

Degradação de Geomembranas Poliméricas após Exposição à Intempérie

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 de geomembranas de PVC e PEAD que foram expostas aos efeitos da intempérie por mais de 7 anos em condições específicas de exposição. Foi construído um painel com uma área de 25 m² para a exposição dos materiais. Foram seguidas as recomendações da norma ASTM D1435. Avaliaram-se as seguintes propriedades mecânicas: resistência à tração, deformação, rigidez, resistência ao punçionamento e resistência ao rasgo. Os resultados mostraram que as geomembranas apresentam comportamento diferenciado ao longo do tempo. As geomembranas de PVC tornaram-se mais rígidas enquanto as de PEAD apresentaram um comportamento mais estável, mas ainda tendendo a aumento na rigidez. Ensaio de MFI e OIT também foram realizados nas geomembranas de PEAD para avaliar o processo de degradação. Os resultados mostram que as geomembranas, apesar das condições severas de exposição, ainda apresentam propriedades satisfatórias de projeto.

PALAVRAS-CHAVE: Geomembranas, ensaios de campo, exposição à intempérie, propriedades mecânicas, tempo de exposição, MFI, OIT.

1 INTRODUÇÃO

Após exposição excessiva aos efeitos da intempérie, os geossintéticos e, em particular, as geomembranas, podem sofrer processos degradativos e apresentar fissuras. De acordo com Hsuan et al. (1991) ocorre, nesses casos, o início da degradação por radiação térmica e ultravioleta que irá conduzir à formação de radicais livres e, conseqüentemente, à degradação oxidativa. O fissuramento tem início e a geomembrana torna-se susceptível ao fenômeno do fissuramento sob tensão (stress cracking). A incidência solar apresenta-se como um fator de alto risco para os polímeros que ficam expostos aos efeitos da intempérie. Nesses casos, pode ocorrer a quebra dos vínculos das cadeias poliméricas pela penetração de pequenos comprimentos de onda da luz solar.

Apesar da resistência das geomembranas ser maior que a dos geotêxteis em relação aos efeitos dos raios ultravioletas (UV), ambos necessitam de aditivos para minimizar os efeitos danosos às estruturas poliméricas.

A degradação por efeitos da intempérie (radiação solar, umidade, precipitação e vento) das geomembranas é avaliada de acordo com as variações das propriedades do material em relação às amostras intactas. Essa avaliação não é fácil de realizar devido às dificuldades da avaliação dos vários fatores que atuam nesse processo de exposição ao tempo. Os principais efeitos da degradação à intempérie referem-se aos efeitos da radiação solar que podem causar a quebra dos vínculos das cadeias poliméricas das geomembranas.

Ensaio padronizados pela ASTM D1435 e D4364 são geralmente utilizados para avaliar a exposição excessiva ao tempo e são algumas vezes acelerados pela rotação de espelhos que

intensificam a energia solar. De acordo com Reddy & Butul (1999) os ensaios são realizados em campo e em laboratório e necessitam de um nível considerável de trabalho e pesquisa.

Este trabalho apresenta a avaliação das propriedades físicas e mecânicas de geomembranas de PEAD e PVC após exposição à intempérie num período total de 7 (sete) anos. Ensaios de MFI e OIT foram realizados nas geomembranas de PEAD para avaliar o processo de degradação.

2 CONSIDERAÇÕES SOBRE A EXPOSIÇÃO À INTEMPÉRIE

Como exposto anteriormente por Hsuan et al. (1991), o início da degradação polimérica após exposição à intempérie ocorre por radiação térmica e ultravioleta formando radicais livres e dando início a reações que irão degradar o polímero por processos oxidativos. Dessa maneira, a geomembrana torna-se susceptível ao fissuramento sob tensão.

Pelo fato dos raios ultravioletas possuírem efeito danoso a todos os polímeros, estes precisam ser considerados em qualquer análise de projeto onde os geossintéticos possam ficar expostos aos efeitos solares.

