and gamma rays emitted by  $^{60}\text{Co}$  source in the virgin and recycled PET polymer promoted the predominance of the scission reactions at random of the main chain, with consequent decrease of the polymer molecular weight. Such fact was corroborated by the flow index essay and intrinsic viscosity. It was also carried out, thermal analysis by Differential Scanning Calorimetry (DSC) proving the decreasing of molecular weight in the irradiated PET samples.

## SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS.....</b>	<b>13</b>
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA.....</b>	<b>14</b>
3.1 Poli(tereftalato de etileno) - PET .....	14
3.2 Química da resina PET.....	14
3.3 Degradação do polímero PET.....	17
3.3.1 Hidrólise.....	17
3.3.2 Degradação térmica.....	18
3.4 Radiação.....	19
3.4.1 Unidades de radiação.....	20
3.4.2 Radiação ionizante.....	21
3.4.3 Irradiação em polímeros.....	22
3.4.4 Aceleradores de elétrons. ....	24
3.4.5 Fontes de Cobalto-60 .....	26
3.5 Processos de reciclagem .....	30
3.5.1 Reciclagem química .....	30
3.5.2 Reciclagem mecânica .....	31
3.5.2.1 Coleta e pré-seleção das garrafas .....	32
3.5.2.2 Processo de moagem e pré-lavagem das garrafas .....	33
3.6 Utilização da radiação na reciclagem de PET.....	35

<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	36
4.1 Materiais .....	36
4.2 Reciclagem com super-lavagem.....	36
4.3 Pré-secagem do PET .....	41
4.4 Irradiação das amostras .....	41
4.5 Métodos de análise .....	41
4.5.1 Índice de fluidez .....	41
4.5.2 Viscosidade Intrínseca .....	42
4.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	42
4.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC de compensação de potência).....	43
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	44
5.1 Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV).....	44
5.2 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	50
5.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	53
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	59
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	60
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	61

## LISTA DE TABELAS

### Página

- TABELA 1. Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.....44
- TABELA 2. Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.....45
- TABELA 3. Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.....47

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
FIGURA 1. Esterificação direta do PTA.....	15
FIGURA 2. Transesterificação do DMT.....	15
FIGURA 3. Polimerização em fase líquida.....	16
FIGURA 4. Polimerização em fase sólida.....	16
FIGURA 5. Reação de degradação térmica do PET.....	18
FIGURA 6. Representação esquemática da ionização de um átomo.....	20
FIGURA 7. Representação esquemática da ocorrência da reticulação em uma cadeia polimérica.....	24
FIGURA 8. Sistema de varredura do feixe do acelerador de elétrons do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN.....	26
FIGURA 9. Esquema representativo da emissão de energia e partículas por um núcleo instável.....	27
FIGURA 10. Foto de um irradiador de $^{60}\text{Co}$ tipo <i>Gammacell-220</i> .....	29
FIGURA 11. Conjunto de lavadoras e secadoras.....	34
FIGURA 12. Silo de secagem posicionado na alimentação da extrusora.....	37
FIGURA 13. Conjunto secador desumidificador para PET.....	38
FIGURA 14. Extrusora para termoplásticos.....	39
FIGURA 15. Filtro de extrusão.....	40
FIGURA 16. Viscosidade intrínseca das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de $\text{O}_2$ e de $\text{N}_2$ com diferentes doses de radiação.....	45
FIGURA 17. Viscosidade intrínseca das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de $\text{O}_2$ e de $\text{N}_2$ com diferentes doses de radiação.....	46

FIGURA 18. Viscosidade intrínseca das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O <sub>2</sub> e de N <sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.....	47
FIGURA 19. Comparação da viscosidade intrínseca das amostras de PET não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com diferentes doses de radiação em atmosfera de oxigênio.....	49
FIGURA 20. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy.....	50
FIGURA 21. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy.....	51
FIGURA 22. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy.....	52
FIGURA 23. Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra de PET virgem não irradiada (referência).....	53
FIGURA 24. Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de PET virgem irradiadas com dose de 100kGy (A – raios gama; B – feixe de elétrons).....	54
FIGURA 25. Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de PET super-lavado irradiadas com dose de 100kGy (C – raios gama; D – feixe de elétrons).....	56
FIGURA 26. Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de PET pré-lavado irradiadas com dose de 100kGy (E – raios gama; F – feixe de elétrons).....	57

## 1 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 (EHRIG, 1992).

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 (EHRIG, 1992).

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.

Este trabalho dá prosseguimento aos estudos do efeito da radiação sobre o PET reciclado (ISOLDI, 2003) iniciado pelo grupo que atua na linha de pesquisa sobre processamento e modificação de polímeros por radiação. Existem poucos trabalhos na literatura sobre irradiação de PET reciclado (ISOLDI *et al.*, 2002; BURRILLO *et al.*, 2002; TOTH, *et al.* 2004; ROSSINI, 2005).

## 2 OBJETIVOS

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, nas propriedades químicas e térmicas do polímero reciclado, tendo como referência o PET virgem.

A viscosidade intrínseca (IV) é a propriedade química que define a qualidade e a resistência de polímeros. O valor obtido na determinação da IV é uma medida indireta da massa molar do polímero. Portanto, os efeitos provocados pela ação da radiação ionizante foram estudados por meio das alterações detectadas nesta propriedade.

As técnicas da determinação do índice de fluidez, espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR), e calorimetria exploratória diferencial (DSC), também foram utilizadas para a comprovação dos resultados.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

#### **3.1 Poli(tereftalato de etileno) - PET**

O PET é um polímero, conhecido por muitos anos simplesmente por poliéster ou fibra. As primeiras amostras obtidas em laboratório datam de 1941, onde uma pequena empresa de origem Inglesa desenvolveu a produção de fibras. Após a segunda guerra mundial, na Europa e nos EUA iniciaram-se os estudos sobre a resina poliéster. Nos anos 50 tais pesquisas foram baseadas apenas no aspecto têxtil gerando marcas como Dracon da empresa DuPont e Terylene da ICI. Em 1962 a Goodyear introduziu o primeiro pneu com tecido poliéster e, apenas no final da década de 60, e início dos anos 70, estes polímeros foram desenvolvidos especificamente para embalagens na forma de filmes, chapas e garrafas (EHRIG, 1992).

#### **3.2 Química da resina PET**

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, (provavelmente o trióxido de antimônio) com remoção de água ou metanol (MANO, 1999).

Dependendo do processo escolhido, pode-se ter a esterificação direta do PTA com EG (FIG. 1) ou, a transesterificação do DMT com EG (FIG. 2).

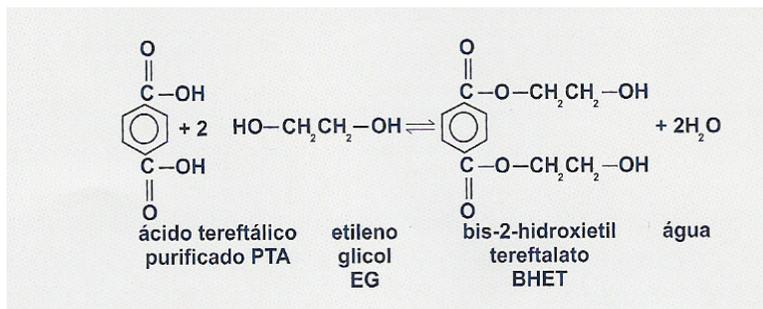


FIGURA 1 – Esterificação direta do PTA

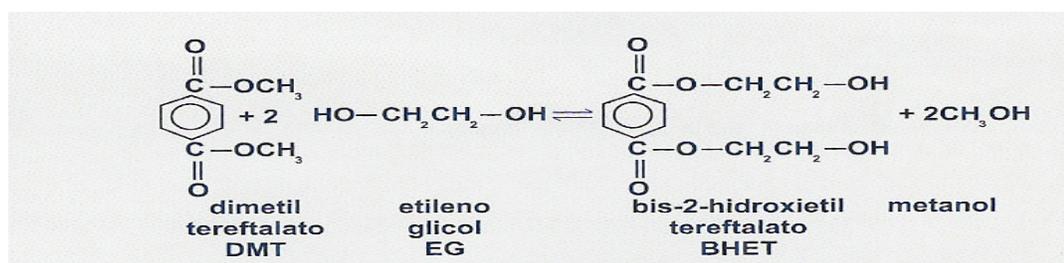


FIGURA 2 – Transesterificação do DMT

A reação de condensação ocorre em duas etapas:

Na primeira etapa, o PET amorfo é obtido pela polimerização no estado líquido, com viscosidade intrínseca (IV), em torno de 0,6 dl/g. A IV é diretamente proporcional a massa molar do polímero. O produto desta reação é o tereftalato de bishidroxietila (BHET), ou simplesmente o monômero da polimerização. A água ou o metanol formado é retirado continuamente do meio, com auxílio de colunas de destilação.

O monômero é então transferido para a etapa de polimerização, onde sob alto vácuo, ocorre a policondensação líquida. Durante a policondensação, tem-se o aumento da massa molar do polímero por eliminação do glicol, conforme é mostrado na FIG.3.

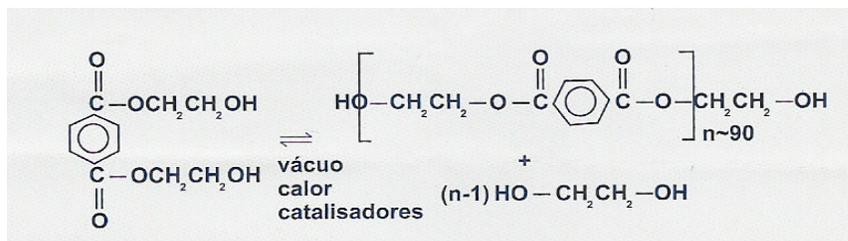


FIGURA 3 – Polimerização em fase líquida

O polímero obtido até este ponto não apresenta IV superior a 0,7 dl/g. Pode ser resfriado, solidificado, granulado, armazenado e pode ser comercializado como matéria-prima para fibras têxteis, filmes flexíveis, ou resinas saturadas que utilizam como reforço a fibra de vidro.

Na segunda etapa, já em estado sólido, ocorre nova fase de polimerização, conhecida como pós-condensação. A resina amorfa obtida na primeira fase em processo contínuo, ou por bateladas, é polimerizada conforme é mostrado na FIG. 4.

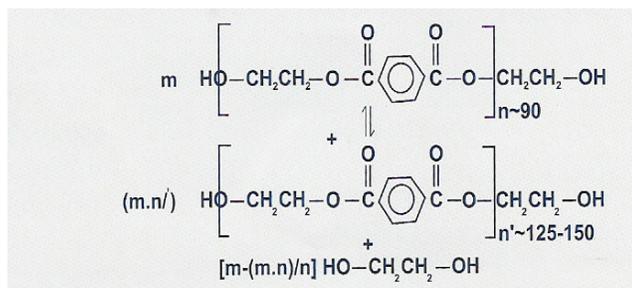


FIGURA 4 – Polimerização em fase sólida

Nesta fase, a massa molar aumenta, em função do tempo de reação no estado sólido, quanto maior o tempo, maior será a massa molar do polímero obtido. Comercialmente, encontram-se resinas com IV entre 0,80 – 0,84 dl/g.

O PET obtido pelo processo de pós-condensação pode ser resfriado, armazenado, e comercializado. São utilizadas com destaque nas indústrias de garrafas, fitas de arquear, chapas e, filmes rígidos (RHODIA-STER, 1998).

### **3.3 Degradação do polímero PET**

Define-se degradação como o conjunto de reações que envolvem a quebra de ligações primárias da cadeia principal do polímero, e formação de outras, com conseqüente mudança da estrutura química e redução da massa molar (CANEVAROLO JR., 2002).

