

AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE GEOMEMBRANAS DE POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE (PEAD) E DE POLI(CLORETO DE VINILA) (PVC) UTILIZANDO ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Paulo C. Lodi^{1*}, Benedito de S. Bueno², Jorge G. Zornberg³

- 1) Departamento de Engenharia Civil, Universidade Estadual Paulista (UNESP), Alameda Bahia, 550, CEP: 15.385-000, Ilha Solteira (SP), Brasil. Correo electrónico: plodi@dec.feis.unesp.br
- 2) Departamento de Geotecnica, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo (USP), Avenida do Trabalhador São Carlense, 400, CEP: 13.566-590, São Carlos, Brasil. Correo electrónico: bsbueno@sc.usp.br
- 3) Civil Engineering Department-GEO, University of Texas at Austin, 1 University Station C1792Austin, TX 78712-0280, Texas, USA. Correo electrónico: zornberg@mail.utexas.edu

Recibido: Julio de 2008; Aceptado: Noviembre 2008

RESUMEN

Este trabalho apresenta os resultados obtidos em ensaios de Análise Termogravimétrica (TGA) realizados em geomembranas de PVC de 1,0 e 2,0 mm e de PEAD de 0,8 e 2,5 mm que foram expostas ao calor em estufa convencional por 30 meses e em estufa com circulação de ar por 14 meses. O objetivo é a comparação de amostras intactas e expostas para a avaliação da perda total de massa das geomembranas. O processo de exposição foi feito segundo as recomendações das normas ASTM D794 e D5721. As temperaturas de exposição foram de 75 e 85°C. O ensaio de TGA foi realizado de acordo com as normas ASTM D6370 e E2105. Para a geomembrana de PVC as maiores reduções de plastificantes ocorreram para as amostras que foram expostas em estufa com circulação de ar (3,48% - PVC 1,0 mm). A perda de plastificantes pode ter contribuído para a diminuição de deformabilidade e consequente aumento de rigidez após os períodos de análise.

Palabras Claves: Geomembranas, PEAD, PVC, Degradación térmica, Ensayo de TGA.

ABSTRACT

This paper presents results obtained in thermogravimetric analysis tests (TGA) performed on PVC (1,0 and 2,0 mm) and HDPE (0,8 and 2,5 mm) geomembranes which were exposed to heat in both conventional (30 months) and air forced oven (14 months). The objective is the comparison of fresh and exposed samples to evaluate the loss of the total mass in the geomembranes. Concerning the exposure process the recommendations of ASTM D794 and D5721 were used like a guide. Two temperatures were used: 75 and 85°C. The TGA test was performed according the ASTM D6370 and E2105. The most expressive reduction on the percentual of plasticizers occurred for the PVC samples which were exposed in air forced oven (3,48% - PVC 1,0 mm). The loss of plasticizers may have contributed to the decrease of the deformability and consequently increase of the stiffness after the analysis periods.

Keywords: Geomembranes, HDPE, PVC, Thermal degradation, TGA test.

1. INTRODUÇÃO

Dentro do âmbito da engenharia civil, geotécnica e ambiental, as geomembranas (GM)

são materiais flexíveis e manufaturados fabricados a partir de produtos sintéticos ou betuminosos cuja função é a de prover uma camada impermeável para controlar a percolação e fluxo de líquidos, e em alguns casos, gases. Possuem espessuras que variam de 0,5 a 5,0 mm e são amplamente empregadas em diversas obras ambientais como aterros sanitários e industriais, canais, barragens, entre outras.

As geomembranas visam proteger o solo e os aquíferos de contaminações, sendo responsáveis pela contenção de resíduos ou armazenamento de líquidos (água potável, industrial, resíduos de água industrial, resíduos de água municipal, líquidos de processos químicos, resíduos químicos líquidos), sólidos (lixo radioativo, lixo perigoso, lixo industrial, lixo municipal, lixo hospitalar, lixo de mineração) e gases (gases de produtos industriais, gases de lixo industrial, gases de aterros sanitários, gases de lixo radioativo, vapor d'água).

Nos aterros sanitários as geomembranas são tipicamente usadas na impermeabilização da base e também no fechamento dos mesmos (cobertura). Uma das vantagens das geomembranas é proporcionar redução da espessura das barreiras nos sistemas impermeabilizantes de fundo dos aterros.

Diversos polímeros podem ser utilizados para a fabricação de geomembranas. No entanto, por possuírem maior resistência química e, por apresentarem maior versatilidade, as geomembranas de polietileno (PE) e de policloreto de vinila (PVC) são as mais utilizadas. A Tabela 1 ilustra os principais tipos de geomembranas existentes.