A literatura técnica mostra que os polímeros apresentam sensibilidades fotodegradativas diferenciadas à luz UV de diferentes comprimentos de onda (λ). Essas variações de sensibilidade são decorrentes das diferenças em suas estruturas moleculares e composições químicas. A sensibilidade máxima de vários polímeros, determinada pelas energias de dissociação de suas ligações químicas, está dentro da região da radiação UV com comprimentos de onda entre 290 e 400 nm (Tabela 1). A região UV pode ser subdividida em três faixas de comprimentos de onda: UV-A (315-400 nm), UV-B (290-315 nm) e UV-C (abaixo de 290 nm). Algumas referências dividem as faixas UV-A e UV-B em 280 nm. A faixa UV-C não alcança o solo terrestre e a faixa UV-B é a principal responsável pelas mudanças fotoquímicas nos polímeros (Agnelli, 2002).

Tabela 1 Comprimentos de onda (λ) da radiação UV de máxima sensibilidade para vários polímeros (Adaptado de Suits & Hsuan, 2003 e de Agnelli, 2002).

Polímero	λ (nm)	E* (Kcal/mol)
Policarbonato (PC)	295-345	97-83
Polipropileno (PP)	335-360	97-77
Polietileno (PET)	330-360	96
Poliestireno (PS)	318	90
Poli Vinil Clorado (PVC)	320	89
Poliéster (PET)	325	88

* Energia de um fóton ($E = 28,5 \times 10^5/\lambda$)

Os procedimentos utilizados na avaliação da exposição às intempéries seguem as orientações da ASTM D1435/94. Os ensaios descritos nessa norma podem ser utilizados para avaliar a estabilidade de materiais plásticos quando expostos às várias influências existentes na intempérie. As condições de exposição são complexas e variáveis. Importantes fatores incluem o clima, época do ano, precipitação, umidade, presença de atmosfera industrial e variações anuais referentes ao clima. Devido a esses fatores, torna-se difícil medir-se com precisão os resultados da degradação causada por agentes da intempérie e, portanto, os resultados obtidos nesse tipo de análise devem ser tomados apenas como indicativos.

Para uma melhor aceitação dos resultados de exposição em um determinado local, é necessário que se façam exposições repetitivas em diferentes estações e acima do período de um ano. Evidentemente, amostras intactas devem ser usadas para posterior comparação nas avaliações. Exposições em curtos prazos podem fornecer informações relativas acerca do desempenho das amostras expostas, no entanto, não devem ser utilizadas como uma resposta absoluta do desempenho em longo prazo. A norma em questão recomenda a utilização de suportes para servirem de apoio às amostras que serão expostas. A inclinação desses suportes pode ser feita de acordo com a incidência do sol ao longo do dia sobre as amostras. Os suportes devem ser colocados em locais onde não ocorra a presença de sombras sobre as amostras.

Não há uma especificação precisa a respeito do tamanho das amostras a serem expostas. No entanto, deve-se ter em mente os períodos de análise e as propriedades a serem analisadas em cada período. Dessa forma, coloca-se nos

suportes uma quantidade suficiente de material que possa atender aos objetivos da pesquisa. Quanto aos períodos de exposição, não há, a rigor, períodos específicos. A recomendação da ASTM D1435/94 é de períodos acima de um mês e não há uma imposição quanto aos períodos de análise ou ao limite de tempo em anos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização do envelhecimento natural das amostras aos efeitos climáticos, construiu-se um painel com área de aproximadamente 25 m² no campo de fundações da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP) na área adjacente ao Laboratório de Engenharia Civil. O painel está disposto no eixo Leste-Oeste com inclinação de 22° com o Norte no sentido horário, que é a inclinação onde se obtém a incidência direta do Sol sobre as amostras ao longo do dia. Essa mesma inclinação permite que ao longo do ano as amostras possam receber a maior quantidade de luz solar possível. As amostras foram colocadas sobre o painel conforme ilustra a Figura (1).



Figura 1. Geomembranas expostas à intempérie.

Durante o período de exposição dos materiais foi feito o acompanhamento das principais propriedades climáticas da região através da estação meteorológica instalada no Departamento de Irrigação da Agronomia na Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP).

