



ANÁLISE DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE RECICLADO SUBMETIDO AO ENSAIO DE NÉVOA SALINA

Cássio Aurélio Suski^{1*}, Pablo Rodrigo Hoffmann¹ e Thiago Barbosa Freitas¹

1 - Departamento de Ensino, Pesquisa e Extensão, Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC), Itajaí, SC. Av. Ver. Abrahão João Francisco, 3899 - Ressacada, Itajaí - SC, CEP 88307-303.

cassio.suski@ifsc.edu.br

RESUMO

Por toda a extensão da cronologia humana, o ser humano sempre conseguiu se superar no quesito de construir e aprimorar seus utensílios para uma melhor vivência. Todavia, gerou e continua gerando, incessantemente, uma imensa quantidade de resíduos, que hoje ameaça a vida em nosso planeta. Esse artigo teve como objetivo comparar as propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade (PEAD) reciclado submetido ao ensaio de névoa salina com PEAD reciclado não submetido ao ensaio de névoa salina. Foram confeccionados corpos de prova de PEAD reciclados por meio da trituração de embalagens, prensagem a quente em molde de alumínio e usinagem, formando assim, duas chapas nas quais foi possível fazer a usinagem dos corpos de prova de ensaio de tração. Os corpos de prova CP1 ao CP4, oriundos da primeira chapa e os corpos de prova CP5 ao CP10, oriundos da segunda chapa, foram divididos em grupo controle (não submetidos ao ensaio de névoa salina) e grupo variável (submetidos a 1000 horas de ensaio de névoa salina). Após o ensaio de névoa salina, realizou-se os ensaios de tração em todos corpos de prova do grupo controle e do grupo variável, a fim de analisar a influência da névoa salina nas propriedades mecânicas do polímero. Os resultados mostram a redução das propriedades mecânicas do PEAD após exposição em câmara de névoa salina, sugerindo que houve um processo de degradação por cisão da sua cadeia polimérica.

Palavras-chave: Polímero, Polietileno de Alta Densidade, Reciclagem, Propriedades Mecânicas, Névoa Salina.

INTRODUÇÃO

Por volta de 1780, período que ficou marcado pelo início da primeira Revolução Industrial, os resíduos produzidos nas residências eram basicamente constituídos de material orgânico em geral, o que tornava fácil a eliminação. É importante ressaltar que o tamanho das cidades e o número populacional eram baixos e não havia necessidade de grandes aterros sanitários, contudo nosso novo modelo social vem causando danos ambientais, pois o consumismo que surgiu com a globalização e inovações tecnológicas tem incentivado a sociedade a descartar grandes quantidades de entulho, muitas vezes não orgânicos (¹).

O final do século XX foi marcado pelo surgimento dos materiais poliméricos, o que contribuiu grandemente para o desenvolvimento de novas tecnologias. Sendo assim, a demanda por esse tipo de material triplicou no século XXI em relação ao século passado, pois o aumento da

capacidade de produção resultou na queda do custo de fabricação, deixando o homem mais dependente do consumo de produtos poliméricos ^(2,3).

A participação dos polímeros na composição dos resíduos urbanos nos países desenvolvidos tem sido cada vez mais notória, dentre os outros termoplásticos, um dos que mais tem se destacado nesse meio é o polietileno de alta densidade (PEAD), uma vez que esse artefato é encontrado em abundância nos lixões e aterros sanitários por todo o mundo, já que sua fabricação em massa tem correspondido ao seu uso e descarte excessivo. ⁽⁴⁾.

Nos últimos anos, produtos feitos de polímeros em geral têm ganhado importância no meio comercial devido as suas propriedades mecânicas, baixo custo de produção, durabilidade e seu peso. No entanto, o mesmo possui grande resistência biodegradável e degradação lenta, o que torna o descarte excessivo desse material uma grande problemática que pode acarretar em vários impactos ambientais ⁽⁵⁾. A degradação é definida como a quebra parcial ou completa de um polímero sob a influência de vários fatores ambientais, como calor, luz, água, ação mecânica e microbiana ⁽⁶⁾.

