

# Degradação Ultra Violeta de Geomembranas Poliméricas

Paulo César Lodi

Departamento de Engenharia Civil, Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP)

Benedito de Souza Bueno

Departamento de Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos (USP)

Jorge Gabriel Zornberg

Civil Engineering Department-GEO, University of Texas at Austin, Austin, Texas, USA

**RESUMO:** Esse artigo avalia os efeitos da degradação UV e de condensação em geomembranas de PVC e PEAD após exposição por períodos de 1,5 e 6 meses. O material foi exposto em equipamento específico desenvolvido no laboratório de geossintéticos da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP) de acordo com a norma ASTM G26. Os resultados apresentaram variações diferenciadas para as propriedades mecânicas avaliadas: resistência à tração, deformação e rigidez. Foram avaliadas também geomembranas brancas de PEAD e comparadas com as geomembranas negras.

**PALAVRAS-CHAVE:** Geomembranas, exposição UV, propriedades mecânicas, tempo de exposição.

## 1 INTRODUÇÃO

A Quebra dos vínculos de uma cadeia polimérica pode ocorrer devido à penetração de pequenos comprimentos de onda da luz solar. A radiação ultravioleta (UV) afeta principalmente materiais descobertos ou que venham a ser expostos em obras durante o período de instalação dos "liners" ou antes da colocação da lixívia, por exemplo. Somente parte da radiação UV é perigosa aos geossintéticos, mais especificamente, a radiação situada na faixa UV-B. No entanto, os materiais expostos a essa radiação podem apresentar degradação considerável ao longo do tempo devido à sensibilidade a esses comprimentos de onda que pode causar a quebra das cadeias poliméricas.

A intempérie afeta os materiais poliméricos de diferentes formas: radiação solar, umidade, precipitação e vento. A avaliação do sinergismo desses fatores não é algo fácil de se fazer. No entanto, diversos autores têm se referido aos efeitos da radiação solar como principal agente de degradação dos materiais expostos.

No presente trabalho, analisam-se os efeitos da degradação de geomembranas de Polietileno

de Alta Densidade (PEAD) e de Poli Cloreto de Vinila (PVC) após exposição à ação de raios UV e processo de condensação de acordo com as especificações da ASTM G154.

## 2 DEGRADAÇÃO UV

Diversos autores (Hsuan et al, 1991; Koerner et al., 1998; Sharma & Lewis, 1994 e Suits & Hsuan, 2003) afirmam que a exposição à intempérie desencadeia nos polímeros a degradação polimérica por efeitos térmicos e pela radiação ultravioleta (UV). Radicais livres são formados e estes, por sua vez, irão desencadear a degradação oxidativa do material. Dependendo das condições de exposição do geossintético, este pode vir a apresentar microfissuração e comprometer sua estanqueidade e, conseqüentemente, da obra como um todo.

Os polímeros em geral são extremamente sensíveis à ação da luz UV. Lodi e Bueno (2003) apresentam os processos fotodegradativos do PEAD e PVC explicitando as reações que normalmente ocorrem nesses polímeros com os radicais livres formados. Para

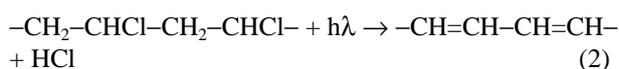
o Polietileno (PE) e Polipropileno (PP) a reação ocorre de acordo com a equação seguinte:



RH é a cadeia polimérica,  $h\nu$  é a energia de um fóton com  $h$  representando a constante de Planck ( $h = 6,62 \times 10^{-27}$  ergs.s),  $\lambda$  representando o comprimento de onda e,  $R\bullet$ ,  $ROO\bullet$ ,  $RO\bullet$  e  $OH\bullet$  são os radicais livres com R representando a cadeia polimérica.

