

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**DURABILIDADE DE POLIETILENO EM VINHAÇA QUENTE E FRESCA
EM USINA DE AÇÚCAR E ÁLCOOL**

Gianna Buaszczyk

São Carlos
2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DURABILIDADE DE POLIETILENO EM VINHAÇA QUENTE E FRESCA
EM USINA DE AÇÚCAR E ÁLCOOL

Gianna Buaszczyk

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Ciência e Engenharia
de Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Jr.

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

B917dp

Buaszczyk, Gianna.

Durabilidade de polietileno em vinhaça quente e fresca em usina de açúcar e álcool / Gianna Buaszczyk. -- São Carlos : UFSCar, 2014.

111 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Polímeros. 2. Geomembranas. 3. Envelhecimento. 4. Açúcar – usina. I. Título.

CDD: 620.192 (20ª)

VITAE DO CANDIDATO

Bacharel em Engenharia Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS (2007), Bacharel em Engenharia Generalista – École Centrale Paris - França (2007).

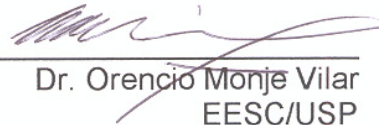
BANCA EXAMINADORA

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO
DE
GIANNA BUASZCZYK
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 10 DE DEZEMBRO DE 2013.

BANCA EXAMINADORA:



Dr. Sebastião Vicente Canevarolo Junior
Orientador
PPG-CEM/UFSCar



Dr. Orencio Monje Vilar
EESC/USP



Dr. Leonardo Bresciani Canto
PPG-CEM/UFSCar

AGRADECIMENTOS

Muitas pessoas contribuíram para a realização desse trabalho durante todo o seu desenvolvimento, que merecem o meu agradecimento.

Ao meu marido Ronald pelo constante incentivo, suporte e compreensão.

Aos meus pais Rosali e Claudio pela torcida e contínua motivação.

À minha irmã Gisele pelo entusiasmo e pelas revisões de pôster e artigos.

Aos líderes do negócio de Plásticos de Performance da Dow Carlos Costa, Jorge Gomes, Miguel N. Molano e Marcelo Cantu, pela contribuição nas discussões sobre o tema e viabilização desse projeto.

Ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião V. Canevarolo Jr. pela inspiração na pesquisa científica, pelos ensinamentos de como planejar um experimento e pelo exemplo de abordagem de nova forma de pensar nas discussões técnicas.

Ao colega Adillys M. C. Santos pela ajuda na fabricação dos compostos.

Ao colega Nicolás Mazzola pelas discussões técnicas ao longo do projeto.

Aos pesquisadores Tianzi Huang, Eddy Garcia-Meitin e Stephen Kodjie da Dow EUA pela realização das medidas de SEC, MEV e MO e discussões.

Aos técnicos de laboratório Verônica Rossi e Gustavo Vacas da Dow Argentina, Angélica Silva e Fidel Fernandez da Dow Brasil, pela realização dos ensaios de OIT, DSC e TG.

Aos técnicos de laboratório Osvaldo J. Correa e Fernando Passareli do laboratório de Polímeros da UFSCar pela ajuda na preparação das placas.

Ao professor Orencio Monje Vilar pela disponibilização do laboratório de Geossintéticos da Escola de Engenharia da USP de São Carlos para a realização dos ensaios mecânicos.

Aos técnicos de laboratório Clever Ap. Valentin e Walter A. da Costa Jr, do laboratório de Geossintéticos da Escola de Engenharia da USP de São Carlos pela ajuda na estampagem dos corpos-de-prova e discussões técnicas.

À usina de álcool e açúcar pela autorização para imersão das amostras na vinhaça e por todo o suporte de colocação e retiradas periódicas de material.