É sabido que o maior fator de degradação dos termoplásticos é a exposição aos raios ultravioletas (UV) e que suas propriedades são alteradas, tanto aspectos visuais, quanto aspectos mecânicos, causando o amolecimento da estrutura polimérica, rachaduras superficiais, perda de transparência, erosão superficial, entre outros ^(7,8). Os materiais expostos por muito tempo a essa radiação podem apresentar uma taxa de degradação notória em função do tempo devido à sensibilidade a esses comprimentos de onda que causam a quebra das cadeias poliméricas. Diversos autores têm se referido aos efeitos da radiação solar como principal agente de degradação dos materiais expostos e que os polímeros, sob exposição prolongada à intempérie, sofrem degradação polimérica pelos efeitos térmicos e pela radiação ultravioleta (UV) ⁽¹⁰⁾. No entanto, são raros os estudos que tenham mencionado a degradação de PEAD por meio salino e úmido, uma vez que esse tipo de ação é classificada como lenta, já que levariam anos para que tais efeitos pudessem ser observados.

De acordo com a Andradhy ⁽¹¹⁾, no caso de resíduos plásticos em ambientes salinos ocorrem outros processos de degradação (biodegradação, degradação termo-oxidativa, degradação térmica e hidrólise) e que são várias ordens de grandeza mais lentos do que a degradação foto-oxidativa. Com base no exposto, o presente artigo tem como objetivo analisar a degradação de polímeros de alta densidade (PEAD) por meio da salinização e umidade, a fim de estudar a influência destes parâmetros na estrutura do material e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia baseou-se na análise da influência da salinidade nas propriedades mecânicas do PEAD reciclado, na qual 50% das amostras foram submetidas ao ensaio névoa salina e outros 50% sem o ensaio. Os corpos de prova foram confeccionados por meio de trituração (figura 1a), prensagem a quente (figura 1b) e usinagem.

Com o produto proveniente da trituração, foram produzidas duas chapas (figura 1c) por meio da prensagem a quente em um molde de alumínio, onde uma das chapas foi utilizada para a usinagem de 8 corpos de prova de ensaio de tração (figura 1d) e com a segunda chapa foram usinados 12 corpos de prova de ensaio de tração, totalizando 20 corpos de prova.

Os corpos de prova foram separados em corpos de prova (CP1 ao CP4), oriundos da primeira chapa e em corpos de prova (CP5 ao CP10), oriundos da segunda chapa, assim como estes corpos de prova também foram divididos em grupo controle (não submetidos ao ensaio de névoa salina) e grupo variável (submetidos ao ensaio de névoa salina), conforme mostra o fluxograma da figura 2. O ensaio de névoa salina foi realizado, no grupo variável, com 5% de NaCl, conforme a norma ABNT-NBR-8094-SS, totalizando 1000 horas de ensaio com a

temperatura da câmara sendo 35 °C, temperatura do saturador 45 °C e a pressão interna da câmara de 1 kgf/cm².

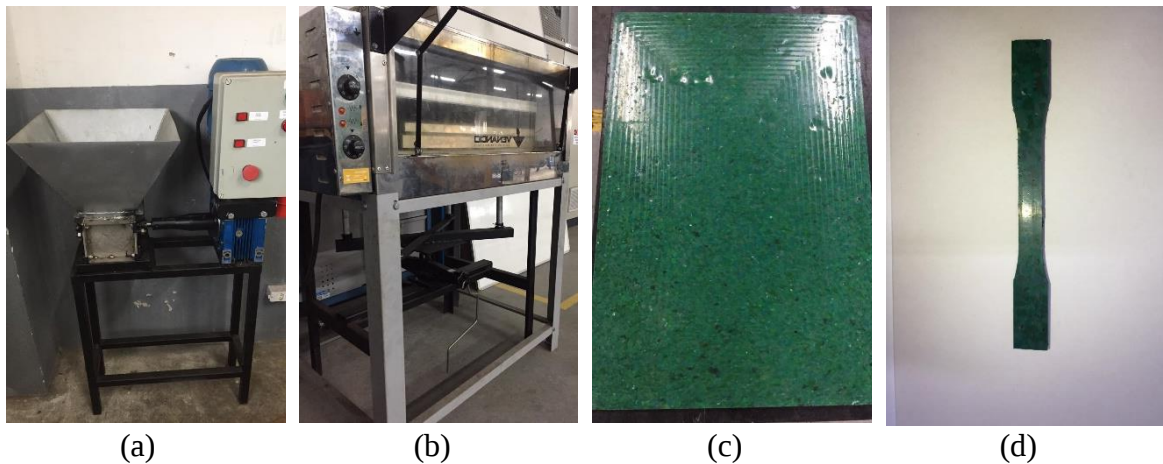


Figura 1: Triturador (a), Prensa (b), Chapa de PEAD reciclado (c) e Corpo de Prova (d).