Foram expostas geomembranas de Polietileno de Alta Densidade (HDPE ou PEAD) e Poli (Cloreto de Vinila) (PVC) fornecidas por empresas nacionais. As amostras foram analisadas em duas espessuras para cada material: 0,8 mm e 2,5 mm (HDPE); 1,0 mm e 2,0 mm (PVC). As amostras de PVC possuíam

tamanhos de (2,00 x 2,50)m enquanto que as de HDPE eram relativamente menores (21 x 30)cm. O período total de exposição à intempérie foi de 7 anos. Ao final do período de análise, amostras foram retiradas do painel e ensaiadas em laboratório. Os seguintes ensaios foram realizados: Determinação da espessura média (ASTM D5199), Massa por unidade de área (ASTM D3776), Densidade (ASTM D792), Ensaio de Tração (ASTM D638), Ensaio de Punção (ASTM D4833), Ensaio de Rasgo (ASTM D1004), Determinação do Índice de Fluidez – MFI (ASTM D1238) e Determinação do Tempo de Oxidação – OIT (ASTM D3895).

3.1. Determinação do índice de fluidez (MFI)

O ensaio de Índice de Fluidez (MFI) ou simplesmente “MI” ou “IF” determina a fluidez das membranas sob carga constante para empurrá-las através de um orifício normalizado. Para tanto, foi utilizado o procedimento E da norma ASTM D1238 que especifica uma temperatura de 190°C e uma massa de 2,16 Kg. A Figura seguinte ilustra o equipamento utilizado na realização do ensaio de MFI.



Figura 2. Equipamento para determinação do MFI.

As amostras de HDPE foram colocadas num recipiente na parte superior do equipamento. Em seguida, aplicando-se a massa de 2,16 Kg a 190°C, as amostras começavam o processo de extrusão sendo expulsas do cilindro na parte inferior. Após 10 minutos de ensaio as amostras

foram cortadas determinando-se suas respectivas massas. O valor do índice MFI foi determinado pelo valor médio de três amostras. Esse tipo de ensaio é utilizado apenas para o HDPE e não se recomenda sua determinação para o PVC devido à quantidade de voláteis e plastificantes presentes em sua composição.

3.2. Determinação do tempo de oxidação (OIT)

Esse ensaio foi realizado de acordo com os procedimentos da norma ASTM D3895. O equipamento específico utilizado para a realização dos ensaios está ilustrado a seguir.

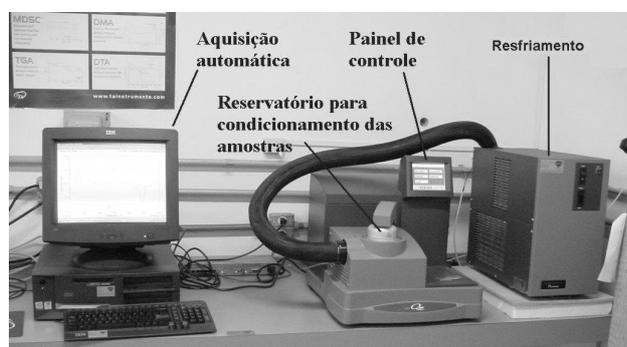


Figura 3. Equipamento para determinação do OIT.

Esse tipo de ensaio é utilizado somente para as geomembranas de HDPE. A massa das amostras utilizadas deve estar na faixa de 5 a 10 mg. Durante a realização do ensaio, deve-se evitar o contato manual com a amostra e com o recipiente (panelinha). Para tanto, as amostras foram cortadas em suas superfícies utilizando-se a parte interna destas para a realização dos ensaios. No caso específico do ensaio de DSC com OIT, a panelinha deve ficar aberta para que possa ocorrer a oxidação do material. No ensaio convencional a panelinha é vedada. As amostras foram equilibradas na temperatura de 30°C no equipamento. Em seguida, realizou-se uma rampa de aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 200°C. Nessa fase do ensaio foi utilizado o nitrogênio (N₂) super seco FID 4.6. Ao atingir 200°C, realizou-se uma isoterma à mesma temperatura por 5 minutos. Em seguida, o equipamento efetuou a mudança automática de gás passando a injetar oxigênio a uma taxa de 50 ml/min na amostra por um período de 100 minutos a 200°C. O valor do

Tempo de Oxidação das amostras (OIT) é obtido graficamente verificando-se o tempo decorrido desde o início da aplicação do oxigênio até a oxidação completa do material. Essa fase final é retratada graficamente pelo aparecimento de um pico de oxidação (Figura 4).