A equação acima explicita as reações ocorridas nesses polímeros que envolvem uma série de radicais livres que controlam a degradação UV. Os radicais livres favorecem a reação oxidativa que, por sua vez, irá conduzir à cisão nas cadeias. Como nas poliolefinas é muito mais fácil liberar energia para formar radicais livres do que para quebrar as cadeias poliméricas, estes polímeros são muito mais susceptíveis à degradação UV do que outros polímeros.

Em relação ao (PVC), o princípio do mecanismo da degradação UV envolve o efeito zíper (mecanismo de eliminação monomolecular) que libera ácido clorídrico (HCL) através de um estado de transição cíclico, sendo que o átomo de cloro a ser liberado arrasta o hidrogênio metilênico vizinho, provocando a criação de uma dupla ligação conjugada à primeira contendo polienos (Equação 2).



$-CH_2-CHCl-CH_2-CHCl-$  é a cadeia polimérica do PVC,  $-CH=CH-CH=CH-$  o polieno com dupla ligação conjugada e HCL é o ácido clorídrico.

A eliminação da primeira molécula de HCL e a conseqüente formação de uma nova dupla ligação cria para o átomo de cloro vizinho uma nova estrutura de cloro alílico. O processo zíper pode prosseguir repetindo esta mesma seqüência. A reação do cloro com o hidrogênio prossegue em cadeia como zíper ou via radicais livres conduzindo à formação de longas seqüências de polienos, as quais, a partir de sete

duplas ligações conjugadas, já são cromóforos e apresentam coloração que será intensificada com a expansão das zonas poliênicas. A absorção de luz pelos polienos resulta em descoloração e o amarelecimento do polímero não é apenas devido aos polienos, mas também ocorre em função do caráter básico dos polienos de alto peso molecular (Saunders, 1973; Vasquez e Sakellários, 1980; Gäuchter & Muller, 1993; Suits & Hsuan, 2003).

Normalmente se utilizam aditivos como o negro de fumo e antioxidantes para aumentar a resistência aos raios UV das geomembranas de Polietileno (PE) e PVC. O negro de fumo absorve a radiação UV e os antioxidantes atuam no processo de retardamento da degradação oxidativa. Contudo, nas geomembranas de PVC pode ocorrer um progressivo processo de fissuramento devido à volatilização dos plastificantes (Fayoux et al. 1993; Sharma & Lewis, 1994; Koerner 1998; Suits & Hsuan, 2003). Uma descrição sobre os processos degradativos e sobre antioxidantes é abordada por Hsuan e Koerner (1998).

As normas ASTM G26 e ASTM D4355 prescrevem ensaios acelerados de exposição em laboratório para a estimativa de vida útil após exposição aos efeitos da radiação UV. Koerner (1998) sugere para a avaliação dos efeitos da intempérie os métodos de ensaios ASTM D1435, D3334 ou D5970. Suits & Hsuan (2003) especificam os métodos ASTM D5970 e D4355 e o método de ensaio GM11 do GRI (Geosynthetic Research Institute) para a avaliação da fotodegradação de geossintéticos. O método de ensaio GM11 utiliza lâmpadas fluorescentes com emissão de raios UV e apresenta uma pequena diferença nos ciclos de ensaio quando comparado à metodologia proposta no método ASTM G154.

Na avaliação dos efeitos da intempérie, importantes fatores incluem o clima, época do ano, precipitação, umidade, presença de atmosfera industrial e variações anuais referentes ao clima. A recomendação da norma D1435 é de períodos acima de um mês não havendo limitações quanto aos períodos de análise ou ao limite de tempo em anos. Suits & Hsuan (2003) ressaltam que não existem muitos dados disponíveis na literatura sobre

correlações entre ensaios acelerados de campo e de laboratório para previsão de vida útil de geossintéticos para quantificação da degradação UV. Lodi e Bueno (2003) apresentam uma pequena revisão sobre os trabalhos de alguns autores sobre avaliação da vida útil de geossintéticos expostos à ação UV em laboratório e em campo.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o estudo dos efeitos UV nas geomembranas foi utilizado o equipamento que simula, simultaneamente, em laboratório, os efeitos dos raios solares na faixa UV e da chuva ou orvalho (Figura 1). Os procedimentos para a montagem do equipamento e a realização dos ensaios foram seguidos conforme orientações e sugestões das normas ASTM G26 e G154.



