MODIFICAÇÃO DA PROPRIEDADE DE POLÍMEROS COM A APLICAÇÃO DE FEIXE DE ELÉTRONS [1]

Márcio Zamboti Fortes [2]
Fernando Nuno Carneiro de Sousa [3]

Resumo
Este artigo apresenta a tecnologia de irradiação por feixe de elétrons utilizando aceleradores lineares de elétrons (LINAC´s) como alternativa para modificação de propriedades de polímeros. Baseando-se em critérios técnicos e econômicos de ensaios, demonstra-se que esta tecnologia de irradiação recentemente disponível no mercado brasileiro em escala industrial, é uma alternativa viável, considerando como principal foco neste estudo a distribuição de dose aplicada em amostras de três diferentes polímeros: o politetrafluoretileno (PTFE), o flexirene e em Politereftalato de etila (PET) Reciclado. Os ensaios demonstram que a relação de taxa de dose (D_{max}/D_{min}) obtidas nos ensaios confirmam que o feixe de elétrons é a tecnologia mais adequada, reduzindo a possibilidade de degradação do produto por elevação de temperatura e/ou nível de radiação. Demonstra-se que o tempo para processamento com LINAC´s é pequeno, o que permite um melhor ajuste e ganhos na cadeia produtiva, evitando grandes estoques e dependências de logística. Comprova-se por este estudo, que a tecnologia de irradiação por feixe de elétrons em escala industrial é uma alternativa e pode atender inclusive a outros materiais no mercado brasileiro.
Palavras-chave: Polímeros; Feixe de elétrons; Aceleradores lineares; Irradiação industrial.

MODIFICATION OF POLYMERIC PROPERTIES USING AN ELECTRON BEAM ACCELERATOR

Abstract
This article introduces the use of Electron Beam Irradiation Technology (EB) as an alternative to other technologies for modification of polymeric properties. Based on the analysis of technical results of testing three polymeric materials and the associated economic criteria it is demonstrated that irradiation technology is a feasible alternative to other technologies. This irradiation technology has only recently become available in Brazil on an industrial basis. The primary focus of the tests was to determine the applied dose distribution on three different polymeric samples. Testing demonstrated that the dose rate relationship outcome (dmax/dmin), confirms that EB is the best technology for modification of polymeric properties. EB also minimizes the possibility of product degradation by rising temperature and/or radiation level. Another characteristic to be considered is the faster processing time compared to other technologies. The improved processing time can allow for more flexibility in the production chain by minimizing storage issues and improving logistics. The tests clearly show that industrial EB is a viable alternative for modification of polymeric properties. EB can also be utilize to process other materials in the Brazilian market.

[1] *Contribuição técnica ao 63° Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1° de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*
[2] *Gerente Técnico, Acelétron Irradiação Industrial, Rio de Janeiro (RJ), Brasil. DSc. Engenharia. Membro da ABM*
[3] *Gerente de Garantia de Qualidade, Acelétron Irradiação Industrial, Rio de Janeiro (RJ), Brasil. DSc. Engenharia.*