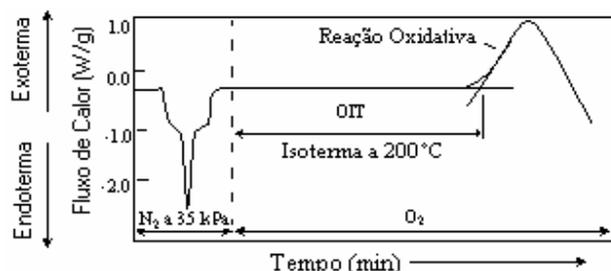


Figura 4. Curva térmica para obtenção do valor do OIT (modificado de Hsuan & Koerner, 1998)

4 RESULTADOS OBTIDOS

As Tabelas (2) a (8) apresentam os resultados obtidos para os ensaios realizados.

Tabela 2. Resistência à tração.

Geomembrana	Intacta		Exposta	
	σ (MPa)	CV (%)	σ (MPa)	CV (%)
PVC 1L	18	2,5	17	0,3
PVC 1T	16	0,9	19	0,3
PVC 2L	17	0,7	18	1,0
PVC 2T	15	2,4	17	0,5
HDPE* 0,8L	19	2,1	20	0,4
HDPE 0,8T	20	2,9	20	0,4
HDPE 2,5L	19	5,7	21	0,6
HDPE 2,5T	20	3,8	21	0,9

Tabela 3. Deformabilidade.

Geomembrana	Intacta		Exposta	
	ϵ (%)	CV (%)	ϵ (%)	CV (%)
PVC 1L	479	3,3	307	0,5
PVC 1T	520	2,1	350	0,6
PVC 2L	508	1,9	403	0,7
PVC 2T	496	2,1	446	11,3
HDPE* 0,8L	17	2,1	15	1,0
HDPE 0,8T	16	2,9	13	0,7
HDPE 2,5L	14	5,7	14	0,3
HDPE 2,5T	15	3,8	14	0,5

Tabela 4. Módulo de elasticidade.

Geomembrana	Intacta		Exposta	
	E (MPa)	CV (%)	E (MPa)	CV (%)
PVC 1L	7,2	1,6	28	0,2
PVC 1T	6,6	2,3	18,6	1,0
PVC 2L	5,9	3,1	12	1,3
PVC 2T	6,3	2,1	11,3	1,3
HDPE* 0,8L	332	18,9	527	0,8
HDPE 0,8T	330	17,7	600	1,0
HDPE 2,5L	406	10,2	484	1,2
HDPE 2,5T	381	10,7	484	0,3

* valores observados no escoamento

Tabela 5. Resistência ao rasgo.

Geomembrana	Intacta		Exposta	
	F (N)	CV (%)	F (N)	CV (%)
PVC 1L	53	4,6	53	1,0
PVC 1T	50	1,4	53	3,0
PVC 2L	92	2,6	100	2,0
PVC 2T	95	1,9	97	2,5
HDPE 0,8L	126	1,7	107	2,2
HDPE 0,8T	129	2,4	115	2,0
HDPE 2,5L	338	2,9	363	1,3
HDPE 2,5T	344	2,2	387	2,2

Tabela 6. Resistência ao puncionamento.

Geomembrana	Intacta		Exposta	
	F (N)	CV (%)	F (N)	CV (%)
PVC 1 mm	266	2,4	383	1,0
PVC 2 mm	504	1,7	633	0,5
HDPE 0,8	389	1,8	419	0,6
HDPE 2,5	911	1,3	960	0,7

Tabela 7. Resultados obtidos para os ensaios de MFI.