(a)



(b)

Figura 1. Geomembranas expostas à radiação UV em laboratório: (a) detalhe das lâmpadas (b) amostras expostas.

As amostras foram expostas aos raios UV e à condensação em ciclos repetitivos. A fonte UV

consiste em um arranjo de lâmpadas fluorescentes com concentração na faixa UV-B (290 nm a 315 nm) com pico de emissão a 313 nm, comprimento de 1220 mm, potência de 40 watts e corrente de 430 mA a 102 V. A condensação é produzida pela exposição da superfície das amostras às misturas saturadas de ar e vapor d'água. Para que o processo de condensação ocorra é necessário o aquecimento da água sob o recipiente onde estarão as amostras. A área de exposição das amostras deve ser de 900 mm de largura e 210 mm de altura para cada lado.

Os períodos de análise foram de 45 dias e 6 meses com ciclos de 4 horas de UV a 60°C e 4 horas de condensação a 50°C.

Foram avaliadas geomembranas de Polietileno de Alta Densidade (HDPE ou PEAD) e Poli (Cloro de Vinila) (PVC) com espessuras: 0,8 mm, 1,00 mm, 1,5 mm e 2,5 mm (HDPE); 1,0 mm e 2,0 mm (PVC). Foi avaliada também uma geomembrana branca texturizada (HDPE) com espessura de 1,0 mm. Ao final de cada período de exposição, as amostras foram ensaiadas em laboratório de acordo com os ensaios listados a seguir: Determinação da espessura média (ASTM D5199), Massa por unidade de área (ASTM D3776), Densidade (ASTM D792), Ensaio de Tração (ASTM D638).

### 4 RESULTADOS E ANÁLISES

A Figura 2 apresenta a variação das propriedades de tração das geomembranas de PVC e HDPE em função do tempo de exposição. Na Figura 3 está apresentada a comparação dessas propriedades para as geomembranas de HDPE de 1,00 mm, 1,5 mm e a geomembrana branca texturizada de 1,0 mm após 6 meses de exposição.

Analisando-se as variações sofridas pelo PVC verifica-se que, inicialmente, as duas espessuras analisadas variaram de forma similar sendo que a menor espessura (1,0 mm) foi ligeiramente mais afetada.