RESUMO

Geomembranas são mantas poliméricas com importante aplicação no revestimento de lagoas de vinhaça, e que exigem durabilidade de longo prazo. Geomembranas comerciais pretas, lisas e fabricadas pelo processo de extrusão, bem como placas moldadas por injeção, preparadas com diferentes resinas de polietileno, foram expostas à vinhaça quente e fresca em usina de etanol durante 245 dias. Ao longo do processo de exposição ao efluente foram monitoradas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais. Considerando-se o modelo teórico que prevê que a vida útil desses materiais compreende três estágios, os resultados mostraram que as geomembranas estão na primeira fase de sua vida útil, período durante o qual ocorre o esgotamento dos antioxidantes, sem modificação das propriedades mecânicas. Essa primeira fase da vida útil da geomembrana de 1 mm de espessura foi estimada em 4,3 anos, enquanto que para a geomembrana de 2 mm foi avaliada em 5 anos. Para as placas moldadas por injeção com diferentes resinas de polietileno e que continham 2,5% de negro de fumo, a primeira etapa da vida útil foi avaliada em 4,4 até 6 anos. Entre as resinas de polietileno avaliadas, observou-se maior durabilidade para a resina bimodal polimerizada em processo de Solução da Dow, que utiliza catalizador metalocênico e comonômero octeno-1. Após 153 dias de exposição à vinhaça quente e fresca observou-se princípio de degradação termo-oxidativa preferencialmente por ramificação nas frações de baixa massa molar. A metodologia proposta, com base no uso de placas moldadas por injeção e a exposição nas condições de campo, foi validada para a estimativa do estágio I da vida útil de geomembranas.

DURABILITY OF POLYETHYLENE IN HOT AND FRESH VINASSE AT ETHANOL PLANT

ABSTRACT

Geomembranes are polymeric sheets widely used in vinasse ponds to prevent contamination of soil. Long-term durability is expected, since failure can result in environmental impact. Smooth black commercial geomembranes and injected molded plaques manufactured using different polyethylene resins were exposed to hot and fresh vinasse at an ethanol plant. Mechanical, thermal and structural changes were evaluated along 245 days of exposure to the effluent. Results showed that geomembranes are in the first step of degradation process, when it is observed depletion of antioxidants with no modification of mechanical properties. First stage of service life in hot and fresh vinasse was estimated in 4,3 years for the geomembrane 1 mm thick and 5 years for geomembrane of 2 mm. For the injected molded plaques, service life was estimated in 4,4 up to 6 years for the resins compounded with 2,5% of carbon black. The longer durability was observed for the bimodal metallocene/octene-1 comonomer from Dow Solution polymerization process. Incipient degradation was observed after 153 days, which occurred preferentially in the lower molecular weight by branching. The proposed methodology, based on injected molded plaques and their exposure in the field conditions, was validated to assess the stage of antioxidants depletion of service life of different polyethylene resins.

PUBLICAÇÕES

- BUASZCZYK, G.; GOMES, J.; NIAMPIRA, M. M.; CANEVAROLO, S. V.; Envelhecimento de polietileno em vinhaça fresca e à alta temperatura para uso em geomembranas. In. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, Florianópolis, 2013.
- BUASZCZYK, G.; GOMES, J.; NIAMPIRA, M. M.; CANEVAROLO, S. V.; Durability of polyethylene in hot vinasse at ethanol plant. Polímeros Ciência e Tecnologia (enviado).
- BUASZCZYK, G.; GOMES, J.; NIAMPIRA, M. M.; CANEVAROLO, S. V.; Ageing of high density polyethylene geomembranes exposed to high temperature fresh vinasse at an ethanol plant. Geotextiles and Geomembranes (em preparação).