Condição	HDPE (mm)	MFI (g/10 min)	Varição (%)	Ocorrência provável
Intacta	0,8	0,1778	-	-
	2,5	0,1460	-	-
Exposta	0,8	0,2515	(+) 41,45	QC
	2,5	0,2612	(+)78,90	QC

QC = Quebra (cisão) nas Cadeias

Tabela 8. Resultados obtidos para os ensaios de OIT.

Condição	HDPE (mm)	OIT(min)
Intacta	0,8	12,55
	2,5	10,05
Exposta	0,8	1,20
	2,5	0,80

As Figuras (5) a (7) apresentam a comparação entre os valores obtidos para as amostras envelhecidas e intactas.

Verificou-se na análise das propriedades físicas (espessura, gramatura e densidade) uma variação mínima destas em função do período de exposição. As variações observadas foram da ordem de 0,5 a 1% em todas as propriedades.

Em relação às propriedades mecânicas, nota-se um comportamento característico para o PVC em ambas as espessuras: diminuição da deformabilidade e aumento da rigidez com pequenas oscilações na resistência à tração. Esse fenômeno ocorre devido à perda de plastificantes do material quando exposto à luz solar. Nota-se também que os efeitos são mais pronunciados nas geomembranas de menor espessura. Para o HDPE, o comportamento foi semelhante, ou seja, diminuição da deformabilidade e aumento da rigidez. No entanto, esses valores são pequenos quando comparados aos valores apresentados pelas geomembranas de PVC. A geomembrana com espessura de 0,8mm apresentou um aumento maior na sua rigidez.

A resistência ao rasgo aumentou para o PVC em virtude do aumento da rigidez e apresentou pequenas oscilações de aumento e diminuição para o HDPE. Em relação ao puncionamento, os valores observados mostram ligeiros aumentos nos valores após a exposição.

Os valores de MFI obtidos para as geomembranas de HDPE expostas foram consideravelmente maiores que os valores obtidos para as amostras intactas. Se ocorrer aumento no valor do MFI, o peso molecular (PM) decresce e ocorre cisão nas cadeias poliméricas. Essas variações ocorridas no valor do MFI indicam ocorrência de degradação oxidativa por quebra de cadeias (cisão) do polímero. A cisão nas cadeias poliméricas torna o polímero mais quebradiço e susceptível ao fenômeno do stress cracking (fissuramento sob tensão). Em termos práticos, se o processo de cisão prosseguir, as regiões quebradiças irão aumentando progressivamente de tal forma que ocorra fissuramento nas regiões solicitadas da geomembrana.