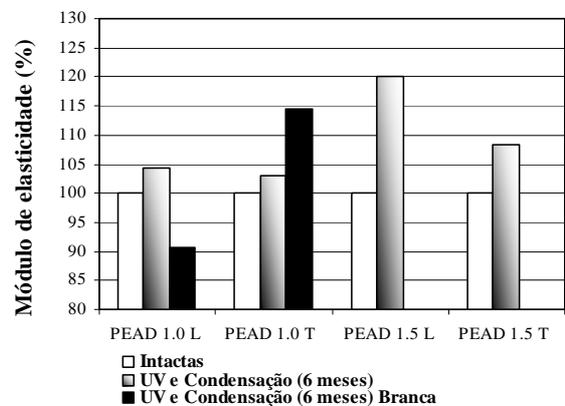
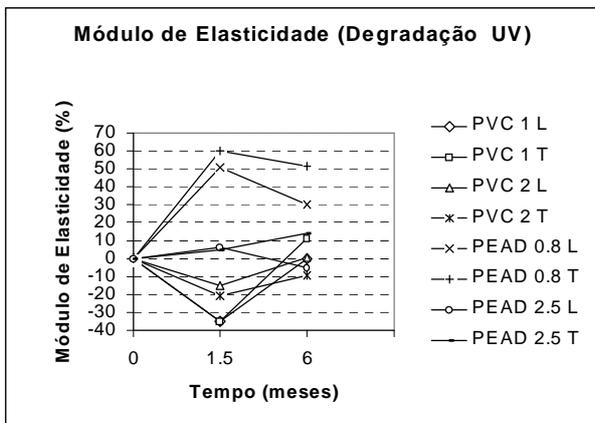
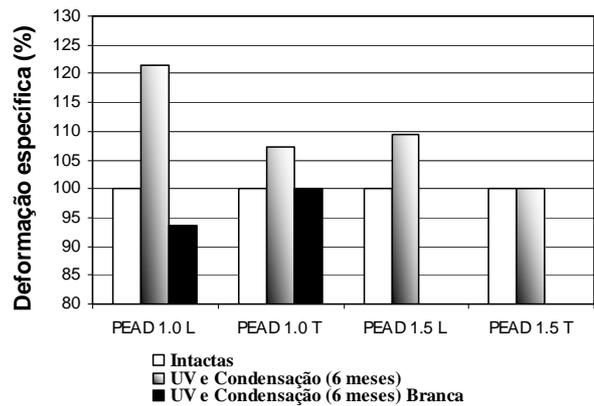
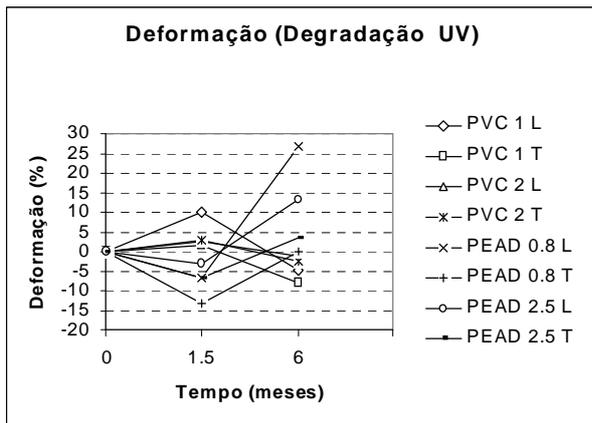
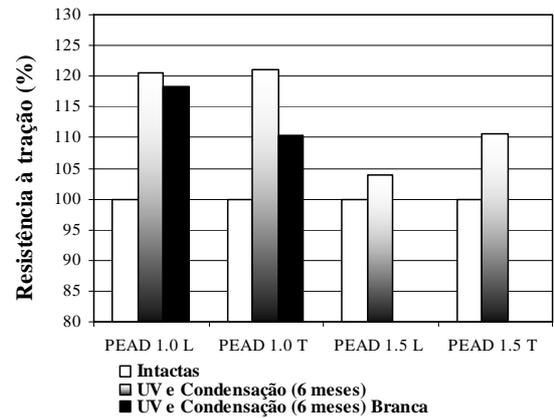
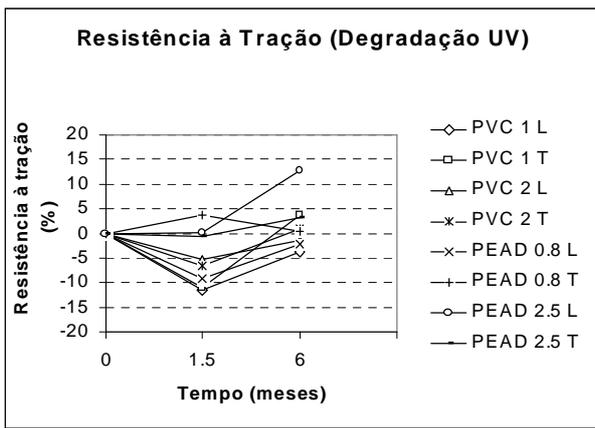


Figura 2. Resultados dos ensaios de tração para as geomembranas de PVC e HDPE (0,8 e 2,5 mm) após 1,5 e 6 meses de exposição.