1 INTRODUÇÃO

Materiais poliméricos podem ser utilizados em diversas indústrias como: embalagens, têxtil, adesivos, automotiva, alimentação, médica e construção. Os polímeros comparados a outros materiais possuem algumas vantagens como: peso especifico, resistência especifica, resistência a corrosão e resistência biológica, e alguns aspectos críticos que podem ser considerados como desvantagens, a saber: resistência mecânica, temperatura de uso, inflamabilidade e durabilidade.
A irradiação de polímeros está se difundindo devido às possibilidades de melhoria destas propriedades sem geração de resíduos. Segundo Bhattacharya,[1] as reações obtidas nos polímeros por irradiação podem ser classificadas em dois tipos: a) crosslinking e cisões e b) grafitização e cura
Os primeiros protótipos de aceleradores lineares de partículas (LINAC´s) foram apresentados em 1950 para utilização em escala comercial, sendo um desenvolvimento tecnológico dos antigos equipamentos de raios-X. Deste então, várias outras aplicações foram estudadas e a tecnologia atualizada. O principio básico de um LINAC é acelerar partículas carregadas – elétrons, prótons ou íons pesados – em uma linha reta. No caso do LINAC utilizado pela Acelétron ®, uma bomba de íons gera um feixe carregado que entra por uma extremidade do acelerador e é conduzido por campo elétrico por várias cavidades internas. Em cada cavidade, este feixe ganha velocidade e energia, atingindo a extremidade oposta do acelerador com velocidade do feixe próxima a velocidade da luz (300.000 km/s).
O sistema LINAC é ainda composto por outros componentes como: bombas de vácuo, guias de radiofreqüência (RF), exaustores, *fan-coils*, *skids* de água deionizada, gabinetes de Alta Tensão, painéis de controle, sistema de segurança, entre outros, garantindo uma confiabilidade de dose ao produto em processo e segurança a equipe de operação.

2 PRINCIPAIS EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE NOS POLÍMEROS

2.1 Propriedades Mecânicas

A radiação ionizante pode alterar as propriedades mecânicas tais como: resistência à tração, coeficiente de elasticidade, resistência a impacto e alongamento. A redução de alongamento devido à cisão de cadeias pode diminuir o desempenho de alguns polímeros e por outro lado, por exemplo, o *crosslinking* que aumenta a resistência à tração de polietileno e silicones.[2]

2.2 Crosslinking

A radiação ionizante pode afetar o peso molecular do polímero alterando algumas propriedades após exposição. A mudança no peso molecular ocorre através do crosslinking onde o peso molecular aumenta, ou ocorre através de divisões das cadeias onde o peso molecular diminui.
Uma regra empírica pode ser utilizada para predizer o comportamento das cadeias de carbono dos polímeros expostas a radiação ionizante:

> "... polímeros contendo átomos de hidrogênio em cada átomo de carbono, predominantemente submete-se a crosslinking, visto que estes polímeros contêm átomos de carbono quaternários, e polímeros do tipo $–CX_2-CX_2-$ (onde X é um halógeno) predominam as divisões de cadeias. Aromáticos,

como os poliestirenos (PS) e policarbonatos (PC) são relativamente resistentes e são assim mais úteis para aplicações em embalagens, como por exemplo, que serão esterilizadas por irradiação."[2]

Avaliações detalhadas dos efeitos da radiação ionizante em vários polímeros (Poliester-PBT, Polietileno de Alta Densidade-HDPE, Policarbonatos-PC, Nylon/Poliamida (PA), Acrílicos, PVC, Elastômeros Termoplasticos-TPE, Polipropileno - PP, Silicone, entre outros) são apresentados por Massey.[2]

3 UNIFORMIDADE DE DOSE PARA SISTEMAS COM FEIXE DE ELÉTRONS

Existe uma perda de energia dos elétrons quando estes passam através dos materiais devido a interações atômicas e moleculares entre os elétrons e os núcleos. As interações primárias são chamadas de ionização, que geram elétrons secundários e estes, elétrons terciários, etc. até toda a energia cinética do elétron primário ser absorvida.

Devido a deposição de energia do elétron não ser constante em todo o material, existe uma parte do produto que receberá uma dose mínima entregue D_{min}, e outra parte que receberá uma dose máxima D_{max}. Conseqüentemente, uma medição da uniformidade de dose é a relação D_{max}/ D_{min}, também conhecida com relação D_{max}/ D_{min} ou max:min (RMM). Se considerarmos como exemplo o perfil de profundidade de dose na água conforme ilustrado na Figura 1, a dose aumenta até uma profundidade de 2,75 g/cm^2 , e a relação RMM entretanto aumenta sobre esta escala até aproximadamente 1,35.

Esta dose se mantém constante quando a profundidade aumenta até aproximadamente 3,8 g/cm^2 (posição da linha vertical). Além desta profundidade, a dose mínima decai abaixo da dose superficial (linha horizontal), e a relação max:min aumenta uniformemente.