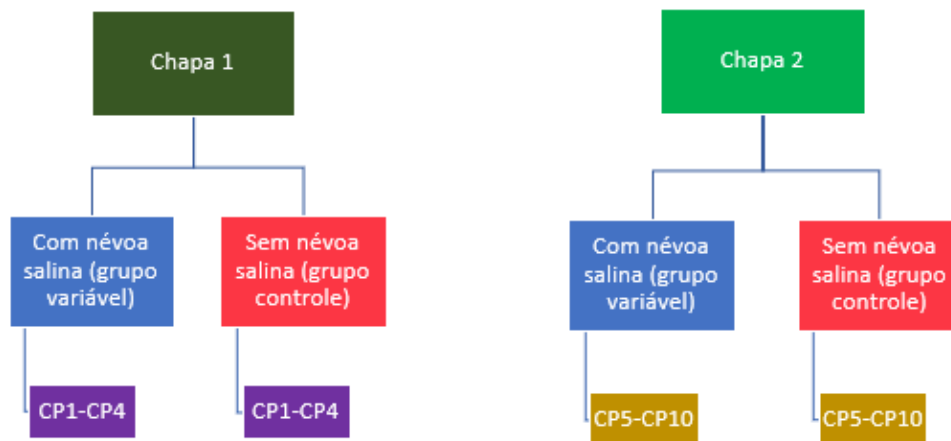


Figura 2 – Fluxograma de tipos de corpos de prova.

Após o ensaio de névoa salina, realizou-se o ensaio de tração (figura 3) em ambos os grupos de corpos de prova. Primeiramente, foram ensaiados os corpos de prova do grupo controle e, posteriormente, o grupo variável, de acordo com a norma ASTM D638, a uma velocidade de 50 mm/min.

As propriedades mecânicas analisadas foram tensão de escoamento, tensão na força máxima e módulo de elasticidade. A análise dos dados obtidos foi realizada por meio de média aritmética por grupos de corpos de prova e por chapa que originou os corpos de prova, assim como foram calculados os parâmetros estatísticos, a fim de avaliar as correlações entre os grupos.

Os parâmetros estatísticos avaliados com a finalidade de analisar as correlações discrepantes ou não de cada grupo foram o desvio padrão, o coeficiente de correlação de Pearson e o coeficiente de Spearman. Para o coeficiente de correlação de Spearman, enumerou-se os valores das propriedades mecânicas dos corpos de prova CP1-CP4 e CP5-CP10 com e sem névoa salina em ranques, calculou-se o coeficiente de correlação de Pearson (r) e estabelecido a quantidade de pares, graus de liberdade, p-valor e t-crítico de todos, com nível de significância de 0,05.



Figura 3: Ensaio de tração.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O ensaio de tração dos corpos de prova mostrou resultados diferentes entre as propriedades mecânicas do grupo controle e do grupo variável (tabela 1), indicando uma inexistência de correlação, especialmente pela análise da média e do desvio padrão.

Os valores médios da tensão de escoamento (MPa), da tensão na força máxima (MPa) e do módulo de elasticidade (MPa), oriundos da chapa 1 (CP1-CP4) e da chapa 2 (CP5-CP10), assim como as barras de erro atribuídas ao seu respectivo desvio padrão são observados nas figuras 4 a 6. Pode-se observar que os desvios de cada grupo não se sobrepõem, portanto, observa-se uma queda das propriedades mecânicas para os corpos de prova que foram submetidos à névoa salina. A variação na tensão de escoamento, na tensão de força máxima e no módulo de elasticidade, entre o grupo controle e o grupo variável, foi de 10, 10 e 16% para os corpos de prova (CP1-CP4) e 17, 7 e 11% para os corpos de prova (CP5-CP10), respectivamente.

Tabela 1: Dados obtidos do ensaio de tração.