Tabela 1. Tipos principais de geomembranas [1].

<i>Amplamente Utilizadas</i>	<i>Pouco Utilizadas</i>	<i>Combinações</i>
Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)	Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)	PVC – borracha nitrila
Polietileno clorossulfonado (CSPE)	Liga de interpolímero de etileno reforçado (EIA-R)	PE – EPDM
Polietileno de densidade muito baixa (VLDPE)	Polietileno clorado reforçado (CPE-R)	PVC - EVA
Poli(cloreto de vinila) – PVC	Borracha de propileno etileno (EPDM)	CPE com ligação cruzada
Polipropileno flexível (f-PP)		

Em países tropicais como o *Brasil*, os efeitos de temperatura devem ser considerados, pois podem aumentar significativamente durante o dia e/ou variar muito entre o dia e a noite. Com o aumento elevado da temperatura, a contração da geomembrana pode ser irreversível devido à perda de componentes voláteis. Tal contração (relaxação de orientação) é insignificante nas geomembranas de PE pelo fato destas não conterem componentes voláteis. Por outro lado, as geomembranas de PVC, que contêm substâncias plastificantes, podem se tornar mais rígidas e quebradiças pela perda destes. Nas aplicações onde a geomembrana permanece exposta à radiação solar (lagoas, represas, canais, etc), os efeitos de temperatura são extremamente importantes.

Para se avaliar o efeito da temperatura, amostras de geomembranas são submetidas a elevadas temperaturas em estufa, sendo posteriormente avaliadas as modificações ocorridas nas propriedades de interesse. A análise termogravimétrica (TGA) consiste num dos ensaios utilizados para se detectar o início da degradação das geomembranas, através do monitoramento de sua matéria prima e dos seus componentes como, por exemplo, aditivos, voláteis e teor de cinza.

Dessa forma, este trabalho apresenta os resultados obtidos em ensaios de TGA realizados em geomembranas de PEAD (polietieleno de alta densidade) nas espessuras de 0,8 e 2,5 mm e em geomembranas de PVC (poli cloreto de vinila) em espessuras de 1,0 e 2,0 mm que foram expostas ao calor em estufa convencional e em estufa com circulação de ar.

2. PARTE EXPERIMENTAL

As geomembranas de PEAD (0,8 e 2,5 mm) e de PVC (1,0 e 2,0 mm) foram expostas ao calor em estufa convencional por 30 meses e em estufa com circulação de ar (Figura 1) por 14 meses. O processo de exposição foi realizado segundo as recomendações das normas ASTM D794 [3] e D5721 [4]. As temperaturas de exposição foram de 75°C (estufa com circulação de ar) e 85°C (estufa convencional).

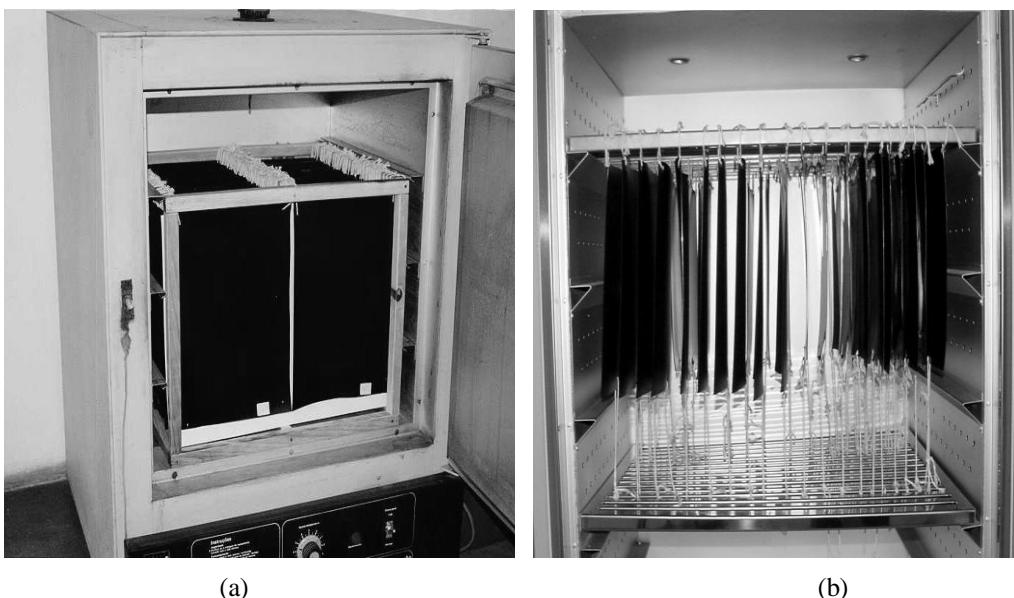


Figura 1. Amostras expostas em estufa convencional (a) e estufa com circulação de ar (b).