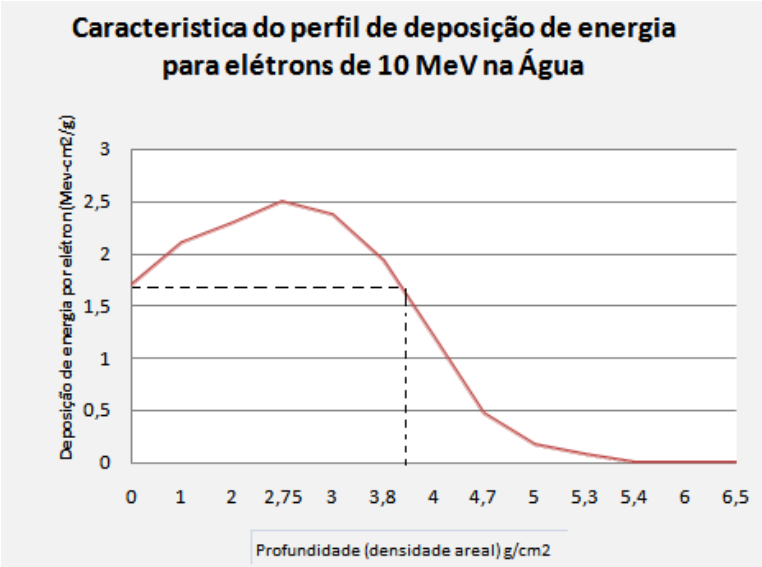

Figura 1 – Característica do perfil de deposição de energia para elétrons com 10 MeV na água.[2]

Uma conseqüência adicional importante da distribuição de dose/profundidade não constante é a perda da eficiência na utilização da energia útil do feixe de elétrons ou de qualquer outro processo de irradiação. Referindo-se ainda a Figura 1, perceba que o produto tendo uma espessura *d*, a energia representada pela área do retângulo definida por D_{min} e *d* é a quantidade de energia útil que é absorvida no

produto. O produto não possui espessura suficiente para absorver a energia residual representada pela área no lado direito de *d*, e a área acima da linha D_{min} representa a energia que é desperdiçada em overdose no produto. Neste exemplo unidimensional, é fácil de visualizar que a máxima eficiência ocorrerá quando a profundidade do produto em analise for tal que a dose na superfície traseira é igual a da superfície frontal.
O produto da dose mínima (1,85 MeV-cm^2/g) e a profundidade ótima de 3,8 g/cm^2 representam a dose de energia efetivamente absorvida, que para este exemplo está em torno de 7 MeV. Como no exemplo a energia cinética do feixe era de 10 MeV, a máxima utilização (eficiência) unidimensional é de 70%.
Estudos apresentados por Miller,[3] destacam que a profundidade ótima fornece uma medida útil para a potência de penetração do elétron. A Figura 2 apresenta para um cenário com irradiação unilateral, os valores de utilização (eficiência) e relação RMM.