Ensaio de Tração								
Propriedades Mecânicas	Sem Névoa Salina (Grupo controle)				Com Névoa Salina (Grupo variável)			
	CP1 ao CP4		CP5 ao CP10		CP1 ao CP4		CP5 ao CP10	
	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Tensão de Escoamento (MPa)	3,45	0,1567	5,63	0,3358	3,11	0,1190	4,685	0,3754
Tensão de Força Máxima (MPa)	11,15	0,5938	16,01	0,3982	10,07	0,2837	14,865	0,3412
Módulo de Elasticidade (MPa)	455,34	29,9490	597,70	39,2626	384,48	29,8000	530,5533	23,5038

Tanto para os corpos de prova CP1-CP4 quanto para os corpos de prova CP5-CP10, com e sem névoa salina, obteve-se valores de p-valor muito maiores do que o nível de significância, o que indica uma inexistência de correlação entre as amostras, descartando a possibilidade de aceitar o coeficiente de correlação de Pearson (r), conforme as tabelas 2 e 3. Ademais, para confirmar

essa inexistência de correlação, foi calculado os valores de t Crítico, com a finalidade de comparar com o valor do t Estatístico, sendo todos os valores de t Crítico maiores do que o t Estatístico, havendo evidência suficiente para rejeitar a hipótese de haver uma correlação.

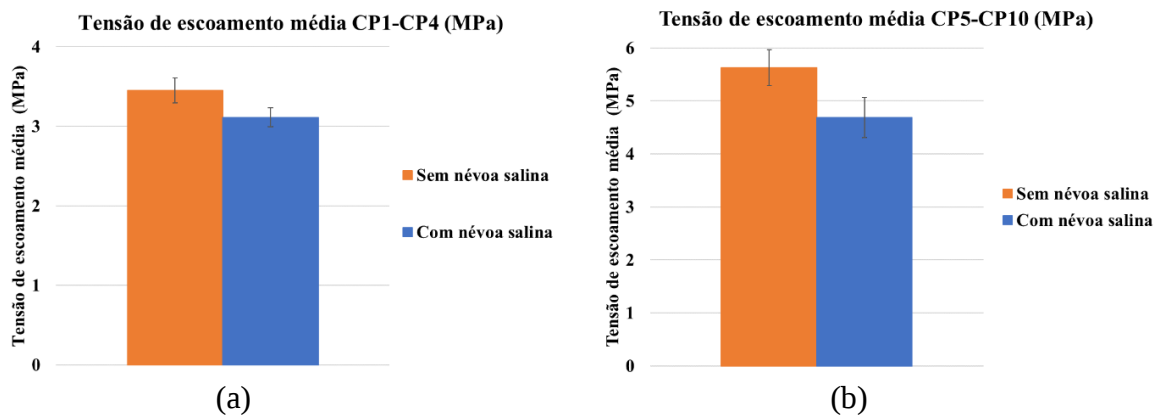


Figura 4 - Tensão de escoamento média (MPa) dos CP1-CP4 (a) e dos CP5-CP10 (b).

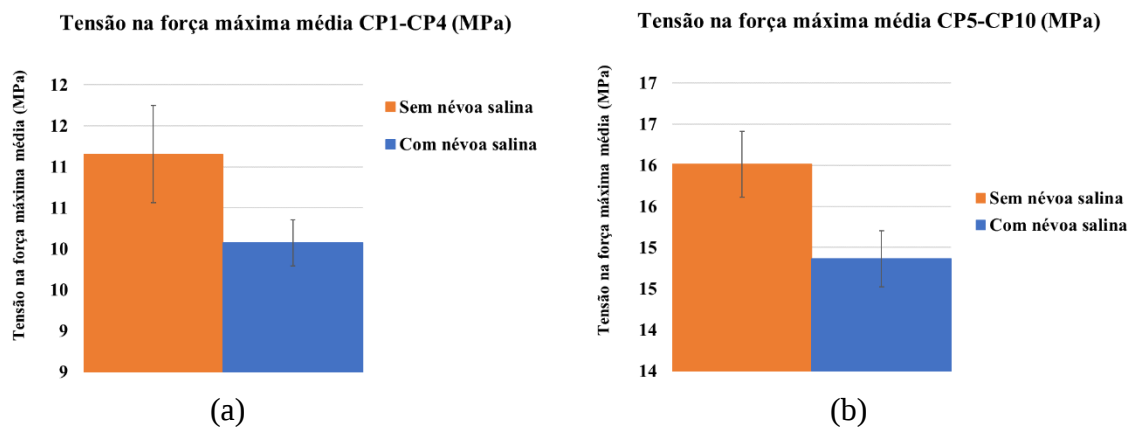


Figura 5 - Tensão na força máxima média (MPa) dos CP1-CP4 (a) e dos CP5-CP10 (b).