O PET assim como todo polímero sofre a ação da água, oxigênio, gás carbônico, raios ultravioleta do sol, esforços mecânicos e altas temperaturas. A interação do PET com esses componentes gera mecanismos diferentes de degradação, que implicam em mudanças das propriedades físico-químicas.

#### **3.3.1 Hidrólise**

O PET é um polímero linear e, por ser higroscópico, exige secagem rigorosa. A polimerização se desenvolve por esterificação, e a depolimerização do PET ocorre por hidrólise.

A presença de água em temperaturas inferiores a 180°C é bem tolerada pela resina, porém, acima desta temperatura, ou no estado fundido (250 – 280°C) as moléculas de água promovem intenso ataque nas ligações ester, formando moléculas de baixa massa molar, como o ácido carboxílico, e outros grupos funcionais. Esses ácidos posteriormente catalisam novas reações de hidrólise, tornando o processo de degradação um círculo vicioso (WIEBECK, PIVA, 2004).

Recomenda-se que a umidade presente no material, não seja superior a 0,005% , para que a reação de hidrólise não promova reduções elevadas na massa molar do polímero.

Os catalisadores de hidrólise podem ser ácidos ou básicos. Produtos químicos, como ácidos fortes, soda cáustica e detergente são os principais agentes que promovem esta indesejável reação, e não devem estar presentes no polímero nas temperaturas de extrusão. O PVC e adesivos sintéticos que contém radical vinil ou aldeído são outros polímeros que devem ser removidos, a fim de evitar a hidrólise (SANTOS, 2004).

### 3.3.2 Degradação térmica

Se a cadeia principal de um polímero tiver alguma ligação química, com energia de ligação mais baixa que a da ligação simples C-C (83 Kcal/mol), esta pode ser desestabilizada termicamente e ser atacada por uma molécula de baixa massa molar (oxigênio, água). Este ataque normalmente gera a cisão da cadeia principal neste ponto. Considerando-se a cadeia polimérica como um todo, esses ataques podem ser distribuídos de maneira aleatória na cadeia principal, gerando uma degradação térmica com cisão de cadeia aleatória (CANEVAROLO JR., 2002).

O simples aquecimento do PET, na ausência de umidade, tem como consequência a formação de ácido carboxílico e etanal como é mostrado na FIG. 5.

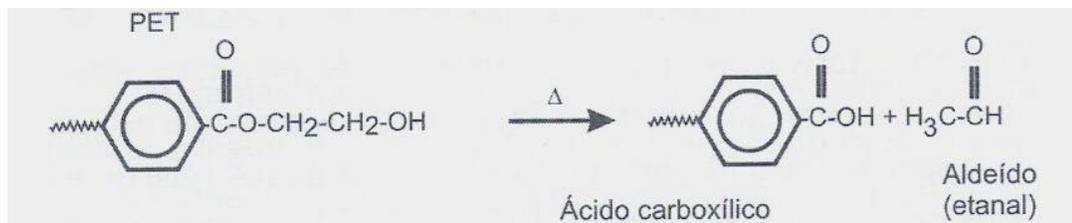


FIGURA 5 – Reação de degradação térmica do PET

O acetaldeído é outro subproduto da degradação do PET, formado quando a resina é submetida a altas temperaturas, utilizadas na extrusão, durante a reciclagem e transformação do polímero. Por se tratar de uma substância incolor, volátil, com odor e gosto típico de frutas, pode provocar alterações de gosto no produto embalado (RHODIA-STER, 1998; WIEBECK, PIVA, 2004).

Quando mantido por muito tempo em temperaturas superiores a 190°C o PET sofre degradação termo-oxidativa, provocando o amarelecimento dos grãos ou *flakes*.

### **3.4 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. 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 (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 gama são exemplos de radiação eletromagnética.

A radiação ionizante acontece quando a energia da radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos como é mostrado na FIG. 6.

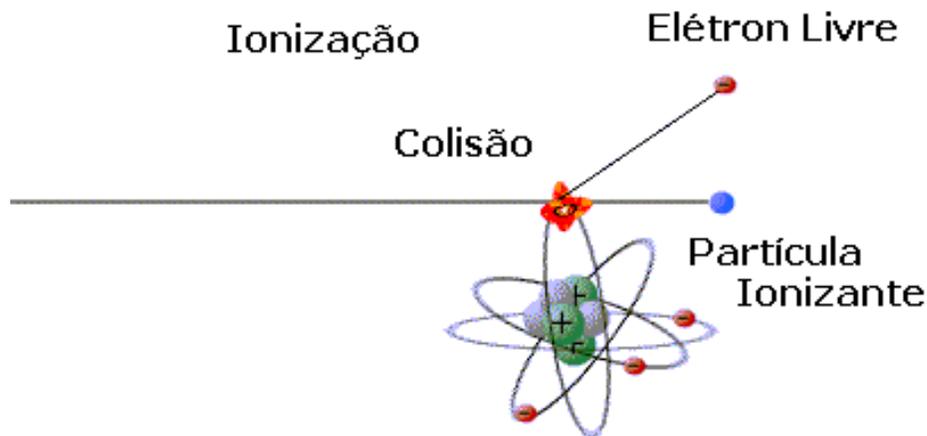


FIGURA 6 – Representação esquemática da ionização de um átomo

Caso a energia não seja suficiente para arrancar elétrons dos átomos é denominada não ionizante. Neste caso pode acontecer a excitação do átomo, onde elétrons são levados a camadas mais externas do átomo, sem serem ejetados.

Esse tipo de radiação é extremamente perigoso, pois se a ionização ocorrer dentro de uma célula viva, sua estrutura química pode ser modificada. A exposição à radiação ionizante pode danificar as células humanas e afetar o material genético (DNA), causando doenças graves e levando à morte.

### 3.4.1 Unidades de radiação

A literatura relaciona diferentes unidades para descrever a absorção da radiação pelos materiais. As principais unidades e a maneira como estão relacionadas são apresentadas a seguir:

$$1\text{Gy} = 100\text{rad} = 1\text{ J/kg} = 6,24 \cdot 10^{15}\text{ eV/g} = 1 \cdot 10^4\text{ erg/g}$$

A dose absorvida é a dose de radiação ionizante absorvida uniformemente por uma porção de matéria. A unidade para dose absorvida é o joule por quilograma (J/kg) que recebe o nome de gray (Gy).

### 3.4.2 Radiação ionizante

Os termos “radiação ionizante” ou “radiação de energia alta” são usados geralmente para designar radiação eletromagnética, como as radiações emitidas por núcleos radiativos naturais ou artificiais, como os raios gama ( $\gamma$ ) e as partículas alfa ( $\alpha$ ) e beta ( $\beta$ ) ou feixes de partículas aceleradas (elétrons, nêutrons, prótons, dêuterons, produtos de fissão entre outros) e raios X, produzidos no processo de freamento de elétrons de energia alta pela matéria. Estas radiações carregam energia suficiente para ionizar moléculas que apresentam potenciais de ionização entre 10eV e 15eV.

A energia das radiações eletromagnéticas é função da frequência, ou do comprimento de onda da radiação. São consideradas usualmente, radiação eletromagnética ou radiação de energia alta, aquelas com comprimento de onda acima de  $10^{-8}$ m.

Nos processos de interação da energia com a matéria, podem ocorrer três efeitos principais: mudança na estrutura nuclear com a criação de novos isótopos ou elementos, deslocamento do núcleo e mudanças químicas como distúrbios da estrutura eletrônica, que levam à ionização, excitação e captura de elétrons.

As radiações ionizantes possuem energia de valor superior à energia da ligação química e perdem a sua energia principalmente pela interação com os elétrons orbitais das moléculas localizadas ao longo da sua trajetória, originando estados excitados ou ionizando-as e gerando íons ou radicais livres. A energia de ionização é a quantidade de energia necessária para romper a ligação.

Radicais livres são átomos ou moléculas que possuem um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para formar ligações químicas. São espécies muito reativas, geralmente, com um tempo de vida muito curto, em virtude da capacidade de gerar outros radicais, por reação com a molécula neutra, sendo o novo radical capaz de repetir o processo, estabelecendo assim, reações muito rápidas em cadeia.

Uma molécula pode ser ionizada quando:

- A quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é menor que o potencial de ionização da molécula, pode ocorrer excitação eletrônica, levando um elétron orbital de seu estado de menor energia (estado fundamental) para um estado de maior energia, tornando a molécula instável e reativa quimicamente;
- A quantidade de energia transferida, proveniente da partícula incidente, é maior que a energia de excitação e de ligação dos elétrons na molécula, sendo a energia suficiente para arrancar um elétron do seu orbital. Assim, um elétron pode ser ejetado, levando consigo uma carga positiva, isto é, ionizando a molécula.

A ionização ocorre para radiações com comprimento de onda menor que  $250\text{Å}$  e energia maior que  $50\text{eV}$ . Comprimentos de onda maiores que  $250\text{Å}$  não provocam ionização, mas produzem espécies excitadas.

Na química das radiações ionizantes os fótons e as partículas de energia alta não são seletivos, podendo reagir com moléculas que estão ao longo de suas trajetórias, surgindo, estados ionizados e excitados, em alta concentração, particularmente nas fases sólidas e líquidas. Posteriormente as diferentes espécies energéticas produzidas reagem, formando uma mistura complexa de produtos.

### **3.4.3 Irradiação em polímeros**

A utilização do processamento por irradiação em materiais poliméricos cresce dia após dia graças à capacidade da radiação provocar reações químicas para modificar a estrutura e conseqüentemente as propriedades de polímeros, sem formação de resíduos.

A interação da radiação ionizante com polímeros transfere energia a esses compostos provocando a ionização e excitação das moléculas, gerando reações

químicas que podem provocar modificações permanentes em sua estrutura físico-química.

Os principais efeitos da radiação ionizante em polímeros são:

- 1- A cisão aleatória da cadeia principal, com redução da massa molar.
- 2- Reticulação, que também é aleatória, com aumento da massa molar e do módulo de elasticidade, assim como o decréscimo da solubilidade.

Todo processo que conduz a uma mudança drástica de propriedades consideradas importantes para uma aplicação específica do polímero pode ser incluída no termo degradação. Na maioria dos casos as mudanças são manifestadas por meio das reações de cisão nas cadeias das macromoléculas, mas também podem ser causadas pela quantidade excessiva de reticulação. Devido à alta energia da radiação ionizante tal evento é comum e aleatório em polímeros e nem sempre predominante.

A reticulação é a formação de ligações químicas entre as cadeias moleculares formando estruturas tridimensionais interligadas no polímero irradiado. A reticulação aumenta a resistência mecânica e térmica dos polímeros devido ao aumento dessas redes tridimensionais como é mostrado na FIG. 7.

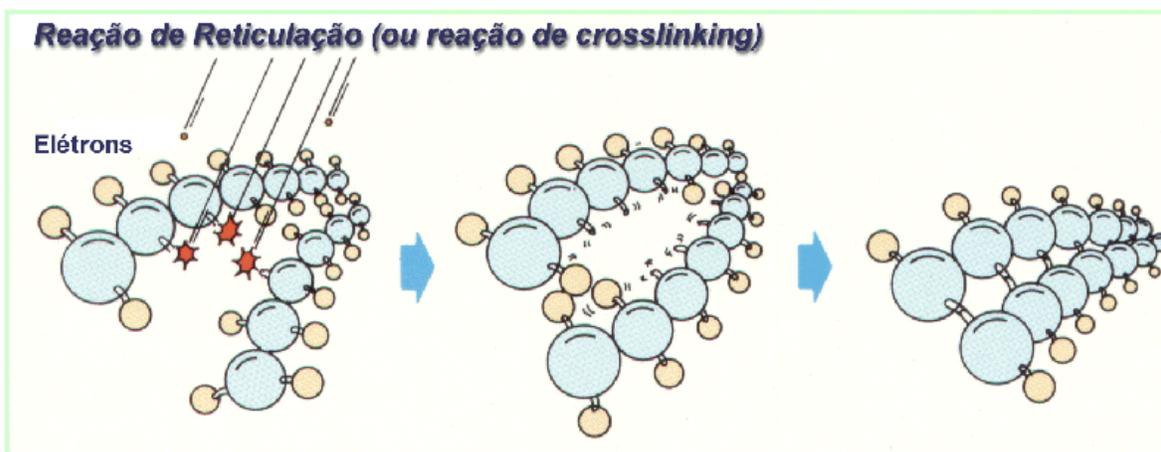


FIGURA 7 – Representação esquemática da ocorrência da reticulação em uma cadeia polimérica

Ambos os processos, cisão e reticulação coexistem e a predominância de um deles sobre o outro, depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (dose, taxa de dose, atmosfera da irradiação).