Figura 3. Resultados dos ensaios de tração para as geomembranas de HDPE (1,00 e 1,5 mm) e 1,00 mm texturizada branca de 1,00 mm após 6 meses.

Nota-se que, após 45 dias, o PVC apresentou diminuição da resistência à tração com aumento de sua deformabilidade e conseqüente diminuição de sua rigidez. Essa diminuição no módulo de elasticidade foi mais expressiva para a espessura de 1,0 mm (35%). Após 6 meses, o comportamento ficou caracterizado apenas por pequenas diminuições na resistência à tração e deformabilidade. A rigidez aumentou 10% para a menor espessura e diminuiu 10% para a maior espessura. Isso demonstra que após 6 meses, as variações sofridas pelo PVC foram praticamente inexpressivas em relação às amostras intactas. As amostras referentes ao primeiro período apresentaram variações maiores que as amostras avaliadas após 6 meses. Sob a ação do calor e dos raios UV, o comportamento esperado do PVC seria de um aumento de sua rigidez com conseqüente diminuição de sua deformabilidade. Analisando-se os efeitos do primeiro período, verifica-se que o comportamento foi totalmente inverso, ou seja, houve diminuição de sua rigidez e aumento de sua deformabilidade. Após 6 meses, o comportamento observado está mais coerente com os efeitos provocados pela ação UV e pelo processo de condensação. Ressalta-se que o aumento da deformabilidade no primeiro período não foi tão expressivo: apenas 10% para o PVC 1L. A maior variação ocorreu para o módulo de elasticidade na menor espessura. Isso, sem dúvida, pode refletir as dificuldades de obtenção desse parâmetro podendo, de certa forma, “mascarar” alguns resultados.

Com relação ao PEAD, verifica-se que após 45 dias seu comportamento é caracterizado por poucas variações nas resistência à tração e na deformabilidade. A rigidez variou bruscamente apenas para a menor espessura (0,8 mm) apresentando valores de até 60% de aumento na propriedade. Dessa forma, constata-se que o material apresentou aumento de rigidez com conseqüente diminuição de deformabilidade apenas para a menor espessura após 45 dias de análise. A maior espessura praticamente não alterou suas propriedades. Após 6 meses, verifica-se que a menor espessura não varia sua resistência à tração mas apresenta aumento de rigidez (30 e 50%) e de deformabilidade (27%) na direção longitudinal. Quando ocorre um

aumento pronunciado da rigidez do material, este deve vir acompanhado de mudanças significativas na deformabilidade e/ou na resistência à tração. Esses aumentos na rigidez observados para o PEAD de 0,8 mm podem apenas refletir as incertezas de determinação da propriedade. Em outras palavras, as variações ocorridas para o material após 6 meses não foram tão pronunciadas uma vez que a resistência à tração e a deformabilidade não variaram significativamente. Para a maior espessura, o comportamento é caracterizado por pequenos aumentos na resistência à tração e na deformabilidade. A variação da rigidez foi inexpressiva e, considerando-se as incertezas desse parâmetro, pode-se inferir que o material tornou-se um pouco mais dúctil em relação às amostras intactas.

Analisando-se as geomembranas de PEAD de 1,0 e 1,5 mm, nota-se um comportamento similar para estas após 6 meses de análises. Verificam-se pequenos aumentos na resistência à tração e na deformabilidade para ambas as espessuras. As variações ocorridas no módulo de elasticidade também foram pouco significativas indicando que o material apresentou pequenos aumentos na ductibilidade após o período de 6 meses.

A geomembrana branca texturizada de 1,0 mm apresentou pequenas variações em seu comportamento. Sua deformabilidade e rigidez praticamente permaneceram inalteradas, o que demonstra, após o período específico de análise, uma certa eficiência da proteção contra a ação dos raios UV.

Em relação às propriedades físicas, foram observadas variações praticamente inexpressivas nessas propriedades (espessura, densidade e massa por unidade de área).