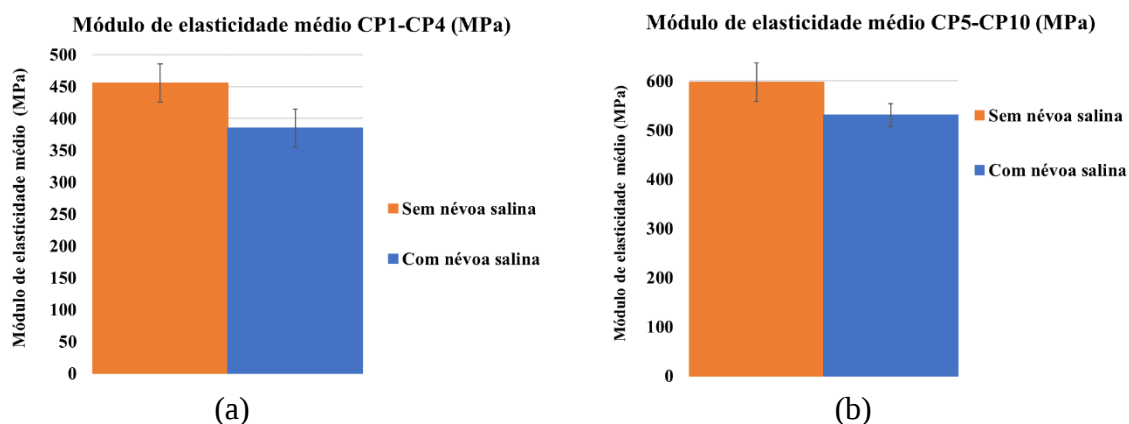


Figura 6 - Módulo de elasticidade médio (MPa) dos CP1-CP4 (a) e dos CP5-CP10 (b).

A queda nas propriedades mecânicas do PEAD após a exposição à névoa salina por 1000 horas sugere um processo de degradação da sua cadeia polimérica. Estudos de degradação de polímeros ^(7,8,9) mostram que as cadeias poliméricas são atacadas pela exposição aos raios ultravioletas onde a mesma provoca reações que alteram a estrutura molecular do polímero causando oxidações e/ou cisão das suas cadeias, o que causa interferência em seus aspectos mecânicos, acelerando a degradação desse material. Outros estudos mostram ensaios de névoa

salina realizados em aços revestidos com epóxi poliéster onde resultou a formação de bolhas, perda de massa e de aderência pelo revestimento após o ensaio de névoa salina após 2246 horas, também de acordo com a norma ASTM B117 ⁽¹²⁾.

Tabela 2: Cálculo do Coeficiente de Correlação de Spearman (CP1-CP4).

Coeficiente de Correlação de Spearman					
Corpos de prova 1-4					
Tensão de Escoamento		Tensão da Força Máxima		Módulo de Elasticidade	
Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa	Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa	Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa
1,00	3,00	2,00	4,00	2,00	3,00
2,00	2,00	1,00	3,00	1,00	2,00
4,00	1,00	4,00	2,00	4,00	1,00
3,00	4,00	3,00	1,00	3,00	4,00
Coeficiente r: -0,400		Coeficiente r: -0,600		Coeficiente r: -0,200	
Nº de Pares: 4		Nº de Pares: 4		Número de Pares: 4	
t Estatístico: 0,6172134		t Estatístico: 1,060660172		t Estatístico: 0,2888675135	
Graus de Liberdade: 2		Graus de Liberdade: 2		Graus de Liberdade: 2	
p-valor: 0,6		p-valor: 0,4		p-valor: 0,8	
Nível de Significância: 0,05		Nível de Significância: 0,05		Nível de Significância: 0,05	
t Crítico: 4,30265273		t Crítico: 4,30265273		t Crítico: 4,30265273	

Tabela 3: Cálculo do Coeficiente de Correlação de Spearman (CP5-CP10).