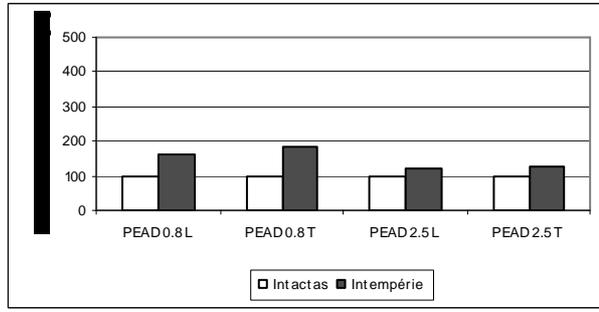
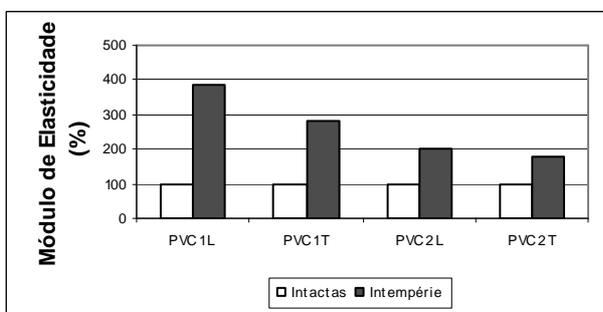
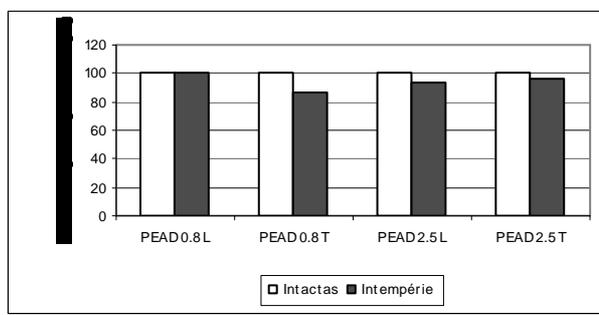
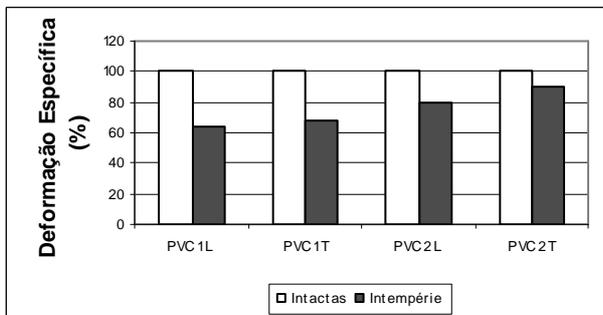
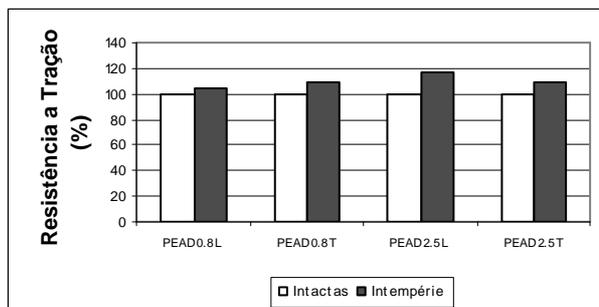
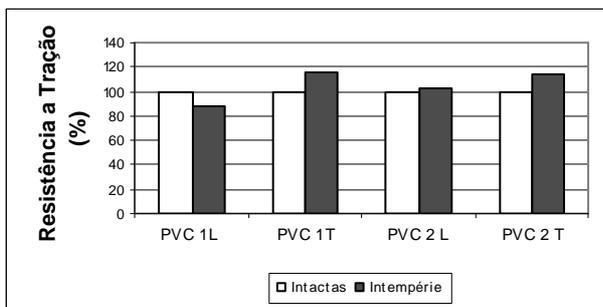


Figura 5. Resultados dos ensaios de tração.

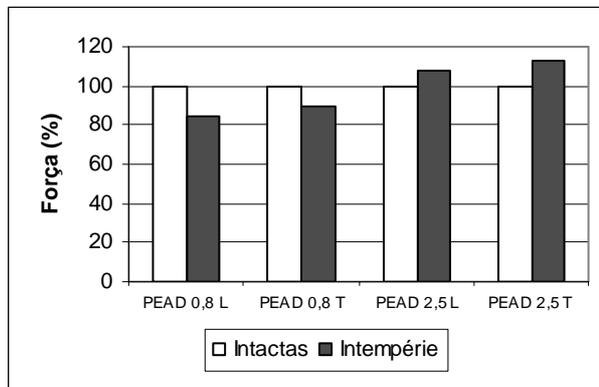
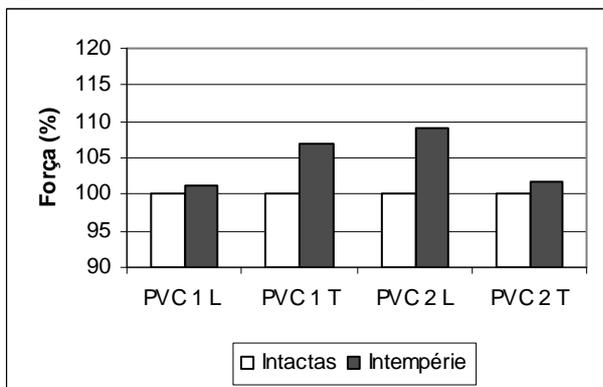


Figura 6. Resultados dos ensaios de rasgo.