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 Introdução	1
2 Revisão bibliográfica	3
2.1 Fundamentos de geomembranas	3
2.2 Aplicação de geomembranas em sistemas com vinhaça	5
2.2.1 Aspectos gerais da vinhaça	6
2.2.2 Uso de geomembranas em vinhaça	7
2.3 Degradação do polietileno	9
2.4 Processo de envelhecimento de geomembranas	10
2.4.1 Exposição ao fluxo de ar forçado	17
2.4.2 Exposição à radiação ultravioleta	19
2.4.3 Exposição à água	19
2.4.4 Exposição ao chorume	20
2.4.5 Exposição à soluções ácidas e alcalinas	23
2.4.6 Exposição à vinhaça	25
2.5 Processamento de polímeros	25
2.5.1 Processo de extrusão	26
2.5.2 Processo de moldagem por injeção	27
2.5.3 Processo de moldagem por compressão	27
2.6 Princípios das técnicas de caracterização físico-química-mecânica ..	28
2.6.1 Determinação da composição dos materiais	28
2.6.2 Quantificação de aditivos	29
2.6.3 Caracterização física	31
2.6.4 Caracterização da superfície	34
2.6.5 Caracterização mecânica	36
3 Materiais e Métodos	39
3.1 Materiais	39
3.2 Metodologia	40
3.2.1 Preparação de placas para exposição em vinhaça quente	41
3.2.2 Processo de envelhecimento em vinhaça quente e fresca	43
3.2.3 Procedimentos de caracterização físico-química-mecânica	45
3.2.3.1 Determinação da composição	46
3.2.3.2 Determinação de aditivos	47
3.2.3.3 Caracterização física	48
3.2.3.4 Caracterização da superfície	49
3.2.3.5 Caracterização mecânica	50
4 Resultados e discussão	53
4.1 Envelhecimento de geomembranas em vinhaça quente e fresca	53
4.1.1 Composição e grau de cristalinidade	53
4.1.2 Decaimento do OIT ao longo do envelhecimento	56

4.1.3	Quantificação dos antioxidantes.....	60
4.1.4	Mudança na massa molar	64
4.1.5	Análise da superfície	67
4.1.6	Avaliação de propriedade mecânica	69
4.2	Envelhecimento de placas injetadas em vinhaça quente e fresca	74
4.2.1	Composição e grau de cristalinidade	74
4.2.2	Decaimento do OIT ao longo do envelhecimento	76
4.2.3	Quantificação dos antioxidantes.....	78
4.2.4	Mudança na massa molar	83
4.2.5	Caracterização da superfície.....	86
4.2.6	Avaliação de propriedade mecânica	87
4.3	Comparativo entre geomembranas e placas injetadas	96
5	Conclusões	97
6	Comentários finais.....	99
7	Sugestões para futuros trabalhos.....	101
8	Referências bibliográficas	103
	APÊNDICE A.....	111

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I Requisitos mínimo de desempenho exigidos pela norma técnica GRI GM 13 para as geomembranas [13].	4
Tabela II Principais componentes da vinhaça de cana-de-açúcar [17, 20-26].	7
Tabela III Duração dos estágios I, II e III de degradação para GM de 2 mm utilizada na impermeabilização de aterros sanitários, em função da temperatura [42].	14
Tabela IV Estrutura química e parâmetros físico-químicos dos antioxidantes Irganox TM 1010 and Irgafos TM 168 [48,49].	15
Tabela V Taxas de decaimento de antioxidantes encontradas na literatura, para exposição de geomembranas em diversos meios de exposição, a diferentes temperaturas.	22
Tabela VI Geomembranas de PEAD lisas comerciais utilizadas no experimento*	39
Tabela VII Graus comerciais e polietileno de média densidade e concentrado de negro de fumo utilizados no experimento*	40
Tabela VIII Composição das geomembranas determinadas por TG.....	54
Tabela IX Características de cada geomembrana, sem exposição à vinhaça: temperatura de fusão (T_f), energia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade estimado (X_c).	54
Tabela X Valores de massa molar e polidispersão para as GM de PEAD ao longo da exposição à vinhaça quente e fresca.	65
Tabela XI Características dos compostos de PE medidas na primeira curva de fusão nas placas injetadas: temperatura de fusão (T_f) e grau de cristalinidade (X_c) antes e após contato com vinhaça quente e fresca.	75
Tabela XII Extrapolação linear dos valores de OIT ao longo do tempo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT.....	77
Tabela XIII Teor de antioxidantes primário e secundário para as placas não submetidas à exposição em vinhaça quente.....	79

Tabela XIV Estimativa da vida útil com base em HPLC e OIT para as placas..... 82

Tabela XV Massa molar Z-média das resinas sem exposição e após 8.2 meses de contato com a vinhaça quente e fresca e polidispersividade M_z/ M_n 84