Coeficiente de Correlação de Spearman					
Corpos de prova 5-10					
Tensão de Escoamento		Tensão da Força Máxima		Módulo de Elasticidade	
Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa	Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa	Classificação Sem Névoa	Classificação Com Névoa
1,00	6,00	1,00	5,00	1,00	3,00
4,00	3,00	3,00	2,00	3,00	2,00
2,00	1,00	4,00	3,00	4,00	1,00
6,00	2,00	6,00	1,00	2,00	4,00
5,00	5,00	5,00	6,00	5,00	5,00
3,00	4,00	2,00	4,00	6,00	6,00
Coeficiente r: -0,314884959		Coeficiente r: -0,371428571		Coeficiente r: 0,485714286	
Nº de Pares: 6		Nº de Pares: 6		Número de Pares: 6	
t Estatístico: 0,663523459		t Estatístico: 0,800094691		t Estatístico: 1,111324766	
Graus de Liberdade: 4		Graus de Liberdade: 4		Graus de Liberdade: 4	
p-valor: 0,543283383		p-valor: 0,468478134		p-valor: 0,328723032	
Nível de Significância: 0,05		Nível de Significância: 0,05		Nível de Significância: 0,05	
t Crítico: 2,776445105		t Crítico: 2,776445105		t Crítico: 2,776445105	

Além disso, outros autores utilizaram o ensaio de névoa salina em aplicações poliméricas. Segundo Duarte *et al* ⁽¹³⁾ e Gere e Czigany ⁽¹¹⁾ a degradação geralmente causa a cisão da cadeia polimérica, o que significa que o peso molecular diminui e, como resultado, a viscosidade diminui e também afeta as propriedades mecânicas dos polímeros.

Ronkay *et al* ⁽¹⁰⁾ desenvolveram um método de intemperismo artificial que incluiu intemperismo artificial UV com ciclos secos e úmidos e ciclos de névoa salina. O processo de intemperismo completo foi realizado nas tampas de PEAD das garrafas PET. Após 2150 h de intemperismo, a superfície das tampas apresentou uma leve rachadura. A superfície danificada

foi examinada por microscópio eletrônico de varredura (MEV) e descobriu-se que a superfície estava rachada e pequenas partículas de plástico se quebraram. Os danos foram leves, a redução de massa da tampa foi de apenas 1,5 mg (0,096% da massa total), mas as partes que se romperam ficaram na faixa de 10 a 100 µm, portanto, são consideradas microplásticos e, em resumo, a degradação diminuiu o peso molecular em função do tempo de ensaio, pode ser descrito matematicamente e resulta na redução das propriedades mecânicas das peças, o que corrobora com os resultados encontrados nesse artigo.

Iñiguez *et al* ⁽⁶⁾ constataram oxidação granular e escamas em superfícies de polietileno após o ensaio com água extraída do Mar Mediterrâneo e duas lâmpadas UV TUV PL-L 36W/4P (UVC 250) selecionadas para simular a luz solar natural, causando um enfraquecimento do plástico ao longo do tempo e constituindo padrões de degradação das propriedades térmicas.

Com base nos resultados obtidos nesse estudo, assim como pelos autores ^(10, 6, 11), citados anteriormente, sugere-se que processos de degradação por biodegradação, degradação termo-oxidativa, degradação térmica e hidrólise podem ter resultado em possível microtrincamento (cisão) da sua cadeia polimérica e na redução das propriedades mecânica de tensão de escoamento, tensão na força máxima e módulo de elasticidade do PEAD.

CONCLUSÕES

Nesse estudo foram triturados, prensados a quente e usinados corpos de prova de polietileno de alta densidade (PEAD) para posterior ensaio de névoa salina. Os resultados encontrados nesse estudo mostram a redução das propriedades mecânicas do PEAD após exposição de 1000 horas em câmara de névoa salina, sugerindo que houve um processo de degradação por cisão da sua cadeia polimérica, o que significa que o peso molecular diminui e, como resultado também reduz as propriedades mecânicas de tensão de escoamento, tensão na força máxima e módulo de elasticidade do polímero estudado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao apoio concedido pelo Instituto Federal de Santa Catarina (IFSC) e pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