Os principais tipos de radiação utilizados no processamento por irradiação são:

- 1- Elétrons provenientes de aceleradores de elétrons.
- 2- Radiações gama proveniente de radioisótopos.

### 3.4.4 Aceleradores de elétrons

A radiação proveniente de elétrons de alta energia (elétrons acelerados) é denominada feixe de elétrons.

Os geradores de feixe de elétrons são mais econômicos e práticos, podendo gerar partículas leves (com baixo poder de penetração) e fotônicas (com alto poder de penetração). Além de gerar partículas com poder de penetração diferentes, o equipamento facilita a criação e controle de diferentes atmosferas de irradiação.

A potência máxima do feixe de elétrons está diretamente relacionada com a voltagem de aceleração e a corrente de elétrons.

O acelerador de elétrons Dynamitron JOB-188, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN é composto dos seguintes itens:

- Sistema de varredura;
- Gerador de alta tensão;
- Sistema de vácuo;
- Bandeja com suporte para as amostras a serem irradiadas;
- Esteira transportadora;
- Variação de Energia: de 0,5 a 1,50MeV;
- Corrente: até 25mA.

No acelerador, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Estes elétrons são então acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo.

Com a aceleração, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída, constituída de uma folha de titânio (espessura entre 20 e 40 $\mu$ m), que apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. O acelerador de elétrons, o sistema de varredura e o tubo de aceleração são mantidos em alto vácuo, permitindo a aceleração dos elétrons para controlar seu foco e varredura.

Na FIG. 8 é mostrado o sistema de irradiação do Acelerador de Elétrons Dynamitron JOB-188, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), o qual foi utilizado no presente trabalho.

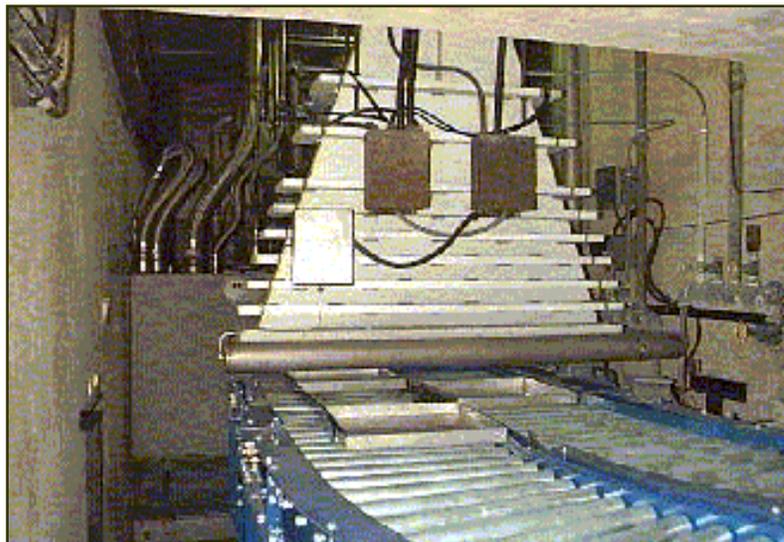


FIGURA 8 – Sistema de varredura do feixe do acelerador de elétrons do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN

Ultimamente as principais aplicações dos aceleradores de elétrons encontram-se na indústria de cura de resinas, reticulação de isolamento de cabos elétricos, pré-vulcanização de componentes para pneus, na produção de filmes termo retráteis para alimentos, materiais biomédicos, tintas e vernizes, fitas adesivas, reticulação de polietileno para produção de espumas entre outros (DIAS, SILVA, 2007).

### 3.4.5 Fontes de Cobalto-60

As fontes gama de  $^{60}\text{Co}$  baseiam-se na tendência dos isótopos dos núcleos atômicos em atingir a estabilidade. Se um isótopo estiver numa configuração instável, com muita energia ou com muitos nêutrons, por exemplo, ele emitirá radiação para atingir um estado estável. Um átomo pode liberar energia e se estabilizar por meio de emissão de partículas do seu núcleo ou emissão de fótons de alta frequência.

O processo no qual um átomo espontaneamente libera energia de seu núcleo é chamado de decaimento radioativo. Por emissão de partículas ou de energia do núcleo, um átomo instável decai para uma forma mais simples. Por exemplo, um isótopo radioativo de urânio, o 238, decai até se tornar chumbo 206. O chumbo 206 é um isótopo estável, com um núcleo estável. Portanto, o urânio instável pode, eventualmente, se tornar um isótopo estável de chumbo.

A energia e partículas emitidas de núcleos instáveis são capazes de causar ionização. Quando um núcleo instável emite partículas, as partículas são, tipicamente, na forma de partículas alfa, beta ou nêutrons. No caso da emissão de energia, a emissão se faz por uma forma de onda eletromagnética muito semelhante aos raios-X, conhecido como raios gama (FIG. 9).

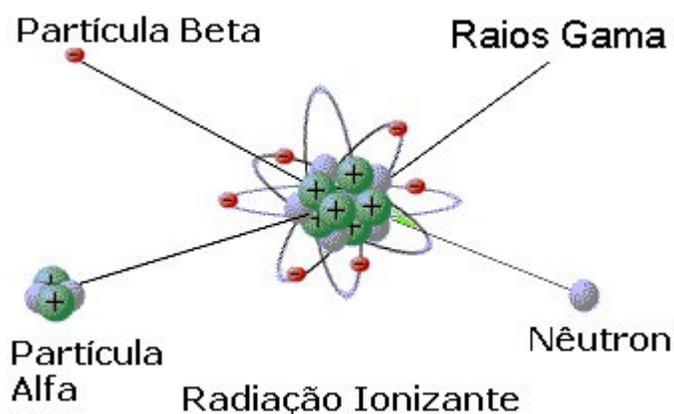


FIGURA 9 – Esquema representativo da emissão de energia e partículas por um núcleo instável

A partícula alfa é a maior partícula emitida por núcleos instáveis. É composta por dois prótons e dois nêutrons. Quando um átomo emite uma partícula alfa, perde dois prótons e como a identidade de um átomo é determinada pelo número de prótons encontrados em seu núcleo, o átomo instável muda para um elemento diferente.

A partícula beta é muito mais leve que a partícula alfa e são, essencialmente, elétrons de alta energia cinética. Quando um átomo emite uma partícula beta, ele se

transforma em outro átomo. Uma partícula beta é emitida quando um nêutron do átomo se transforma em um próton. Nessa transformação, uma partícula beta é emitida junto com um antineutrino com liberação de energia.

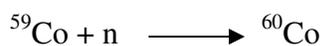
Os raios gama são fótons de alta energia emitidos pelo núcleo de alguns átomos. Raios gama são idênticos aos raios-X usados pelos dentistas e médicos. A diferença está no fato de que os raios gama geralmente têm muito mais energia que os raios-X e vêm do núcleo do átomo enquanto os raios-X não. Os raios-X são gerados em uma máquina que acelera elétrons e os faz colidir contra uma placa de chumbo ou outro metal. Na colisão, os elétrons perdem a energia cinética, sendo a maior parte transformada em calor (quase a totalidade) e o restante em raios-X.

Outro tipo de radiação ionizante é o resultado da emissão de nêutrons por núcleos de átomos radioativos. A emissão do nêutron é associada com a fissão nuclear. A fissão nuclear é parte integrante do processo da geração de calor para a produção de energia elétrica. A fissão envolve a divisão de átomos com muitos prótons e nêutrons (como o Urânio 235) em átomos menores. O processo de fissão libera energia de dois ou três nêutrons.

As fontes de  $^{60}\text{Co}$  são utilizadas industrialmente principalmente, quando materiais volumosos necessitam ser uniformemente irradiados, com base na emissão de raios gama a partir de fontes radioisotópicas. Quatro principais tipos de fontes podem ser destacados: piscina, caverna, panorâmica e *Gammacell*.

Os raios gama, durante o bombardeamento dos materiais dão origem a elétrons secundários que então, reagem de maneira similar aos elétrons. A radiação gama tem grande poder de penetração, mas intensidade baixa ( $10^2$ - $10^4$  Gy/h).

O  $^{60}\text{Co}$  utilizado em fontes de radiação é produzido pela irradiação intencional do  $^{59}\text{Co}$ , que é um isótopo estável. O radioisótopo é formado por uma reação de captura de nêutrons (n):



O  $^{60}\text{Co}$  decai com uma meia-vida de 5,27 anos para um isótopo estável  $^{60}\text{Ni}$ :



O processo é acompanhado pela emissão de dois fótons gama com energia de 1,17MeV e 1,33MeV, com uma eficiência de 100% para ambos fótons.

As fontes gama de  $^{60}\text{Co}$ , denominadas tecnicamente de irradiadores gama (FIG. 10) consistem de pastilhas ou tarugos do radionuclídeo  $^{60}\text{Co}$  encapsulados em zircaloy. Posteriormente são colocados em arranjos na forma de cilindros de aço inoxidável sendo selados e dispostos de maneira a permitir que a emissão dos raios gama seja homogênea.



FIGURA 10 – Foto de um irradiador de  $^{60}\text{Co}$  tipo *Gammacell-220*

### 3.5 Processos de reciclagem

O PET é um termoplástico, que pode ser reciclado varias vezes, com pequenas alterações nas propriedades originais. Graças a esta característica, ocupa posição destacada no mercado de resinas recicláveis, proporcionando economia de energia do petróleo, evita a agressão ao meio ambiente, gera empregos, e viabiliza pequenas empresas de reciclagem. Os processos de reciclagem do PET pós-consumo podem ser divididos em dois grandes grupos: a reciclagem química e a mecânica (MANCINI *et al.* 1998; SANTOS, 2004).

#### 3.5.1 Reciclagem química

A decomposição química do PET está sendo muito estudada e utilizada na produção de várias espécies monoméricas e polióis. Os produtos da decomposição ou “depolimerização” podem ser reutilizados na polimerização (ou repolimerização) do próprio PET. Os catalisadores para reações de hidrólise (decomposição do PET) podem ser ácidos, como ácido sulfúrico, ou bases, como o hidróxido de amônio. Um catalisador ácido pode promover a hidrólise em temperatura entre 60°C e 100°C em um intervalo de tempo entre 10 e 30 minutos (WIEBECK, PIVA, 2004).

O processo mais comum, para a reciclagem química dos resíduos industriais de PET utiliza hidróxido de sódio como catalisador em solução aquosa, e etileno glicol, entre 90°C e 150°C, à pressão atmosférica, decompondo o polímero em um sal dissódico. Este sal é então transformado em ácido tereftálico. Outro processo químico de reciclagem muito conhecido é o que utiliza resíduos de fibras de PET. O resíduo de fibras, etilenoglicol e como catalisador um benzenosulfonado, reagem produzindo tereftalato de bis-hidroxietila. Este último é o polímero final que, se produzido com 45% de monômero reciclado, produz fibras com propriedades equivalentes àquelas produzidas com monômeros “virgens” de PET (WIEBECK, PIVA, 2004).

Dentre os processos químicos destaca-se o *PET Bottle Chemical Recycling Process* (AIES, 2004).