O ensaio de TGA foi realizado de acordo com as normas ASTM D6370 [5] e E2105 [6]. Amostras intactas e expostas de geomembranas foram comparadas para a avaliação da perda total de massa do material. As amostras ensaiadas possuíam massa de 10 mg para garantia de um mesmo padrão de medida. O equipamento utilizado (Figura 2) foi o do tipo NETZSCH (série TG 209) do laboratório de Análises Térmicas do Departamento de Física da FCT-UNESP em Presidente Prudente (São Paulo, Brasil). Esse tipo de equipamento possui software exclusivo que permite a aquisição direta dos dados assim como o monitoramento do ensaio. As amostras foram colocadas num recipiente aberto (panelinha de platina) e aquecidas a uma taxa de 20°C/min. A faixa de temperatura utilizada variou da temperatura ambiente (esta ficou sempre próxima a 23°C) até a temperatura de 700°C em uma atmosfera saturada de nitrogênio. Essa temperatura final é suficiente para oxidar qualquer substância presente nas amostras.

Para a identificação dos parâmetros obtidos no ensaio (Figura 3), adotou-se a seguinte convenção para as geomembranas de PVC, a saber [7]:

- (A) degradação do plastificante, perda de HCl da cadeia do polímero e temperatura correspondente;
- (B) polímero residual e temperatura correspondente e,
- (C) resíduo polimérico carbonáceo, negro de fumo e cinzas (removidos acima de 500°C).

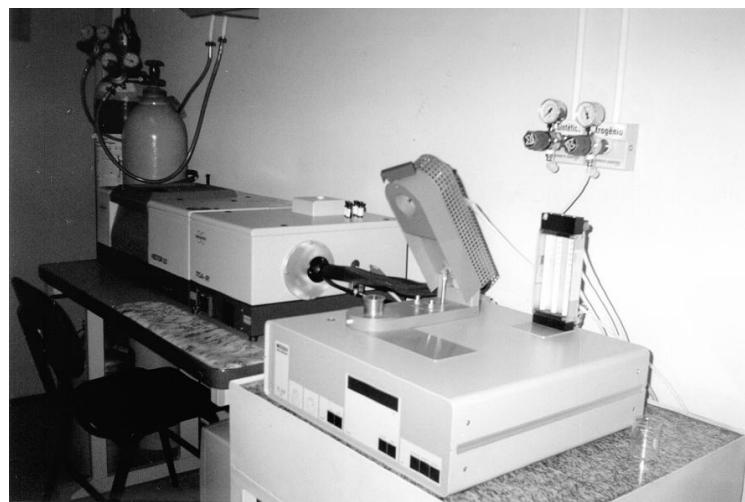


Figura 2. Equipamento utilizado no ensaio de TGA.

Para o caso das GM de PEAD o parâmetro (A) corresponde à degradação do polímero e o parâmetro (B) à massa residual (negro de fumo e cinzas).

Como o ensaio de TGA possibilita a quantificação da perda de massa ocorrida para as geomembranas, foi possível fazer a estimativa da quantidade perdida de plastificante (parâmetro A) para o PVC e do teor de negro de fumo (parâmetro B) para o PEAD após as exposições em estufa.