REFERÊNCIAS

1. SILVA, C. O.; SANTOS, G. M.; SILVA, L. N. A degradação ambiental causada pelo descarte inadequado das embalagens plásticas: estudo de caso. *Reget*, v. 13. n. 13, p. 2683–2689, 2013.
2. INNOCENTINI-MEI, L. H.; PILAR, D. S. C. Visão geral sobre polímeros ou plásticos ambientalmente degradáveis PADs, 2005.
3. AGNELLI, J. A. M.; CHINELATTO, M. A. Degradação de polipropileno: aspectos teóricos e recentes avanços em sua estabilização, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 2, n. 3, p. 27-31, 1992.
4. COSTA, H. M.; RAMOS, V. D.; DEBOSSAM, P. P. S.; ANDRADE, M. C. Cinética de cristalização de resíduos de PEAD. *As&t*, v. 3 n. 2, 2015.
5. BABETTO, A. S.; AGNELLI, J. A. M.; BETTINI, S. H. P. Avaliação de sistemas pró-degradantes na degradação termooxidativa do PEAD, *Polímeros*, v. 25 p. 68–76, 2015.
6. IÑIGHEZ, M. E.; CONESA, J. A.; FULLANA, A. Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment, *Waste Management*, v. 79, p. 339–345, 2018.
7. BELMONTE, G. K. Explorando a Radiação Eletromagnética Na Modificação Superficial De Polímeros: Da Degradação À Litografia Euv. 2020, 172p. Tese

(Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa – UFRS, Porto Alegre.

8. GHAZI, D.; EL-HITI, G. A.; YOUSIF, E.; AHMED, D. S.; ALOTAIBI, M. H. The Effect of Ultraviolet Irradiation on the Physicochemical Properties of Poly(Vinyl Chloride) Films Containing Organotin(IV) Complexes as Photostabilizers. *Molecules* (Basel, Switzerland), v. 23, p. 254, 2018.
9. LODI, P. C.; ZORNBERG, J. G. Degradação Ultravioleta de Geomembranas Poliméricas, VI Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e V Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, p. 1–6, 2007.
10. RONKAY, F.; MOLNAR, B.; GERE, D.; CZIGANY, T. Plastic Waste from Marine Environment: Demonstration of Possible Routes for Recycling by Different Manufacturing Technologies. *Waste Management* (New York, N.Y.), v. 119, p. 101–110, 2021.
11. ANDRADY, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* v. 62, p. 1596–1605, 2011.
12. AKINCI, A. The Salt Spray Corrosion of Polymer Coating on Steel. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 34, p. 139-145, 2009.
13. DUARTE, I. S.; TAVARES, A. A.; LIMA, P. S.; ANDRADE, D. L. A. C. S.; CARVALHO, L. H.; CANEDO, E. L.; SILVA, S. M. L. Chain extension of virgin and recycled poly(ethylene terephthalate): Effect of processing conditions and reprocessing, v. 124, v. 26-34, 2016.
14. GERE, D.; CZIGANY, T. Future Trends of Plastic Bottle Recycling: Compatibilization of PET and PLA. *Polymer Testing*, v. 81, p. 106-160, 2020.

ANALYSIS OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED HIGH DENSITY POLYETHYLENE SUBMITTED TO SALT SPRAY TEST

ABSTRACT

For the entire length of human chronology, human beings have always managed to outdo themselves in terms of building and improving their utensils for a better experience. However, it has generated and continues to generate, incessantly, an immense amount of waste, which today threatens life on our planet. This paper aimed to compare the mechanical properties of recycled high-density polyethylene (HDPE) submitted to the salt spray test with recycled HDPE not subjected to the salt spray test. Recycled HDPE specimens were made by packaging shredding, hot pressing in aluminum mold and machining, thus forming two plates in which it was possible to machine the tensile test specimens. The specimens CP1 to CP4, from the first plate and the specimens CP5 to CP10, from the second plate, were divided into a control group (not subjected to the salt spray test) and a variable group (submitted to 1000 hours of testing of salt mist). After the salt spray test, tensile tests were carried out on all specimens of the control group and the variable group, in order to analyze the influence of salt spray on the mechanical properties of the polymer. The results show the reduction of the mechanical properties of HDPE after exposure in a salt spray test, suggesting that there was a degradation process by scission of its polymeric chain.

Keywords: *Polymer, High Density Polyethylene, Recycling, Mechanical Properties, Salt Spray.*