Segundo a AIES, 2004 nesta tecnologia o consumo de energia é inferior à metade do valor consumido nos processos convencionais (28,3 contra 62,7 MJ/kg) e, a resina PET obtida, apresenta as mesmas propriedades, confiabilidade e pureza do PET virgem, podendo ser utilizada sem restrições na produção de embalagens para alimentos.

Na reação de depolimerização utilizam-se flocos de PET (*flakes*), obtidos a partir da moagem e lavagem de garrafas pós-consumo, etilenoglicol (EG), produzindo-se o tereftalato de bis-hidroxieta (BHET) que é encaminhado a sucessivas etapas de purificação por destilação, filtração e descoloração (com carvão ativado).

A seguir o BHET é polimerizado em fase líquida e, pós-condensado, em fase sólida. O EG é reciclado, retornando ao reator de depolimerização.

### **3.5.2 Reciclagem mecânica**

No Brasil usa-se o PET em embalagens para refrigerantes desde 1998 e é considerado o terceiro consumidor mundial neste segmento, superado apenas por Estados Unidos e México, conforme dados do Mapeamento de Projetos Ambientais (MAPA) (WIEBECK, PIVA, 2004).

Segundo a Associação Brasileira da Indústria do PET (ABIPET), o Brasil tem sua reciclagem quase que realizada apenas de forma mecânica. Considera-se o PET o segundo material mais reciclado no país, superado apenas pelo alumínio.

Em 2006, cerca de 380 mil toneladas de resina PET virgem foram produzidas com destino a produção de refrigerantes e, cerca de 190 mil toneladas foram recicladas, registrando um crescimento de 11,5% em relação a 2005. No Brasil no total, 51,3% do PET destinado às garrafas foi reciclado, atrás apenas do Japão, que reciclou 62% do material no mesmo período, mas significativamente à frente dos Estados Unidos (23,5%), Europa (38,6%), Argentina (27,1%) e México (11%). Este percentual coloca o Brasil no segundo posto mundial de reciclagem de garrafas PET (ZAPAROLLI, 2008).

No ano 2000 com produção da ordem de 300 mil toneladas de resina virgem, apenas 67 mil toneladas de PET pós-consumo foram recicladas. Estes números comprovam o crescimento do setor da reciclagem nacional assim como, demonstra considerável economia da energia do petróleo. Segundo Mancini *et. al.* (1998) no que tange à energia consumida no processo, estima-se que os processos de reciclagem, em média, consomem apenas 30% da energia utilizada na produção da resina virgem.

### 3.5.2.1 Coleta e pré-seleção das garrafas

A reciclagem mecânica do PET pós-consumo inicia-se na coleta das garrafas de refrigerantes, descartadas pela sociedade. Nesta fase, os catadores recolhem manualmente as garrafas encontradas no meio ambiente, em aterros sanitários, lixões, ou unidades municipais de coleta seletiva. Logo após as garrafas são separadas por cor e prensadas, originando fardos com peso médio de 80kg e volume de  $0,5\text{m}^3$ . A prensagem e enfardamento viabilizam a comercialização do material a longas distâncias.

Para que o material adquira maior valor comercial agregado é importante que esteja com a menor contaminação possível, pois a presença de contaminações como o vidro, papel, metais ou outros polímeros, provoca a desvalorização do material enfardado ou até mesmo, pode inviabilizar sua comercialização.

Dentre os outros polímeros mencionados, destaca-se o PVC, poli(cloreto de vinila), cuja degradação térmica provoca condições ácidas que promovem a hidrólise e conseqüente degradação do PET, mesmo em concentrações da ordem de 400ppm.

Como agravante, o PVC cuja densidade ( $1,39\text{ g/cm}^3$ ) é praticamente a mesma do PET, ( $1,33\text{-}1,45\text{ g/cm}^3$ ), não pode ser removido por decantação, nas operações de lavagem, ao contrário do polietileno (PE), e do polipropileno (PP), que apresentam densidade inferior a  $1,0\text{ g/cm}^3$  e que são utilizados para a produção de tampas e rótulos, que compõem as garrafas.

### 3.5.2.2 Processo de moagem e pré-lavagem das garrafas

O PET enfardado é enviado para centenas de empresas recicladoras que desfazem os “amarrados”, revisando a sucata, com auxílio de uma esteira transportadora, equipada com um detector de metais. Contaminações grosseiras visíveis podem ser removidas manualmente, por peneira estática ou vibratória, e por outros dispositivos desenvolvidos para tal.

Na etapa seguinte as garrafas são moídas com água, em moinhos de facas rotativas originando o PET moído, denominado flocos ou *flakes*, que apresentam granulometria em torno de 9,5mm.

Os flocos moídos são transportados pneumaticamente para as lavadoras na presença de água e produtos químicos de limpeza, (soluções diluídas de soda e detergentes). As lavadoras são máquinas que possuem pás rotativas, presas ao eixo central apoiado por mancais, que gira em velocidade de 1200 rotações por minuto, promovendo grande atrito e movimentação aos *flakes*. O eixo da máquina é envolto por uma chapa metálica perfurada, que mantém o material no processo e permite a passagem da solução de limpeza, e da sujeira extraída dos flocos para fora do sistema.

Um tanque de decantação abastecido com água limpa recebe o material pré-lavado, onde o PET (mais denso) desce para o fundo do tanque, separando-se do PE e PP (que flutuam) na superfície da água, e são continuamente removidos do processo, no fluxo que transborda por um dreno, localizado na parte superior. Uma rosca transportadora posicionada no fundo do tanque remove os flocos do PET moído, contendo pequena quantidade de rótulos, e isento de tampas, para as centrífugas de secagem.

Esta condição de lavagem, não consegue remover todo o adesivo utilizado para a fixação dos rótulos nas garrafas. É comum a presença de fragmentos dos rótulos, ainda colados nos *flakes* lavados.

Por meio de centrifugas rotativas idênticas às lavadoras, porém, sem adição de água ou soluções, a umidade superficial do polímero é reduzida por centrifugação. Um transportador pneumático conduz o PET limpo e seco para silos de armazenagem, que permitem a embalagem do polímero em *big bags*, já em condições de comercialização, ou destinados a outros processos complementares.

Conforme apresentado no Seminário Internacional - Reciclagem de PET pós-consumo para contato com alimentos (2003) *flakes* reciclados pelo processo de pré-lavagem podem ser utilizado como matéria-prima na indústria de embalagens apenas para produtos não alimentícios.

De acordo com a Resolução RDC nº. 20 de 26 de março de 2008 alguns tipos de PET reciclado já podem ser utilizados como matéria-prima, na indústria de embalagens para alimentos. Uma nova tecnologia denominada *bottle to bottle*, proporciona condições de purificação química e bacteriológica do material pós-consumo. Etapas complementares no processo de lavagem e extrusão aumentam a capacidade de eliminar agentes contaminantes e assim, viabiliza seu aproveitamento pela indústria de alimentos e bebidas. O sistema já é utilizado na Austrália, Estados Unidos e em alguns países europeus.

Na FIG. 11 é mostrado um conjunto típico de lavadoras e secadoras utilizado na reciclagem mecânica dos *flakes* de PET.



FIGURA 11 – Conjunto de lavadoras e secadoras

### 3.6 Utilização da radiação na reciclagem de PET

Pesquisadores da Universidade de Sojo, no Japão, desenvolveram um método para reciclagem de itens feitos com PET, e a maior parte dos produtos utilizados na pesquisa foi composta por garrafas (PESQUISADORES, 2006).

O mecanismo desenvolvido no Japão consiste, em inverter a reação de policondensação do ácido tereftálico e do etilenoglicol usados na obtenção do PET, ou seja, uma variação do processo de reciclagem química que se descreveu neste trabalho no item 3.5.1.

Entre os méritos associados ao novo método destaca-se a economia de energia e a possibilidade de despender menos tempo no processo de reciclagem. O tempo de processamento foi reduzido em dez vezes, gastando quatro vezes menos energia segundo os pesquisadores.

Em solução composta por soda dissolvida em etilenoglicol, cujas proporções não foram reveladas, os pesquisadores colocaram *flakes* de PET que em seguida, foram expostos a uma determinada quantidade de radiação na faixa de microondas. De acordo com os cientistas envolvidos no procedimento, a radiação atua no rompimento das ligações covalentes entre o ácido tereftálico e o etilenoglicol. A reação ocorre com rápida elevação da temperatura (atingindo valores acima de 200°C em 90 segundos). A rápida depolimerização é considerada um ganho importante no processo de reciclagem química do PET, pois em situações convencionais de decomposição o material precisa ser submetido a um aquecimento de até 300°C durante 20 minutos.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

Para atingir os objetivos propostos no projeto realizaram-se os ensaios com três tipos de materiais, na forma de grãos cristalizados:

- a) PET virgem – co-polímero grau garrafa, comercializado no país;
- b) PET reciclado super-lavado;
- c) PET reciclado pré-lavado ou PET normal.

### 4.2 Reciclagem com super-lavagem

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 presentes nos *flakes*.

Soluções químicas contendo soda cáustica e detergente foram preparadas em concentrações suficientes de modo a permitir a remoção das várias impurezas presentes no material, principalmente o adesivo utilizado na fixação dos rótulos das garrafas. A limpeza do adesivo permitiu a remoção dos fragmentos de rótulos que ainda permaneciam no material. 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. A ação catalítica exercida pelos agentes de limpeza pode promover reações de hidrólise no polímero, nas etapas seguintes 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 como é mostrado na FIG. 12.



FIGURA 12 – Silo de secagem posicionado na alimentação da extrusora

O ar seco utilizado no processo foi produzido em um conjunto secador desumidificador. O conjunto é equipado com colunas recheadas com resinas especiais que absorvem a umidade presente no ar. Na FIG. 13 é mostrado o conjunto secador desumidificador para PET.



FIGURA 13 – Conjunto secador desumidificador para PET.

Na operação de extrusão, o polímero alimentado por gravidade e arrastado pelo filete da rosca foi aquecido com auxílio de resistências elétricas e pelo atrito, à temperatura de fusão (em torno de 250°C).

Na FIG.14 é mostrado o desenho de uma extrusora para termoplásticos, ilustrando os principais componentes do equipamento. O trajeto percorrido pelo PET no processamento é destacado pela cor amarela.

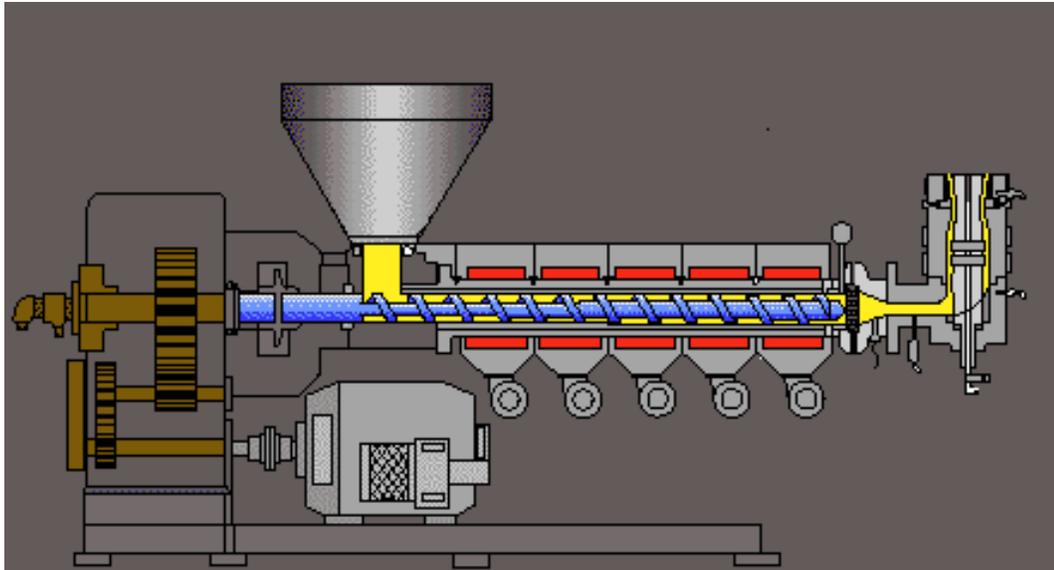


FIGURA 14 – Extrusora para termoplásticos

Na saída do cilindro de extrusão, o material fundido foi filtrado, para assegurar que contaminações denominadas *pontos pretos*, não ficassem presentes nos grãos do PET. A filtração ocorreu pela passagem do polímero fundido através de telas metálicas com malha 200 mesh. Na FIG. 15 é mostrado o filtro da extrusora em operação durante o processo de extrusão dos flocos de PET.