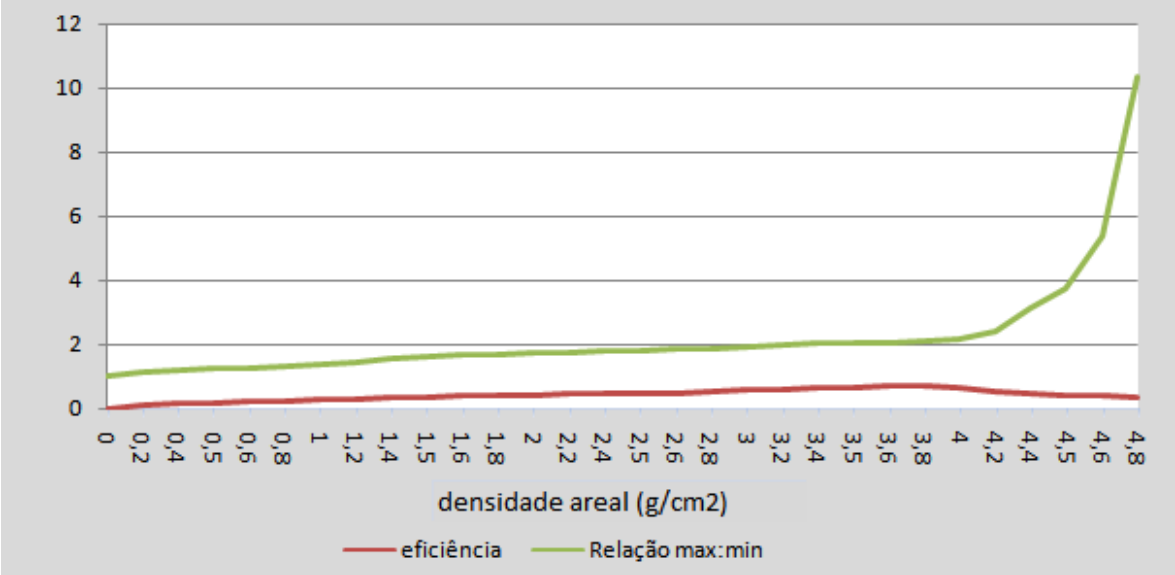

Figura 2 – Eficiência e relação dose max:min para 10 MeV elétrons

Analisando os dados apresentados nas Figuras 1 e 2, conclui-se para equipamentos de feixe de elétrons de 10 MeV trabalhando com irradiação unilateral, a densidade areal dos produtos a serem tratados está limitada a 4 g/cm^2. Uma alternativa a esta restrição é trabalhar com duplo feixe, que é alternativa utilizada nos equipamentos da Acelétron ® que efetuaram os testes apresentados neste trabalho.
Em Miller[3] e em Turman,[4] é comprovada esta eficácia, e sugerida a aplicação de feixe de elétrons 10 MeV em duplo feixe para produtos com densidade areal entre 3 e 8,8 g/cm^2.

4 METODOLOGIA

O procedimento escolhido para avaliação dos polímeros neste trabalho consiste em ensaiar utilizando feixe de elétrons com dois aceleradores lineares existentes na instalação industrial da Acelétron ®, amostras de três polímeros diferentes.

Amostra A) Resina de Teflon-PTFE
Amostra B) Flexirene
Amostra C) Politereftalato de etila (PET) Reciclado.

O ensaio possui uma etapa inicial de medições dimensionais, peso e cálculo das densindades volumétrica (d) e Areal (A_d) a partir da amostra do produto.
O segundo passo consiste em efetuar o teste de dosimetria, utilizando-se espectrofotômetro e dosimetros apropriados deteção de eletrons. Em especial nestes ensaios, foram utilizados dosimetros de alanina tipo pastilha. Este mapeamento de dose é realizado escolhendo-se uma velocidade de processamento que resulte em doses que estejam no meio da faixa de utilização destes dosimetros. Doses maiores podem ser avaliadas, desde que se utilizem atenuadores de polietileno de alta densidade.
A terceira etapa consiste em preparar uma amostra para ensaio, programar o irradiador para processamento nos parametros necessários a obtenção das doses pré-estabelecidas e efetuar o ensaio, medindo-se inclusive os tempos entre entrada-saída da célula de processamento. A utilização de atenuadores pode ser necessária, como foi o caso do ensaio efetuado na Amostra B)
A quarta etapa e final neste método, é efetuar a leitura dos dosimetros, calcular desvios,variâncias, RMM e avaliar a aplicabilidade da tecnologia a amostra.
A decisão o uso de feixe de elétrons ou raios-X para o processamento é determinado pela profundidade de penetração da radiação ionizante, e uma faixa aceitável da RMM. A penetração depende da A_d do produto, e pode ser calculada utilizando as dimensões do pacote que será processado. A RMM é calculada conhecendo-se a dose mínima requerida e a dose máxima desejável, lembrando que a dose máxima permitida é limitada por legislação ou por aspectos específicos do produto.
Em usos genéricos, outros dados também são importantes na escolha do método de processamento por irradiação, como: objetivo da irradiação (Desinfestação, Esterilização e Redução carga microbiana), embalagem do produto, restrições de máxima dose aplicada, temperatura para processamento (congelado/fresco), entre outros.
A árvore de decisão apresentada na Figura 3, foi adaptada dos estudos de Miller[3] e serve de referência para escolha do processo adequado a cada produto ou se o produto pode ou não ser processado por radiação ionizante.