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Cadeia de valor para o segmento de geomembranas	5
Figura 2.2 Evolução brasileira da produção de álcool e vinhaça [15,16, 17].	6
Figura 2.3 Sistemas de transporte, armazenamento e distribuição da vinhaça.....	8
Figura 2.4 Uso da GM de PEAD em (a) canal [29] e (b) reservatório de vinhaça.....	8
Figura 2.5 Representação gráfica linearizada da equação de Arrhenius [31, 42].	11
Figura 2.6 Estágios da vida útil de geomembranas de PEAD [32].	14
Figura 2.7 Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. P representa a molécula do polímero [38].	16
Figura 2.8 Reação química de redução do hidroperóxido por um fosfito. R representa a macromolécula [38].	16
Figura 2.9 Mudança nas propriedades de geomembranas de PEAD ao longo do envelhecimento em ar a 85°C [42].	17
Figura 2.10 Mudança nas propriedades de geomembranas de PEAD ao longo do envelhecimento em ar a 85°C [43].	18
Figura 2.11 Variação no Ln (OIT) ao longo do envelhecimento em chorume sintético a 70°C para GM de PEAD de 1,5; 2,0 e 2,5 mm [47].	21
Figura 2.12 Variação no grau de cristalinidade para GM de 1,5; 2,0 e 2,5 em contato com chorume sintético [47].	22
Figura 2.13 Taxa de esgotamento dos antioxidantes para geomembrana de PEAD em contato com (a) solução de pH=5 e (b) solução de pH=9 [54]. ..	23
Figura 2.14 Variação da taxa de decaimento de OIT estimada em função da temperatura para geomembrana de PEAD em contato com solução de pH=5 e pH=9 [54].	24
Figura 2.15 Taxa de esgotamento dos antioxidantes para geomembrana de PEAD de 1,5mm em contato com solução de pH=0,5 [55].	24
Figura 2.16 Estrutura encontrada no negro de fumo [37].	29

Figura 2.17 Diagrama esquemático da determinação do OIT [61].	30
Figura 2.18 Cuvas CSBDF para degradação aleatória, dependente da massa molar e combinada [64]......	33
Figura 3.1 Perfil da rosca usado na confecção dos compostos negros. Além dos selo dofundido existe um conjunto de dois elementos de malaxagem de 45°, nomeada 2KB45.....	42
Figura 3.2 Caixa metálica perfurada para suporte das placas.....	43
Figura 3.3 (a) Processo de imersão da caixa com amostras no tanque de vinhaça, (b) temperatura de 75°C no momento do início do processo de envelhecimento e (c) exposição no tanque de vinhaça no campo.	44
Figura 4.1 Curva de TG para a amostra de GM1 sem exposição à vinhaça.	53
Figura 4.2 Curvas de DSC para as amostras sem exposição e após 26 dias de envelhecimento em vinhaça para GM1.....	55
Figura 4.3 Decaimento do OIT ao longo dos 245 dias de exposição à vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.	56
Figura 4.4 Decaimento do OIT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para GM1 e GM2 e extrapolação linear até esgotamento do OIT.	58
Figura 4.5 Decaimento do antioxidante primário Irganox TM 1010 ativo ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.	60
Figura 4.6 Decaimento do antioxidante secundário total ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.....	61
Figura 4.7 Decaimento do antioxidante secundário Irgafos TM 168 ativo ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.	62
Figura 4.8 Oxidação do antioxidante secundário Irgafos TM 168 ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.	62
Figura 4.9 Correlação entre OIT e teor de Irganox TM 1010 ativo ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.	63

Figura 4.10	Correlação entre OIT e teor de Irgafos™ 168 ativo ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.....	64
Figura 4.11	Curva de distribuição de massa molar para amostras de GM1 e GM2 que não sofreram o processo de envelhecimento em vinhaça.....	65
Figura 4.12	Recuperação de massa ao longo da coluna de de SEC para GM1 e GM2 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente. ..	66
Figura 4.13	Função CSBDF para (a) GM1 e (b) GM2 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	67
Figura 4.14	Regiões das placas de onde foram confeccionadas amostras para análise de MEV para a GM1 (a) sem contato com vinhaça e (b) após 153 dias de envelhecimento.	68
Figura 4.15	Micrografias da superfície da GM1 para amostras sem exposição à vinhaça (a e c) e após 153 dias de envelhecimento em vinhaça quente e fresca (b e d).	69
Figura 4.16	Resistência ao rasgo para GM1 e GM2 ao longo do envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	70
Figura 4.17	Resistência à perfuração para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	70
Figura 4.18	Tensão no escoamento para GM1 e GM2 ao longo da exposição em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	71
Figura 4.19	Alongamento no escoamento para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	72
Figura 4.20	Tensão na ruptura para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	73
Figura 4.21	Alongamento na ruptura para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	73
Figura 4.22	Decaimento do OIT dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente.	76
Figura 4.23	Decaimento do OIT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT e extrapolação linear até esgotamento do OIT.....	77