FIGURA 15 – Filtro de extrusão

Finalizando o processo de reciclagem, os grãos amorfos foram transportados para o cristalizador, aquecidos à temperatura de 160°C e resfriados lentamente 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, e foi denominado PET super-lavado.

De acordo com as observações do item 3.5.2.2 onde se comentou sobre a regulamentação do PET reciclado de origem pós-consumo como matéria-prima na indústria de embalagens para alimentos e bebidas acredita-se que o polímero reciclado por este processo, reúne condições físico-químicas que atendam as exigências da RDC nº 20, de 26 de março de 2008 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) que dispõe sobre o regulamento técnico sobre embalagens PET pós-consumo reciclado grau alimentício (PET-PCR grau alimentício) destinado a entrar em contato com alimentos.

Além deste material, produziu-se outro grão de PET sem a etapa complementar de super-lavagem, com a finalidade de avaliar o efeito das

contaminações presentes no polímero. Este produto foi denominado PET granulado pré-lavado.

### **4.3 Pré-secagem do PET**

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.

### **4.4 Irradiações 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 (FIG. 8, p.26). As irradiações com raios gama foram realizadas utilizando-se um irradiador *Gammacell-220* com fontes de  $^{60}\text{Co}$  (FIG. 10, p.29).

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.

### **4.5 Métodos de análise**

Os ensaios de caracterização e avaliação dos materiais foram executados de acordo com as Normas ASTM.

#### **4.5.1 Índice de fluidez**

A técnica da determinação do índice de fluidez (MFI) foi empregada como medida indireta da massa molar do polímero PET. O índice de fluidez 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.

Valores baixos do MFI indicam massa molar elevada, portanto, melhores serão suas propriedades. A resina PET virgem, comercializada no Brasil com especificação adequada para a fabricação de garrafas descartáveis desenvolvidas para bebidas carbonatadas apresentam valores típicos em torno de 18,5 g/10 min, o que equivale à viscosidade intrínseca de 0,83 dl/g. O polímero PET indicado para a fabricação de filmes e fibras, apresenta os valores típicos respectivos em torno de 49,0 g/10 min. e 0,60 dl/g.

#### **4.5.2 Viscosidade intrínseca**

Segundo Lucas *et al.* (2001) 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 da 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. O método usado para as análises foi baseado na Norma ASTM D 2857.

Durante o processo de reciclagem mecânica, o grande desafio consiste na manutenção desta propriedade fundamental, por meio da remoção de contaminações que possam catalisar as reações de hidrólise no material fundido, além do rigoroso controle térmico do processo, o que diminui as possibilidades de degradação.

#### **4.5.3 Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)**

Espectroscopia é o estudo da interação da radiação eletromagnética com a matéria. A espectroscopia vibracional é uma ferramenta poderosa na identificação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, além de permitir a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. A radiação eletromagnética interage com a matéria em três processos distintos: absorção, emissão e espalhamento. A espectroscopia vibracional estuda a transição das vibrações normais moleculares que podem ser do tipo estiramento de ligação, deformação angular e torção. A obtenção do espectro infravermelho por transmissão

é o modo mais utilizado, pois é a configuração básica de maior parte dos espectrômetros IR do mercado, constituindo-se assim num modo universal, na medida em que pode ser aplicado em amostras sólidas, líquidas, gasosas e polímeros (CANEVAROLO JR., 2004).

Os ensaios de espectroscopia vibracional foram realizados no espectrômetro marca *Perkin Elmer*, modelo *Spectrun One*, acoplado com dispositivo Universal ATR (*Sampling Accessory*).

O equipamento possui um programa de comparação que permite correlacionar as diferenças espectrais ocorridas entre as amostras analisadas. Nestes ensaios estabeleceu-se o fator 1,00 (100%) para a amostra referência.

#### **4.5.4 Calorimetria exploratória diferencial (DSC de compensação de potência)**

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, modificando 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) (CANEVAROLO JR., 2004).

Os ensaios de DSC foram realizados no calorímetro marca *Seiko Instruments Inc.*, modelo *EXSTAR 6000*. O método usado para as determinações foi baseado na Norma ASTM D 3418.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV)

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 elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação.

TABELA 1 – Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

#### PET VIRGEM

DOSE - kGy	Feixe e <sup>-</sup> O <sub>2</sub>		Feixe e <sup>-</sup> N <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co O <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co N <sub>2</sub>	
	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV
0	18,71	0,84	18,71	0,84	18,71	0,84	18,71	0,84
15	23,30	0,79	21,50	0,81	19,87	0,83	20,02	0,82
25	22,40	0,80	21,74	0,81	21,38	0,81	21,45	0,81
35	22,08	0,80	22,45	0,81	20,13	0,82	20,70	0,82
50	26,73	0,76	27,76	0,76	26,73	0,76	24,30	0,78
100	29,10	0,76	31,63	0,73	29,10	0,75	28,86	0,74

Na FIG. 16 são mostradas as respectivas curvas da IV das amostras do PET virgem não irradiada e irradiadas, em função da dose de radiação aplicada.

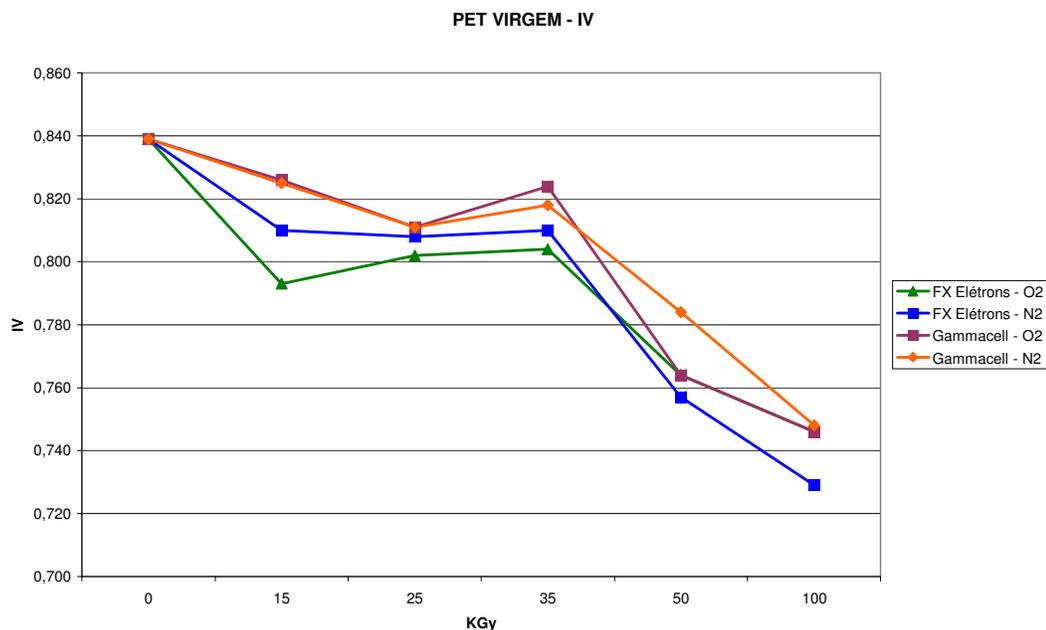


FIGURA 16 – Viscosidade intrínseca das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

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

TABELA 2 – Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

### PET SUPER-LAVADO

DOSE - kGy	Feixe e <sup>-</sup> O <sub>2</sub>		Feixe e <sup>-</sup> N <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co O <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co N <sub>2</sub>	
	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV
0	31,82	0,73	31,82	0,73	31,82	0,73	31,82	0,73
15	37,02	0,70	36,90	0,70	37,34	0,69	36,38	0,70
25	36,99	0,70	40,69	0,68	38,20	0,68	40,04	0,68
35	37,10	0,69	41,45	0,67	39,29	0,68	40,78	0,67
50	39,31	0,68	51,87	0,63	41,70	0,67	43,15	0,66
100	40,03	0,67	58,15	0,60	39,24	0,68	47,06	0,64

Na FIG.17 são mostradas as respectivas curvas da IV das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas em função da dose de radiação aplicada.

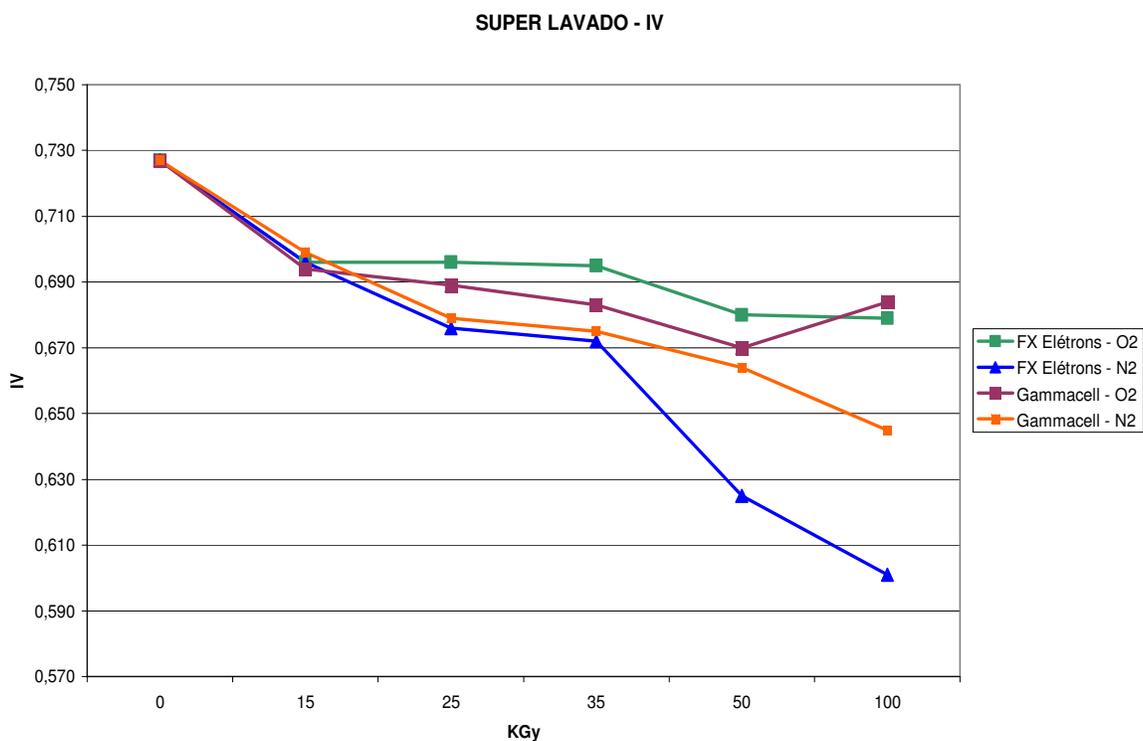


FIGURA 17 – Viscosidade intrínseca das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

Na TAB. 3 são apresentados os resultados obtidos na determinação do MFI e da IV das amostras do PET pré-lavado, mantidas as condições anteriormente descritas.