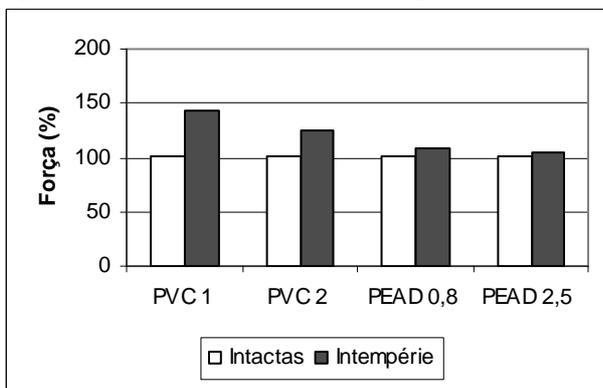


Figura 7. Resultados dos ensaios de punção.

Rowe & Sangam (2002) ressaltam que uma vez que o fissuramento provoque aumento do fluxo através da geomembrana, esta pode ser considerada como uma geomembrana que atingiu o fim de sua vida útil.

Para a análise dos resultados dos ensaios de OIT foram utilizadas as recomendações da especificação GM13 do Geosynthetic Research Institute (GRI) uma vez que a norma ASTM D3895 não faz nenhuma recomendação acerca dos valores mínimos de OIT e das porcentagens

aceitáveis após envelhecimento em condições específicas. De acordo com a GM13, os valores mínimos aceitáveis de OIT para as geomembranas lisas e texturizadas, independente da espessura, é de 100 minutos. Analisando-se os resultados obtidos, observa-se que os valores de OIT obtidos para as geomembranas de PEAD foram relativamente baixos para as amostras intactas e envelhecidas. Comparando-se os valores de OIT com os valores do MFI, nota-se que há uma concordância dos resultados indicando a presença do processo degradativo oxidativo nas geomembranas. Deve-se levar em conta que o ensaio Std-OIT a 200°C com pressão de 35 kPa, pode conduzir a resultados equivocados principalmente para antioxidantes do tipo HALS. Como não há informação precisa a respeito do pacote de antioxidantes das geomembranas ensaiadas, acredita-se que estas sejam do tipo HALS em função dos valores de OIT obtidos. O ensaio de OIT com alta pressão (3500 kPa e 150°C) certamente é mais eficaz para detectar os diferentes tipos de antioxidantes, além do mais, trabalha com temperaturas mais próximas a temperaturas de serviço das geomembranas.

5 CONCLUSÕES

Após as análises das propriedades das geomembranas nota-se que as geomembranas de PVC, tanto quanto a geomembrana de HDPE, apresentaram tendência de diminuição de deformabilidade e aumento da rigidez. O PVC, no entanto, apresentou um comportamento mais pronunciado nesse sentido.

As análises térmicas (MFI e OIT) evidenciaram que, apesar da geomembrana de HDPE apresentar pequenas oscilações nas propriedades mecânicas, a degradação do material já começou a ocorrer principiando situações mais críticas de desempenho da geomembrana em obra.

Ressalta-se que, pela eficiência demonstrada por esses ensaios na identificação dos processos degradativos, as análises térmicas devem ser utilizadas em qualquer tipo de avaliação da

qualidade e durabilidade das geomembranas. No presente trabalho, estas análises mostraram-se mais eficientes do que as avaliações das propriedades mecânicas das geomembranas.

REFERÊNCIAS

- Agnelli, J.A.M. (2002). *Técnicas de Caracterização Utilizadas em Materiais Poliméricos* - notas de aula, DEMA/UFSCar, São Carlos, 200 p.
- GRI Test Method GM13 (2000). *Test Properties, Testing Frequency and Recommended Warranty for High Density Polyethylene (HDPE) Smooth and Textured Geomembranes*.
- 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.
- Reddy, D.V. and Butul, B. (1999). *A comprehensive literature review of liners failures and longevity, submitted to Florida Center for Solid and Hazardous Waste Management University of Florida*, July 12, 1999, 156p.
- Rowe, R.K and Sangam, H.P. (2002). *Durability of HDPE geomembranes*, Review Article, Geotextiles and Geomembranes 20 (2002), 77-95, Elsevier Science Publishers Ltd, 2002.
- 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.