Figura 4.24 Decaimento do antioxidante primário Irganox™1010 ativo ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.	80
Figura 4.25 Decaimento do antioxidante secundário Irgafos™168 ativo ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.	81
Figura 4.26 Oxidação do antioxidante secundário Irgafos™168 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.	82
Figura 4.27 Distribuição de massa molar para as placas sem exposição à vinhaça quente e fresca	84
Figura 4.28 Função CSBDF para (a) PE9-PT, (b) PE17-PT, (c) mPE32-NT e (d) mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	85
Figura 4.29 Espectro de FTIR modo ATR para as geomembranas e placas injetadas após 153 dias de exposição à vinhaça quente e fresca.	87
Figura 4.30 Resistência à perfuração dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	88
Figura 4.31 Alongamento na força máxima de perfuração dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	89
Figura 4.32 Resistência ao rasgo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.	89
Figura 4.33 Alongamento na força máxima de rasgo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	90
Figura 4.34 Curva de tensão em função da deformação para as placas injetadas de PE9-PT ao longo de 77 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	91

Figura 4.35 Curva de tensão em função da deformação para as placas injetadas e moldadas por compressão para (a) PE9-PT e (b) mPE32-PT sem exposição à vinhaça.....	92
Figura 4.36 Imagens da sessão transversal das placas injetadas (a) PE9-PT e (b) mPE32-PT de amostras sem exposição à vinhaça quente.	93
Figura 4.37 Tensão no escoamento para os materiais mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	94
Figura 4.38 Tensão na ruptura para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	95
Figura 4.39 Alongamento na ruptura para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.	95

SÍMBOLOS E ABREVIações

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas
DSC: calorimetria exploratória diferencial
DMM: distribuição de massa molar
GM: geomembrana
GRI: Geosynthetics Research Institute
HPLC: cromatografia líquida de alta performance
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MO: microscopia ótica
mm: milímetro
µm: micron
NT: natural, sem adição de pigmento ou outro aditivo
PE: polietileno
PEAD: polietileno de Alta Densidade
PEMD: polietileno de Média Densidade
PT: preto
T_m: temperatura de fusão
TG: análise termogravimétrica
TM: marca registrada
UV: ultravioleta
X_c: grau de cristalinidade

1 INTRODUÇÃO

O polietileno é um material polimérico bastante utilizado em geomembranas. Isso se deve por suas propriedades no estado sólido como elevada resistência química, boas propriedades mecânicas e de selagem, além de facilidade no processamento. As geomembranas são mantas que atuam como barreiras impermeabilizantes, a fim de prevenir a contaminação ambiental. No Brasil destaca-se o uso de geomembranas no revestimento de lagoas de vinhaça, para contenção desse subproduto do processo de fabricação do etanol. A aplicação envolve o contato da geomembrana com o fluido agressivo a temperaturas de 20 e 40°C, além da exposição à radiação ultravioleta. Essas condições causam a degradação do polietileno, levando à redução das propriedades mecânicas e com isso redução da vida útil do material. Neste caso é necessário estudar o desempenho das geomembranas na aplicação em vinhaça, a fim de conhecer a durabilidade do material para ajudar na manutenção ou troca da geomembrana.