TABELA 3 - Índice de fluidez (MFI) e viscosidade intrínseca (IV) das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

### PET PRÉ-LAVADO

DOSE - kGy	Feixe e <sup>-</sup> O <sub>2</sub>		Feixe e <sup>-</sup> N <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co O <sub>2</sub>		Gama <sup>60</sup> Co N <sub>2</sub>	
	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV	MFI	IV
	0	36,89	0,70	36,89	0,70	36,89	0,70	36,89
15	40,18	0,68	39,15	0,68	38,53	0,69	37,15	0,70
25	39,80	0,68	42,73	0,67	42,50	0,67	43,16	0,66
35	39,73	0,68	43,86	0,66	41,59	0,67	44,00	0,66
50	48,75	0,64	50,30	0,63	48,27	0,65	44,80	0,65
100	66,30	0,57	67,60	0,57	52,99	0,62	54,93	0,61

Na FIG.18 são mostradas as curvas da IV das amostras de PET pré-lavado em função da dose de radiação.

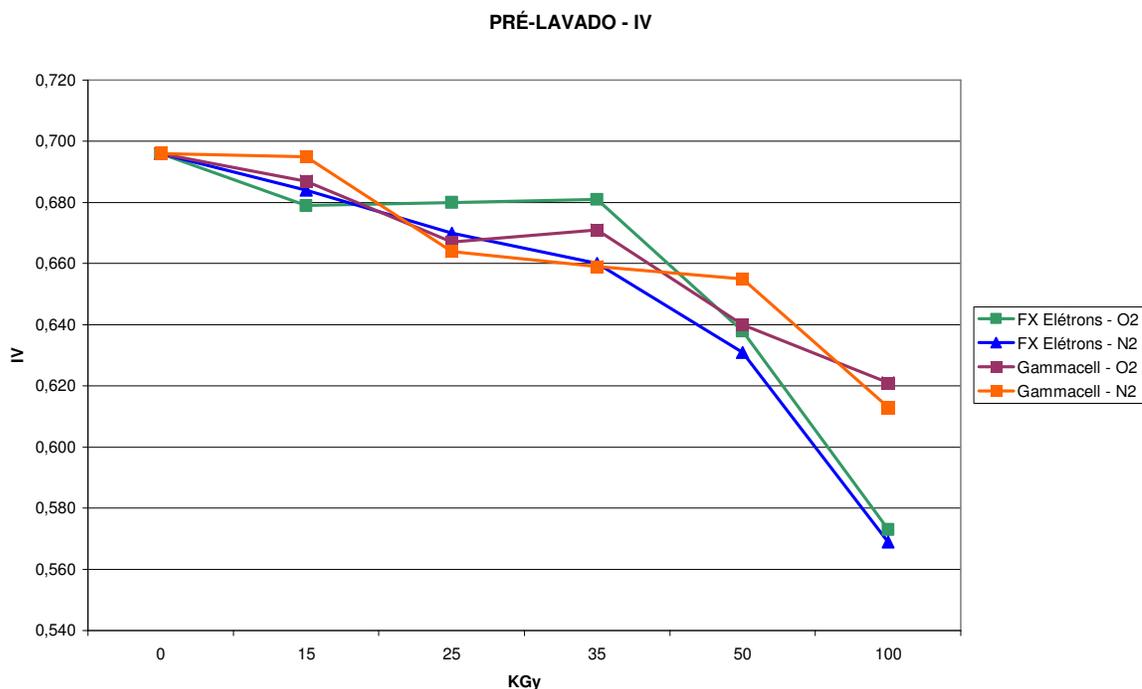


FIGURA 18 – Viscosidade intrínseca das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama em atmosferas de O<sub>2</sub> e de N<sub>2</sub> com diferentes doses de radiação

De acordo com as TAB. 1, 2 e 3 observa-se que todas as amostras irradiadas sofreram modificações nos resultados dos ensaios da determinação do MFI e da IV, quando comparadas aos materiais não irradiados. As modificações avaliadas indicaram tendência de diminuição nos valores da IV, e conseqüentemente aumento nos valores do MFI, indicando uma diminuição na massa molar das amostras de PET irradiadas.

Nos ensaios de radiação com dose de 15, 25 e 35kGy os resultados mostram pequenas variações da viscosidade e conseqüentemente menor redução da massa molar do polímero. A partir das irradiações com doses de 50 e 100kGy observa-se resultados que indicam maior diminuição do tamanho das cadeias moleculares.

Não foram detectadas mudanças relevantes entre a irradiação em atmosferas de oxigênio e de nitrogênio como pôde ser observado nas FIG. 16, 17 e 18. Os resultados dos ensaios de MFI e IV mostram variações desprezíveis em termos de alterações provocadas pela radiação ionizante em função da atmosfera inerte ou com condições de oxidação.

Quanto ao processo de reciclagem, pode-se observar que o PET super-lavado apresentou resultados de IV e MFI melhores quando comparado ao PET pré-lavado, ou seja, quanto mais limpo o *flake*, menor é a perda de viscosidade no estado fundido durante a extrusão. A redução da massa molar em função da degradação térmica pode ser considerada a mesma para as duas amostras, uma vez que os materiais foram processados no mesmo equipamento com o mesmo perfil térmico de processo. A viscosidade média obtida para o granulado super-lavado foi de 0,73 dl/g, enquanto que o PET pré-lavado apresentou valores médios de 0,70 dl/g.

Na FIG. 19 observam-se, as modificações provocadas pela ação das diferentes doses de radiação nas diferentes amostras de PET irradiadas com elétrons e raios gama em atmosfera de oxigênio.

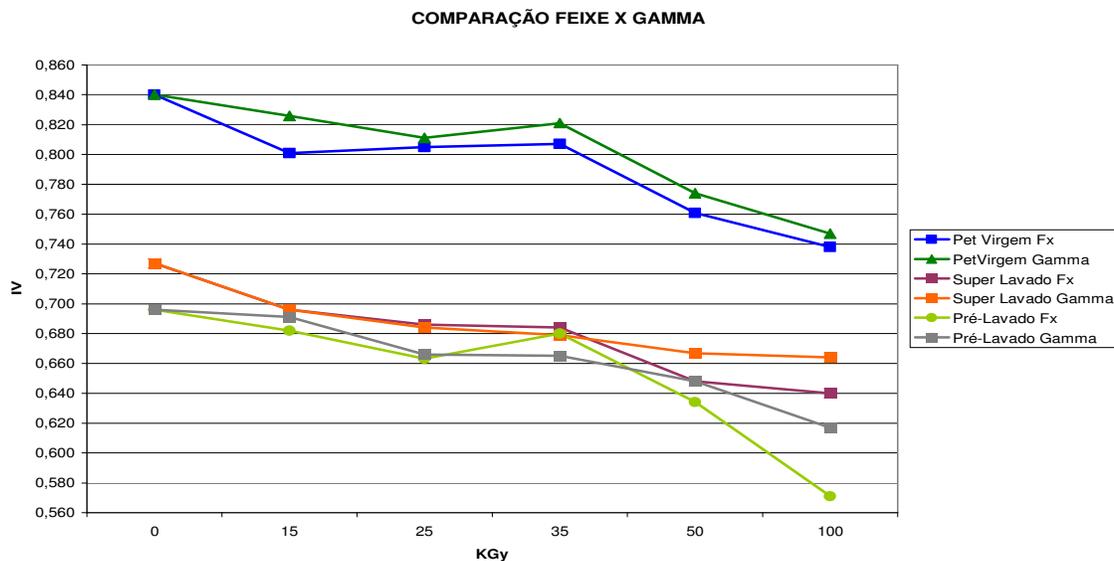


FIGURA 19 – Comparação da viscosidade intrínseca das amostras de PET não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com diferentes doses de radiação em atmosfera de oxigênio

Os resultados mostraram que a irradiação com raios gama apresentou valores maiores da IV, portanto, provocaram menos cisões nas cadeias moleculares do PET em comparação as amostras irradiadas com feixe de elétrons. Isto pode ser devido à taxa de dose que no caso da irradiação com elétrons foi maior que a com raios gama. Assim sendo, todas as amostras irradiadas com feixe de elétrons apresentaram diminuição maior da IV e conseqüentemente uma maior quantidade de cisões nas cadeias moleculares do PET.

## 5.2. Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Na FIG. 20 é mostrada uma comparação entre o espectro da amostra do PET virgem não irradiada e as amostras irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100 kGy.

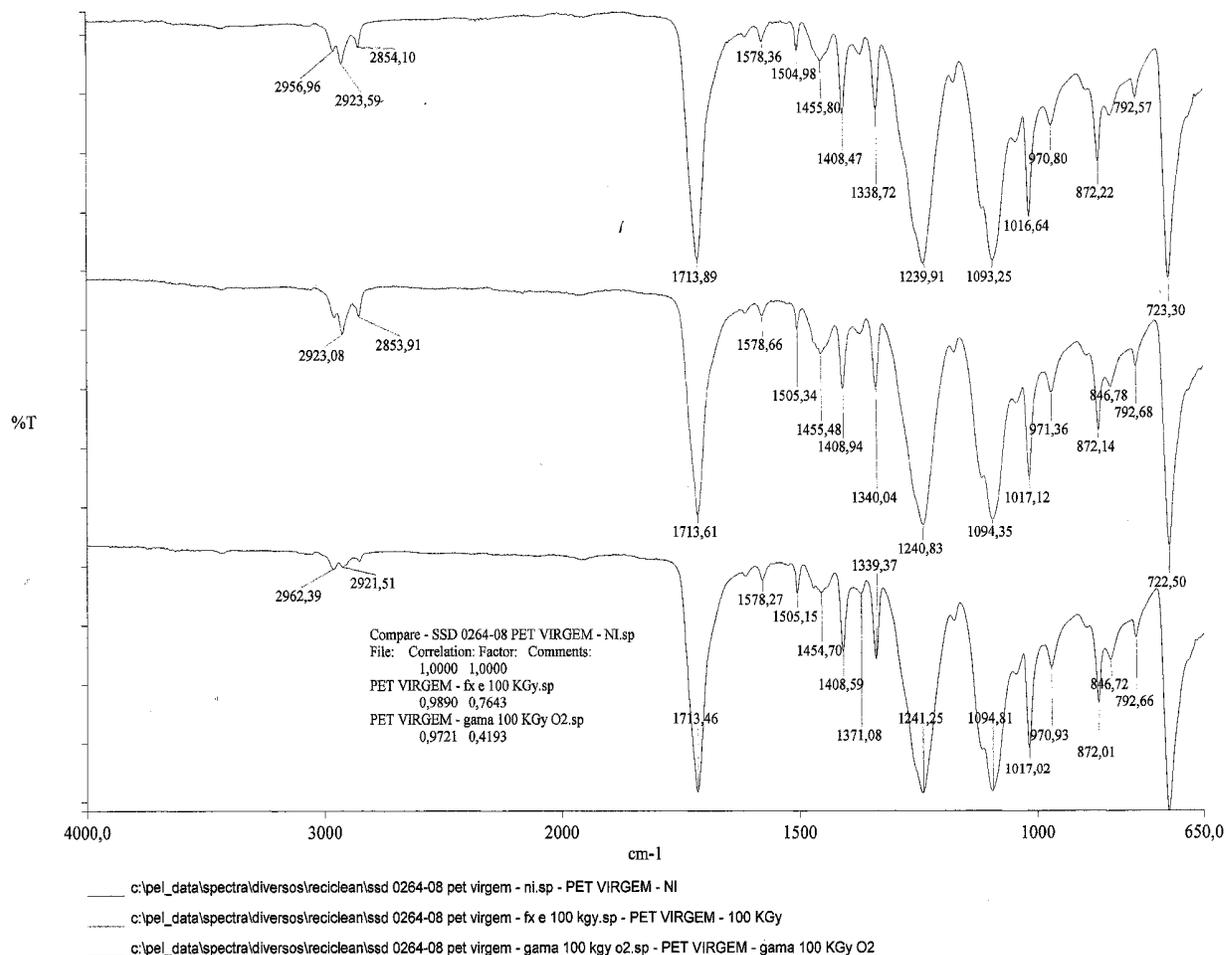


FIGURA 20 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET virgem não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy

O espectro da amostra referência e das amostras do PET virgem irradiadas apresentou similaridade, sem a presença de bandas que pudessem indicar mudanças significativas na molécula de PET.