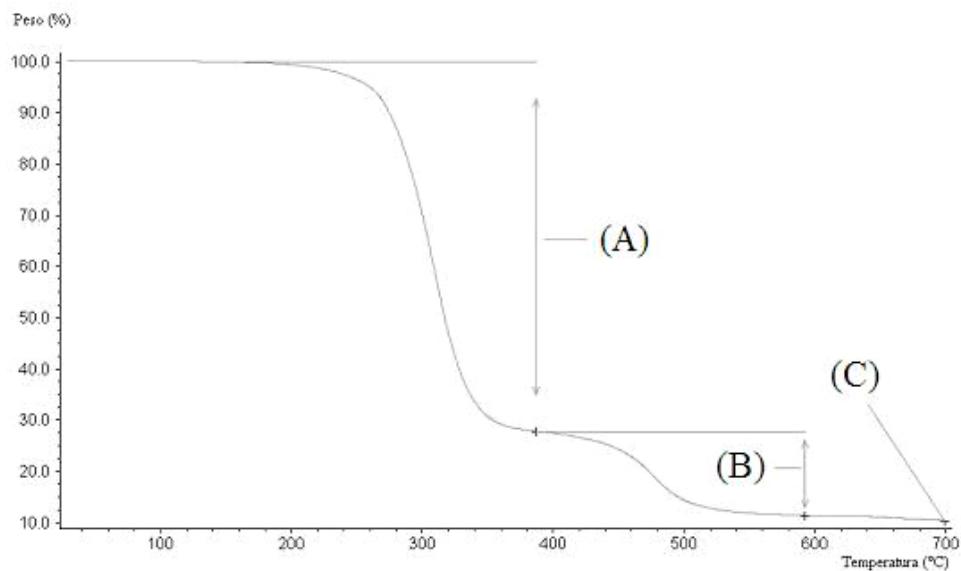


Figura 4. Ilustração dos Parâmetros obtidos no ensaio de TGA para uma amostra de PVC.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para as perdas de massa obtidas para as amostras intactas e envelhecidas.

Tabela 2. Valores das perdas de massa no ensaio de TGA.

Condição	PVC (mm)	Parâmetros (%)			PEAD (mm)	Parâmetros (%)	
		A	B	C		A	B
Intacta	1,00	72,12	16,50	10,31	0,8	99,79	0,15
	2,00	71,67	18,22	09,53	2,5	99,41	0,17
Estufa Convencional	1,00	72,22	15,29	11,87	0,8	98,49	1,26
	2,00	71,90	16,03	11,35	2,5	98,73	0,86
Estufa com Circulação de Ar	1,00	69,61	19,26	10,68	0,8	99,31	0,50
	2,00	69,74	19,32	10,92	2,5	99,00	0,50

Para o PVC: A = Degradação do plastificante e perda de HCl da cadeia do polímero; B = Polímero residual; C = Resíduo polimérico carbonáceo, negro de fumo e cinzas;

Para o PEAD: A = Degradação do polímero; B = Massa residual (negro de fumo + cinzas)

Analizando-se as composições das GMs intactas de PVC de 1,0 e 2,0 mm, verifica-se que, em média, a quantidade de plastificantes, aditivos e cargas nas geomembranas está compreendida na faixa de 70%. Esse valor é relativamente alto se comparado aos valores da literatura. Em geral, a formulação aproximada para o PVC é de 30% (plastificantes), 25% (cargas), 5-10% (negro de fumo), 2-3% (aditivos) e 35% (resina) [1]. Os materiais analisados apresentam uma quantidade menor de resina ($\approx 17\%$). Como uma das vantagens das geomembranas de PVC é permitir que se altere sua formulação, acredita-se que o material analisado possuía finalidades específicas de utilização na prática. A quantidade de negro de fumo e aditivos está de acordo com os valores correntes da literatura.

As GMs intactas de PEAD apresentaram valores baixos de teor de negro de fumo. Normalmente, a composição apresenta 95 a 97% de resina polimérica, 2-3% de negro de fumo e 0,5-1,0% de aditivos. Os valores apresentados da massa residual (negro de fumo e cinzas) foram da ordem de 0,15 a 0,17%.

Comparando-se as amostras virgens e degradadas, nota-se para as GMs de PVC uma proximidade muito grande dos valores de perda de massa destas. As maiores reduções de

plastificantes ocorreram para as amostras que foram expostas em estufa com circulação de ar. O maior valor observado foi de 3,48% (PVC 1,0 mm). Na prática, tem-se observado que a perda de plastificantes pode diminuir a deformabilidade causando consequente aumento da rigidez nas geomembranas.

Em relação às GMs de PEAD as perdas de massa não foram muito expressivas comparando-se as amostras expostas e as intactas. Como exposto acima, analisando-se as porcentagens de negro de fumo e cinzas contidas nas amostras expostas, verifica-se que esses valores são extremamente baixos se comparados à porcentagem de 2-3% que deveria estar presente nas amostras. Esse processo de obtenção da massa residual (cinzas + negro de fumo) foi realizado à temperatura de 700°C. No entanto, para a determinação precisa da quantidade de negro de fumo, deve-se introduzir oxigênio na amostra a 550°C e verificar a quantidade de material oxidado. Como o ensaio foi realizado somente com nitrogênio, acredita-se que possa haver uma certa incoerência nesses valores. Nos ensaios para o PEAD de 0,8 mm, as amostras expostas começaram o processo de perda de massa a temperaturas superiores àquela da amostra intacta. A temperatura para o início do processo de perda de massa da amostra intacta foi de aproximadamente 420°C enquanto que para as amostras expostas esse valor variou de 440°C a 480°C. De acordo com a literatura, o PEAD começa a perder massa a 470°C [6]. Os resultados mostram que, apesar da pequena diferença apresentada pela amostra intacta nesse valor de temperatura, as amostras envelhecidas apresentaram temperaturas próximas a 470°C. Pode-se afirmar que não houve variações pronunciadas nas curvas de perda de massa para o PEAD de 0,8 mm. Em se tratando do PEAD de 2,5 mm, esse fenômeno também é visível e percebe-se que os valores são muito próximos à temperatura que ocasiona o início de suas respectivas perdas de massa.