## 5 CONCLUSÕES

Os materiais avaliados apresentaram variações em suas propriedades físicas e mecânicas. Algumas dessas propriedades variaram de forma pouca pronunciada tornando difícil prever-se uma tendência de comportamento do material.

De modo geral, as variações sofridas pelo

PVC foram inexpressivas em relação às amostras intactas após 6 meses de exposição à radiação UV. Por outro lado, o PEAD tornou-se um pouco mais dúctil. A geomembrana branca manteve suas propriedades praticamente inalteradas demonstrando, após o período específico de análise, sua eficiência na proteção contra a ação dos raios UV.

## REFERÊNCIAS

- ASTM D638. Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- ASTM D792. Specific Gravity and Density of Plastics by Displacement.
- ASTM D1435. Standard Practice for Outdoor Weathering of Plastics.
- ASTM D3334. Methods of Testing Fabrics Woven from Polyolefin Monofilaments (Discontinued 1990), Replaced By No Replacement.
- ASTM D3776. Mass per Unit Area.
- ASTM D4355. Standard Test Method for Deterioration of Geotextiles by Exposure to Light, Moisture and Heat in a Xenon Arc Type Apparatus.
- ASTM D4364-02 Standard Practice for Performing Outdoor Accelerated Weathering Tests of Plastics Using Concentrated Sunlight
- ASTM D5199. Measuring Nominal Thickness of Geotextiles and Geomembranes
- ASTM D5496. Standard Practice for In Field Immersion Testing of Geosynthetics
- ASTM D5970. Standard Practice for Deterioration of Geotextiles from Outdoor Exposure
- ASTM G26. Practice for Operating Light-Exposure Apparatus (Xenon-Arc Type) With and Without Water for Exposure of Nonmetallic Materials (Discontinued 2000), Replaced By G155.
- ASTM G154-00ae1 Standard Practice for Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials.
- Fayoux, D, Gousse, F., and Rummens, F. (1993). *Assessment on a PVC Geomembrane in a Landfill After Ten Years*, Proceedings Sardina 93, pp. 369-378.
- Gächter, R. & Müller, H. (1993). *Plastics Additives Handbook*. Munich, Hanser Publishers, 1993, 754 p.
- GRI Test Method GM11. "Accelerated Weathering of Geomembranes using a Fluorescent UVA-Condensation Exposure Device".
- Hsuan, Y.G., Lord Jr., A.E., Koerner, R.M. (1991). *Effects of outdoor exposure on high density polyethylene geomembrane*. Geosynthetics 91 Conference Proceedings, Atlanta, USA. IFIA, St Paul, MN, USA, pp.287-302.
- Hsuan, Y.G., Koerner, R.M., (1998) - *Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes*. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE, 532-541.
- Koerner, R.M. (1998). *Designing with Geosynthetics*, 4rd Ed. Prentice Hall Publ. Co., Englewood Cliffs.
- Lodi, P.C. e Bueno, B.S. (2003). *Degradação Ultra Violeta de Geomembranas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) e Poli Vinil Clorado (PVC)*, IV Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, GEOSINTÉTICOS 2003, 20-23 de maio, PUC-Porto Alegre (RS), 08 páginas, CD ROM (sessão 5).
- Saunders, K.J. (1973). *Organic Polymer Chemistry*. London, Chapman and Hall Ltd., 1973, 473 p.
- Sharma, H.D. and Lewis, S.P. (1994). *Waste containment System, waste stabilization and landfills: design and evaluation*. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Suits, L.D. & Hsuan, Y.G. (2003). *Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer*. Geotextiles and Geomembranes 21 (2003), technical note, pp. 111-122.
- Vasquez, N.R. & Sakellários, A.S. (1980). "Foto e Termooxidação de Polímeros". In: Seminário Técnico sobre Polímeros, 1, salvador -BA, abril/1980, pp.187-205, Anais.