Os espectros comparativos entre as amostras do PET super-lavado e do PET pré-lavado não irradiadas e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy são mostrados nas FIG.21 e 22, respectivamente, juntamente com o espectro da amostra de PET virgem não irradiada.

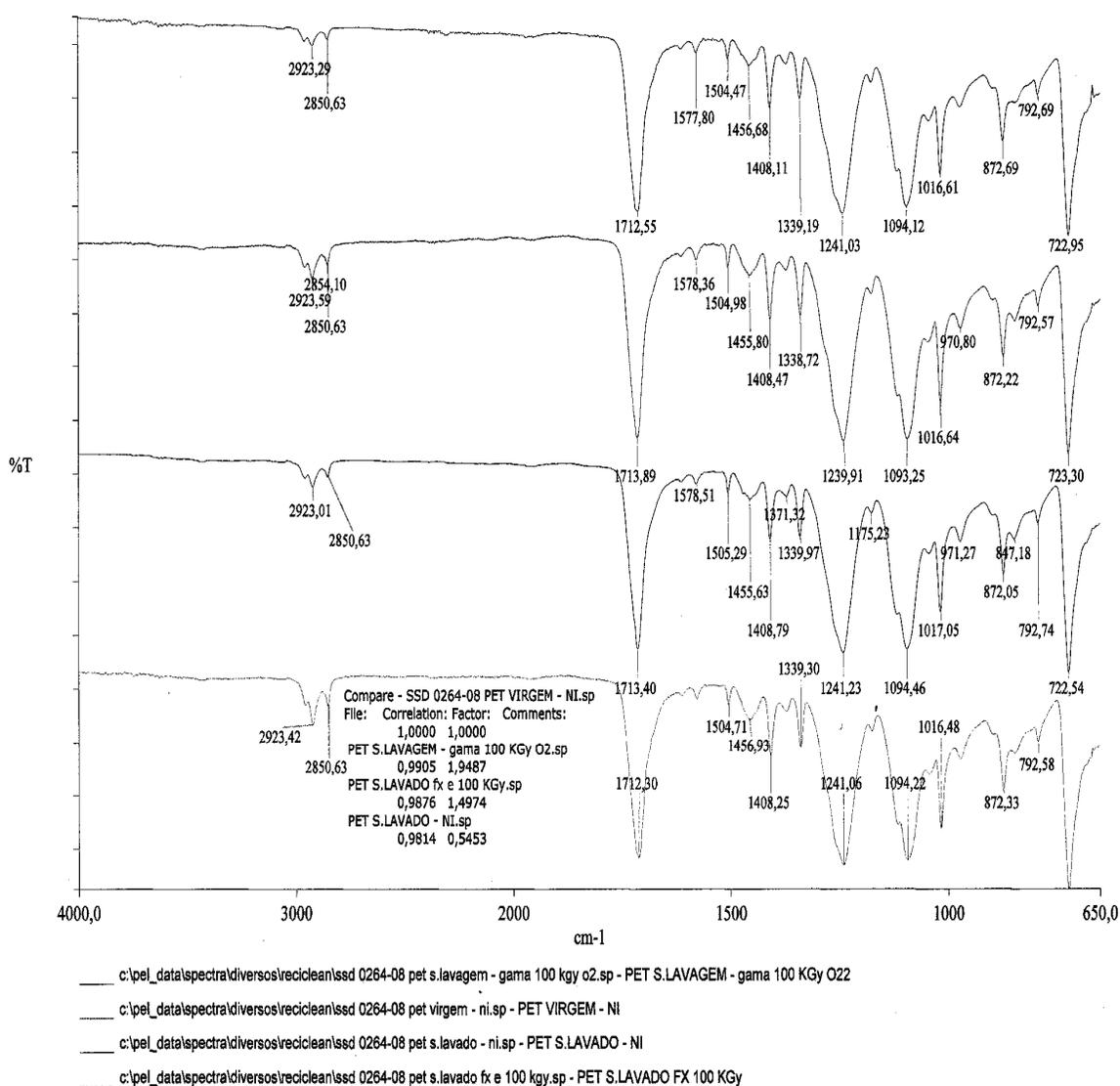


FIGURA 21 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET super-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy

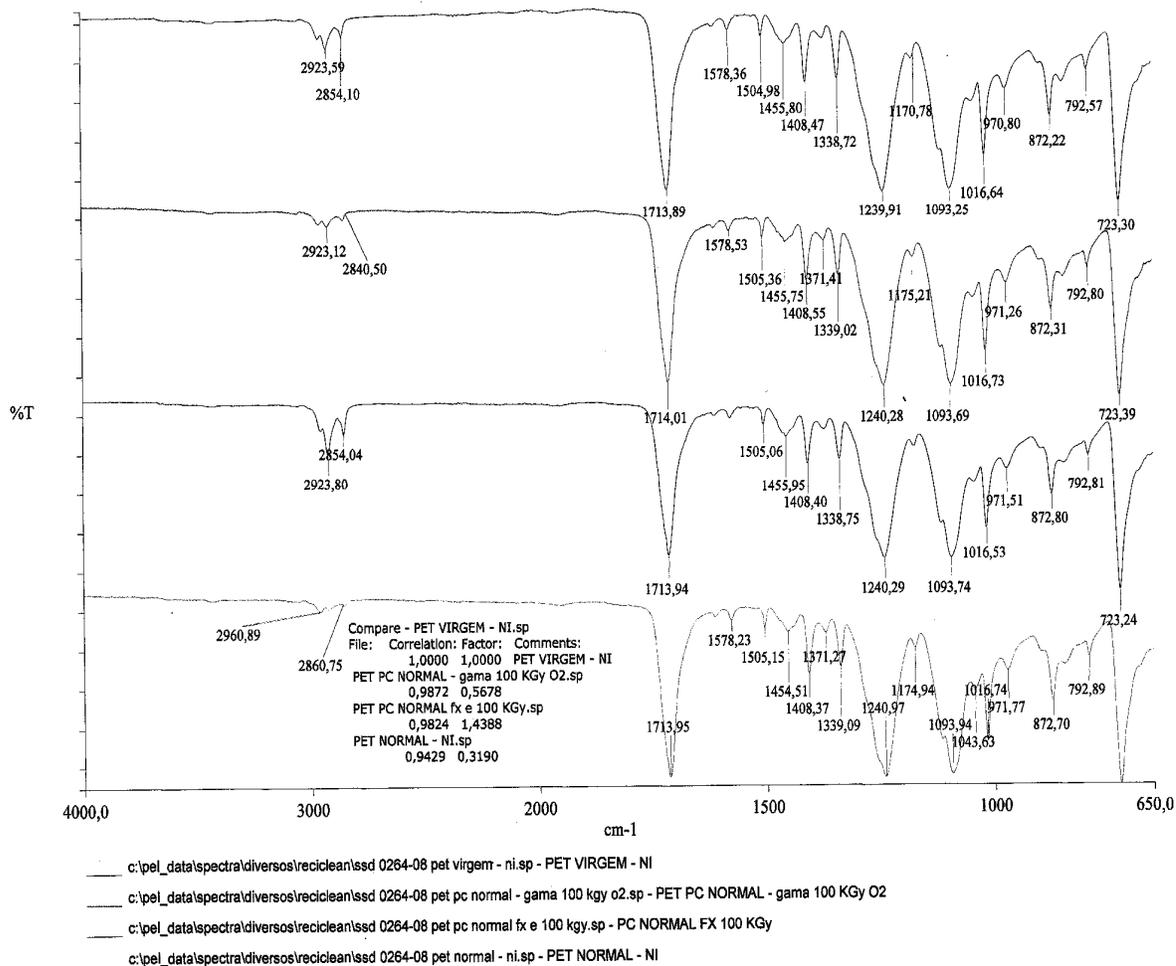


FIGURA 22 – Espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho das amostras de PET pré-lavado não irradiada e irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de 100kGy

Os espectros também não apresentaram presença de bandas que pudessem indicar mudanças significativas nas moléculas de PET super-lavado e pré-lavado.

A maior alteração detectada ocorreu entre a amostra do PET pré-lavado não irradiada (94,29%) e a amostra referência. As demais alterações detectadas apresentaram resultados variando na faixa entre 97,21 e 99,05%, o que reforça a similaridade entre os materiais.

### 5.3. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na FIG.23 é mostrada a curva típica de aquecimento do polímero PET virgem não irradiado (referência).

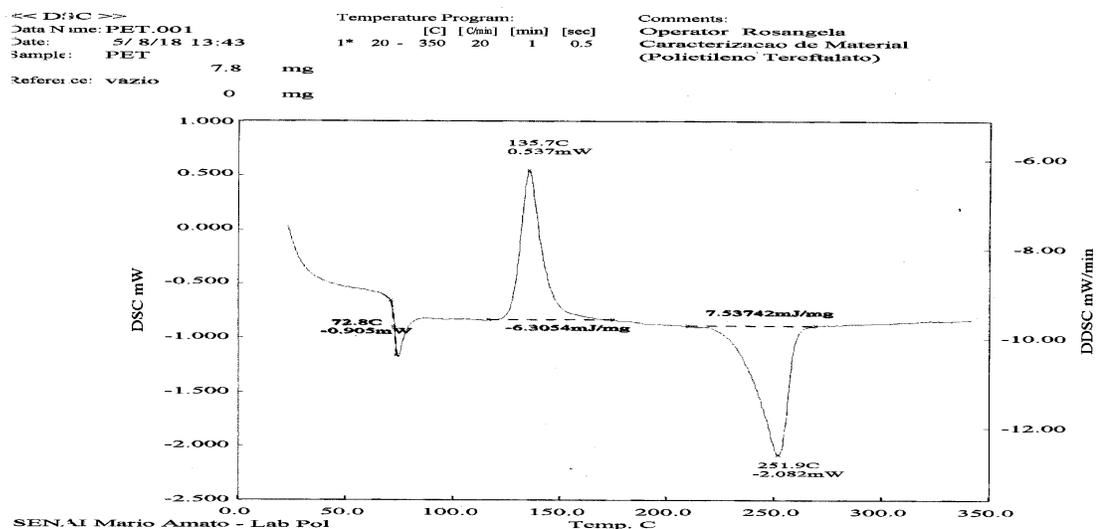
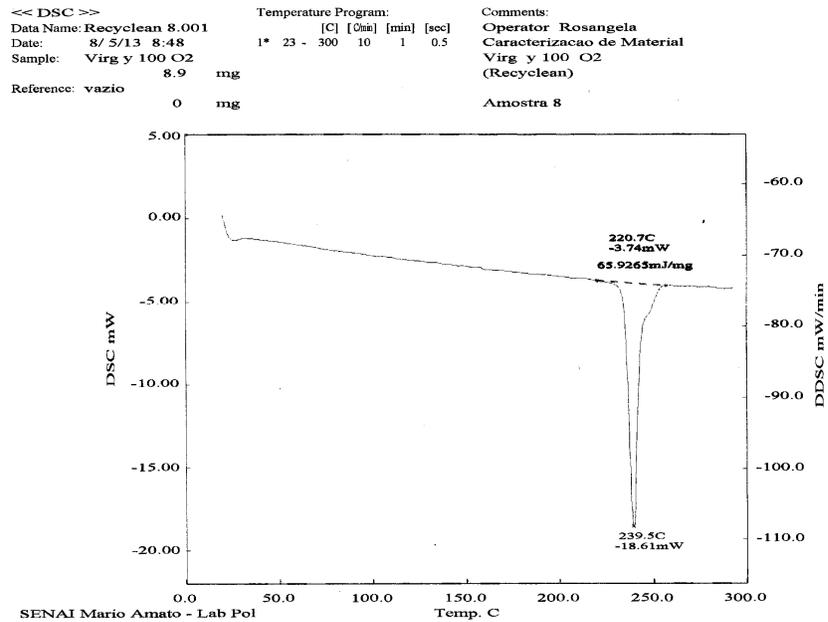


FIGURA 23 – Curva de calorimetria exploratória diferencial da amostra de PET virgem não irradiada (referência)

A curva de DSC do PET virgem mostrou 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  $-6,3054 \text{ mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$ , e a temperatura de fusão  $T_m = 251,9^\circ\text{C}$ , com entalpia de fusão de  $7,53742 \text{ mJ}\cdot\text{mg}^{-1}$ .