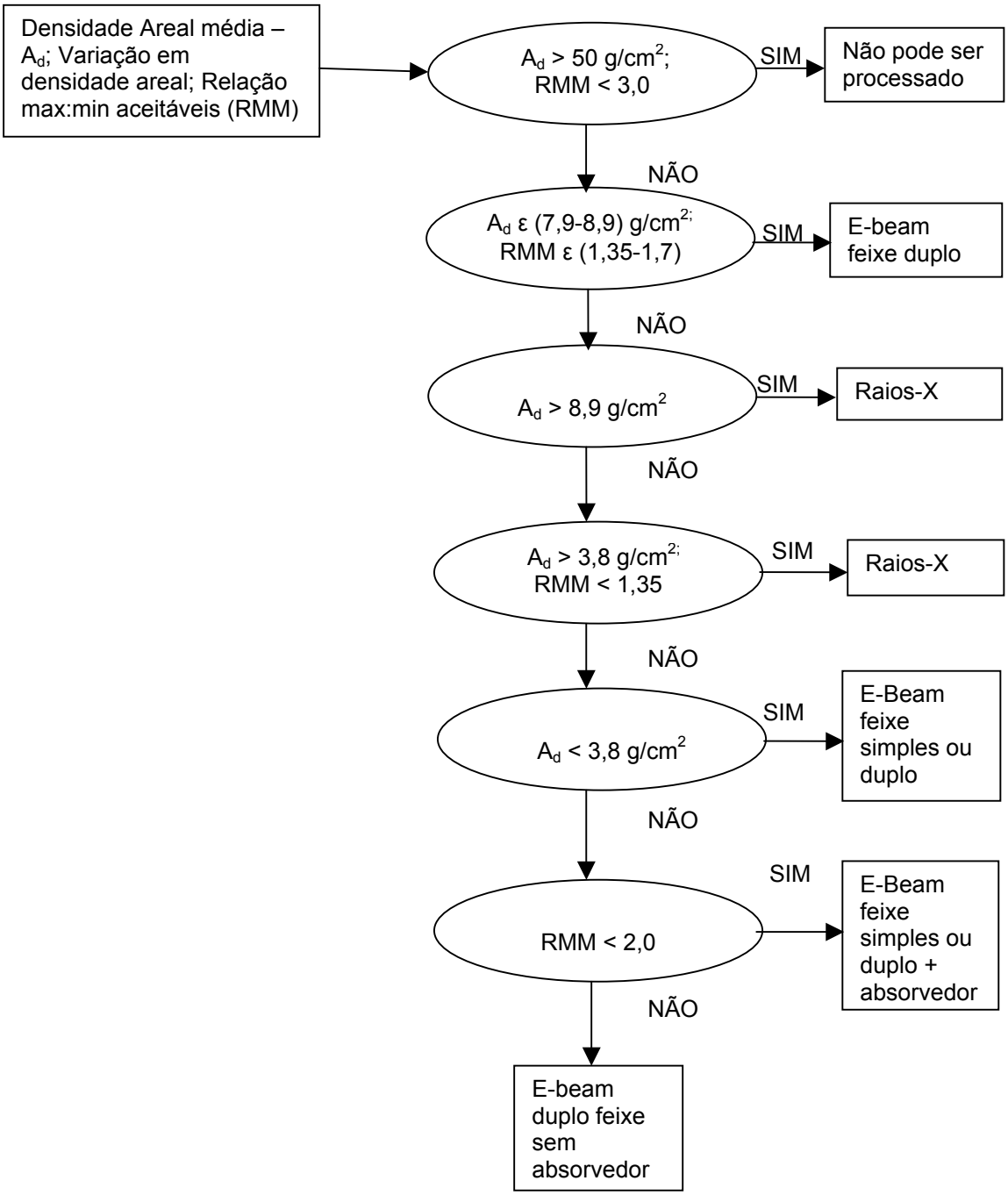

Figura 3 – Árvore de decisão para seleção da tecnologia apropriada para irradiação

5 RESULTADOS

Nos ensaios realizados com duplo feixe de elétron 10 MeV, encontraram-se os valores apresentados na Tabela 1.

Os produtos foram ensaiados em velocidades diferentes devido as características físicas das amostras em estudo. O equipamento utilizado possibilita ampla faixa de ajustes de velocidade.

Para irradiação com dose referência de 50 kGy, calculou-se uma produção média de 1,6 ton/h para os produtos da amostra A, 300 kg/h para os produtos da amostra B e 1,5 ton/h para os produtos da amostra C.

Tabela 1 – Resultados ensaios amostras polímeros

Amostra A	Velocidade de ensaio:	1,28	fpm
	Dose mínima medida:	29	kGy
	Dose máxima medida:	56,1	kGy
	RMM :	1,93	kGy
	A_d :	8,767	g/cm^2
	Maior desvio padrão:	0,36	
Amostra B	Velocidade de ensaio:	0,46	fpm
	Dose mínima medida:	151,2	kGy
	Dose máxima medida:	156,181	kGy
	RMM :	1,03	kGy
	A_d :	0,9	g/cm^2
	Maior desvio padrão:	0,17	
Amostra C	Velocidade de ensaio:	4	fpm
	Dose mínima medida:	30,1	kGy
	Dose máxima medida:	41,8	kGy
	RMM :	1,38	kGy
	A_d :	3,96	g/cm^2
	Maior desvio padrão:	0,09	

6 CONCLUSÕES

Comparando-se os resultados dos ensaios com a árvore de decisão amplamente utilizada no desenvolvimento de estudos com irradiação, comprova-se que os modelos teóricos utilizados para transferência de energia de elétrons para a matéria estão de acordo os resultados experimentais