De modo geral, observa-se que as curvas obtidas no ensaio de TGA para as GMs de PEAD e PVC não forneceram uma quantificação precisa dos níveis de degradação ocorridos. As variações que ocorrem nas propriedades mecânicas do PVC não podem ser justificadas unicamente pela perda de plastificantes. Essas perdas foram pequenas e podem apenas atuar como parcelas adicionais de outros agentes degradantes e/ou efeitos sinérgicos.

Em GMs de PEAD, a questão de degradação pode ser auxiliada por outros ensaios como os ensaios de índice de fluidez (MFI) e de tempo de oxidação (OIT). Os valores de MFI e OIT demonstram, por exemplo, a ocorrência de degradação oxidativa nas geomembranas de

PEAD. Para o caso específico das geomembranas de PVC, o ensaio de valor K seria bastante útil para elucidar a questão de degradação nestas geomembranas.

4. CONCLUSÕES

Foram apresentados os resultados obtidos em ensaios de TGA realizados em geomembranas de PEAD (0,8 e 2,5 mm) e de PVC (1,0 e 2,0 mm) que foram expostas ao calor em estufa convencional e em estufa com circulação de ar. Esses resultados foram comparados aos resultados de amostras intactas.

As GMs intactas de PVC apresentaram elevada composição de plastificantes e baixa composição de resina em relação aos valores da literatura. Após os ensaios, nota-se que a perda de plastificantes não foi expressiva para os dois tipos de exposição. A maior variação ocorreu para a geomembrana de menor espessura após exposição em estufa com circulação de ar.

As GMs intactas de PEAD também apresentaram composição diferente da usual. Os valores de negro de fumo estão bem abaixo dos valores recomendados. As perdas de massa não foram muito expressivas comparando-se as amostras expostas e as intactas. As porcentagens de negro de fumo e cinzas contidas nas amostras expostas também são extremamente baixas. Esse fator gera uma menor resistência da GM à degradação oxidativa e aos raios ultravioletas uma vez que a função do negro de fumo é retardar o processo de degradação.

Apesar do ensaio de TGA apresentar as variações ocorridas na perda de massa dos materiais, observa-se que os valores obtidos não forneceram uma quantificação precisa dos níveis de degradação ocorridos. As variações ocorridas em propriedades mecânicas do PVC, por exemplo, não podem ser justificadas unicamente pela perda de plastificantes. Por outro lado, o ensaio de TGA mostrou ser uma ferramenta extremamente útil para verificar a proporção dos componentes presentes nas geomembranas servindo, portanto, para o controle de qualidade do material manufaturado.

Agradecimentos. Os autores agradecem ao Departamento de Física da FCT-UNESP de Presidente Prudente (Brasil) pela realização dos ensaios.

REFERÊNCIAS

- [1] Koerner R.M “*Designing with Geosynthetics*”, 3rd Ed. Prentice Hall Publ. Co., Englewood Cliffs, 1998.
- [2] Reddy DV, Butul B “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.
- [3] ASTM D794-93 *Practice for Determining Permanent Effect of Heat on Plastics*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [4] ASTM D5721-95 *Standard Practice for Air-Oven Aging of Polyolefin Geomembranes*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [5] ASTM D6370-99 *Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [6] ASTM E2105-00 *Standard Practice for General Techniques of Thermogravimetric Analysis (TGA) Coupled With Infrared Analysis (TGA/IR)*, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA.
- [7] Halse Y, Wiertz J, Rigo JM “Chemical Identification Methods used to Characterize Polymeric Geomembranes”, pp. 316–335, RILEM: Report of Technical Committee 103 –MGH – *Mechanical and Hydraulic Testing of Geomembranes - Geomembranes: Identification and Performance Testing*, Rollin AL, Rigo JM (editores). Chapman and Hall, Cambridge, Great Britain, 1991.