As curvas típicas de aquecimento das amostras do PET virgem irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de radiação de 100kGy, são mostradas na FIG. 24.

### A: Raios Gama



### B: Feixe de Elétrons

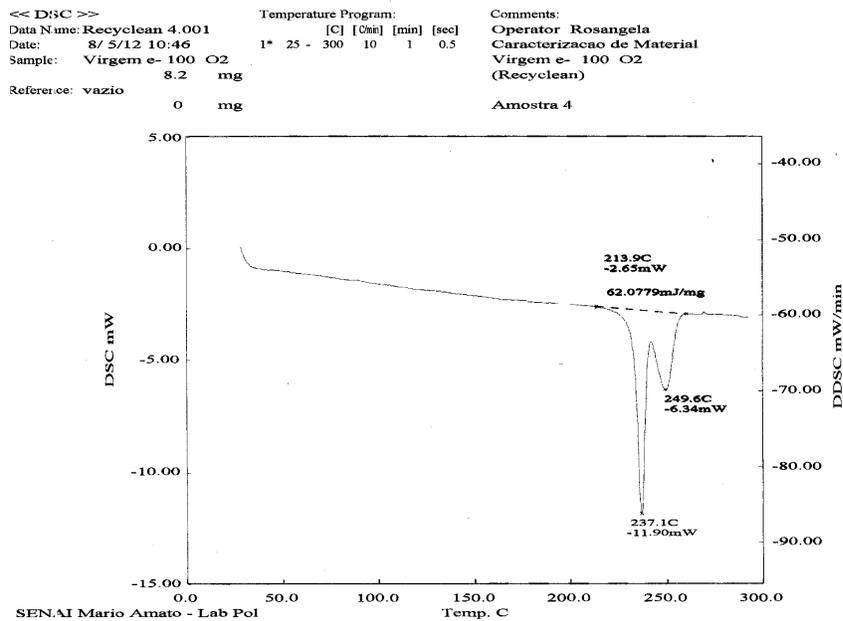


FIGURA 24 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras de PET virgem irradiadas com dose de 100kGy (A – Raios gama; B – Feixe de elétrons)

As amostras testadas encontravam-se cristalizadas e, portanto, não foi possível detectar a temperatura de amolecimento ( $T_g$ ) e a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) desses materiais.

As variações que se observam entre as curvas da amostra irradiada com raios gama e feixe de elétrons não são significativas. Observou-se apenas uma pequena flutuação na faixa da temperatura de fusão da amostra irradiada com feixe de elétrons, porém os valores podem ser considerados não expressivos em termos de mudanças na estrutura do polímero.

Nas FIG. 25 e 26 são mostradas as curvas de DSC das amostras irradiadas com feixe de elétrons e raios gama com dose de radiação de 100kGy, para o PET super-lavado e PET pré-lavado ou normal, respectivamente.

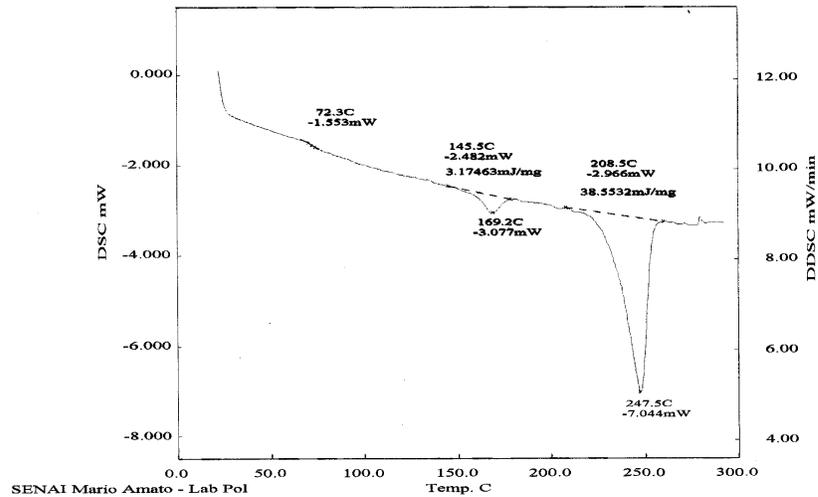


### E: Raios Gama

<< DSC >>  
 Data Name: Recyclean 9.001  
 Date: 8/ 5/13 10:07  
 Sample: Normal y 100 O2  
 Reference: vazio 8.6 mg

Temperature Program:  
 [C] [C/min] [min] [sec]  
 1\* 23 - 300 10 1 0.5

Comments:  
 Operator Rosangela  
 Caracterizacao de Material  
 Normal y 100 O2  
 (Recyclean)  
 Amostra 9



### F: Feixes de Elétrons

<< DSC >>  
 Data Name: Recyclean 5.001  
 Date: 8/ 5/12 13:34  
 Sample: Normal e- 100 O2  
 Reference: vazio 8.4 mg

Temperature Program:  
 [C] [C/min] [min] [sec]  
 1\* 23 - 300 10 1 0.5

Comments:  
 Operator Rosangela  
 Caracterizacao de Material  
 Normal e- 100 O2  
 (Recyclean)  
 Amostra 5

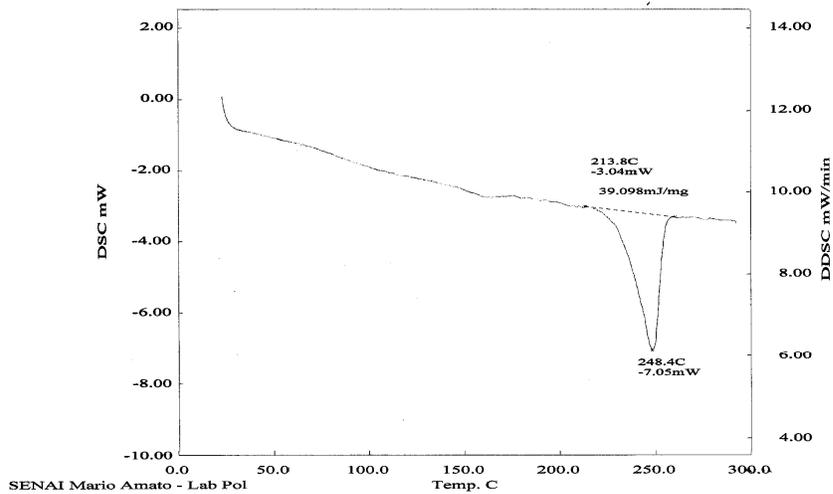


FIGURA 26 – Curvas de calorimetria exploratória diferencial das amostras do PET pré-lavado irradiadas com dose de 100kGy (E - Raios gama; F - Feixe de elétrons).

Foram observadas pequenas diminuições nos valores obtidos da  $T_m$  das amostras irradiadas, porém pode-se dizer que as variações não foram 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. A entalpia das demais amostras também diminuiu para valores que variaram entre  $38,5532$  e  $44,1623 \text{ mJ.mg}^{-1}$ , o que respectivamente, representa variação entre 41,5% e 33,0%. Estima-se que estas variações aconteceram devido à diminuição da massa molar do polímero.

## 6 CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que a ação da radiação ionizante no polímero PET reciclado, assim como para o polímero PET virgem, provocou a predominância das reações de cisão aleatória da cadeia principal, com conseqüente diminuição da massa molar do polímero.

As amostras irradiadas com doses inferiores a 35kGy não apresentaram modificações significativas em relação à amostra não irradiada.

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 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.

Quanto ao processo de irradiação, concluiu-se que a irradiação com raios gama provocou menor quantidade de cisões nas cadeias do PET em relação à irradiação com feixe de elétrons devido à taxa de dose ser menor.

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, visto que na reciclagem química, é necessária a depolimerização das cadeias moleculares. Provavelmente, cadeias menores consumirão menores quantidades de energia no processo químico.

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Estudo da utilização da radiação ionizante nos processos de reciclagem química do polímero PET.

Estudo do efeito de diferentes doses de radiação ionizante na permeabilidade a gases em garrafas PET para o acondicionamento de líquidos produzidos por processos de fermentação, como por exemplo, as cervejas.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AIES CO., LTD., JAPAN. *Manual Técnico: PET Bottle Recycling Process*. Tokyo, 2004.
- BURILLO, G.; HERRERA-FRANCO.; VAZQUEZ, M.; ADEM, E. Compatibilization of recycled and virgin PET with radiation-oxidized HDPE. *Radiat. Phys. Chem.*, v.69, n.2, p.241-244, 2002.
- CANEVAROLO JR., S.V. *Ciência dos Polímeros*. 1. ed. São Paulo, S.P.: Artliber Editora, 2002.
- CANEVAROLO JR., S.V. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. 1. ed. São Paulo, S.P.: Artliber Editora, 2004.
- DIAS, D.B.; SILVA, L.G.A. Polyethylene foams crosslinked by electron beam. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 76, n. 5, p. 1696-1697, 2007.
- EHRIG, R.J. *Plastics Recycling- Products and Processes*, New York, N.Y.: Hanser Publishers, 1992.
- ISOLDI, A.B.G.; ROSÁRIO, S.C.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) – PET reciclado. *Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento*. v. 4, n. 3, p.1665-1668, 2002.
- ISOLDI, A.B.G. *Estudo do efeito da dose de esterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno)-PET reciclado*. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- LUCAS, E.F.; SOARES, B.G.; MONTEIRO, E. *Caracterização de polímeros. Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica*. Rio de Janeiro, 2001.
- MANCINI, S.D.; BEZERRA, M.N. ZANIM, M. Reciclagem de PET Advindo de Garrafas de Refrigerantes Pós-Consumo. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*; abr/jun, 1998.
- MANO E.B. *Introdução a polímeros*. 1. ed. São Paulo, S.P.: Edgard Blücher, 1999.
- MARQUES, G.A. *Separação de PVC e PET para reciclagem*. 2003. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, São Paulo.
- PESQUISADORES desenvolvem novo método de reciclagem de PET. *Plástico Industrial*, n. 99, p.10-12, 2006.
- RHODIA-STER. *Manual Técnico-RHOPET*. São Paulo 1998.

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. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

SANTOS, A.C. *Reciclagem de PET: Purificação por Extrusão*. Congresso Plastshow - Soluções para a Indústria de Transformação de Plásticos. Abril, 2004.CD-ROM.

SEMINÁRIO INTERNACIONAL-Reciclagem de PET Pós-Consumo para Contato com Alimentos. Set 2003-Campinas-São Paulo. *Anais...* São Paulo: CETEA, 2003.

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.

WIEBECK, H.; PIVA, A.M. *Reciclagem do Plástico. Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo*. 1. ed. São Paulo, S.P.: Artliber Editora, 2004.

ZAPAROLLI, D. Abipet Perspectivas 2008. *Plástico Moderno*, n.399, p.29-31, 2008.