obtidos. Esta comprovação permite-nos usar esta metodologia como uma ferramenta útil quando da definição da tecnologia de irradiação a ser utilizada em materiais poliméricos e outros. Nos três casos analisados, a alternativa viável é o uso de irradiação por feixe de elétrons, confirmando as expectativas iniciais. A produtividade para cada tipo de polímero é dependente do tipo de embalagem fornecido, bem como, a dose necessária para se atingir a alteração de característica desejada. Os irradiadores com feixe de elétrons apresentam a característica de serem também aplicáveis em lotes com pequenas quantidades, já que não é necessário agrupar um grande volume para ser irradiado. Uma das grandes vantagens da tecnologia feixe de elétrons aplicada por LINAC´s é o rápido processamento, lotes exclusivos e ajustes de doses sob medida a necessidade do processo. Para finalizar, cabe ressaltar que a certificação de doses é parte do processo de irradiação.

REFERÊNCIAS

1 BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. Progress in Polymer Science, v. 25, p.371-401, 2000.

2 MASSEY, L.K. The Effects of Sterilization Methods on Plastics and Elastomers. New York: Willey Andrew Inc; 2005.

3 MILLER,R.B. Electronic Irradiation of foods : An Introduction to the technology. New York : Springer Science; 2005.

4 TURMAN,B.M.; KAYE,R.J.; JACOBS,J.A. An Overview of Electron Beam Decontamination Technology and Applications. IEEE Power Modulation Symposium, v.30, p.39-43, 2002.