Esse trabalho investiga o comportamento de geomembranas comerciais de polietileno, fabricadas pelo processo de extrusão, quando submetidas à exposição à vinhaça quente e fresca, e avalia as modificações termo-físico-mecânicas produzidas ao longo do tempo. Os resultados obtidos são correlacionados com o desempenho de diferentes resinas de polietileno, avaliadas sob a forma de placas injetadas e submetidas ao mesmo processo de envelhecimento. A literatura reporta exposição de geomembranas em vinhaça realizadas em laboratório, diferentemente do processo de exposição conduzido nesse experimento, realizado diretamente no campo, em usina de açúcar e álcool. Essa nova metodologia proposta tem por objetivo utilizar a vinhaça fresca, que não sofreu decomposição, e que dessa forma mantém sua força de efluente representativa ao longo do tempo. O processo de moldagem por injeção é avaliado como alternativa para comparar o desempenho de resinas de polietileno quando em contato com a vinhaça, previamente ao uso das resinas para fabricação da geomembrana, feito através de extrusão. A alta temperatura (75°C) foi utilizada para acelerar o processo de envelhecimento e para validar o potencial uso do polietileno em tal ambiente severo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados os principais fundamentos de geomembranas, incluindo a sua função, os processos de fabricação, normas técnicas que regulamentam esse segmento de materiais e uma visão da cadeia de valor, bem como aspectos gerais da degradação do polietileno e de geomembranas em contato com diferentes meios de exposição como estufa, água, chorume e vinhaça. Esses conceitos serão necessários para o conhecimento da aplicação tecnológica, para então posterior entendimento dos objetivos desse trabalho e considerações técnicas particulares deste projeto.

2.1 FUNDAMENTOS DE GEOMEMBRANAS

Geomembranas (GM) são mantas que desempenham a função de barreira à permeação de fluidos [1-3]. Em sua grande maioria são fabricadas a partir de materiais poliméricos, com predominância do polietileno, e contém em sua formulação pigmento de negro de fumo, estabilizantes de processo e antioxidantes [4]. Comercialmente estão disponíveis nas espessuras de 0,5 a 3 mm, e larguras de até 8 m. Pertencem à família dos geossintéticos, produtos planares utilizados em contato com o solo, rochas ou outro material relacionado à engenharia geotécnica, como parte integrante de um projeto, estrutura ou sistema [5,6]. A principal aplicação das geomembranas são em obras de proteção ambiental, como por exemplo na impermeabilização de aterros de resíduos, lagoas de efluentes industriais [7,8], e na base de pilhas de lixiviação para extração de minérios [9].

As geomembranas de polietileno foram desenvolvidas na Alemanha, na década de 1960, e então disseminadas para Estados Unidos na década seguinte, até chegarem na América Latina, por volta de 1980 [10]. No Brasil, o uso de geossintéticos na proteção ambiental de forma mais consistente, teve início a partir de 1990 e tem apresentado forte crescimento e consolidação até os dias de hoje [7].

GM de polietileno são fabricadas pelo processo de extrusão, que pode ser pelo processo de extrusão balão, que utiliza matriz circular, ou pelo processo

de matriz plana. A incorporação de negro de fumo é feita através do uso de concentrados, os *masterbatches*, para facilitar o processo de dispersão do pigmento na matriz polimérica.

A instalação das mantas é feita por equipe especializada, que utiliza o mecanismo de fusão das duas superfícies a serem soldadas, sob condições controladas de temperatura e pressão. A verificação da qualidade da solda é parte fundamental do controle de qualidade [11,12].

As normas técnicas que regulamentam os requisitos de qualidade no que se refere à fabricação das geomembranas de polietileno de alta densidade são a GRI GM13, ABNT NBR 15352. Elas especificam os critérios mínimos de desempenho como resistência à perfuração, resistência ao rasgo, resistência à tração, alongamento no escoamento e na ruptura, resistência ao fissuramento sob tensão (*stress-cracking*), tempo de indução oxidativo (OIT), além de especificar limites para teor de negro de fumo e densidade, entre outros. Alguns dos requisitos da norma GM 13 são apresentados na Tabela I.

Tabela I Requisitos mínimo de desempenho exigidos pela norma técnica GRI GM 13 para as geomembranas [13].

Propriedade	Norma	Requisito em função da espessura		Requisito em função da seção transversal
		1,0 mm	2,0 mm	
Espessura	ASTM D5199	1,0 mm	2,0 mm	—
Tensão no escoamento	ASTM D6693	15 kN/m	29 kN/m	15 MPa
Tensão na ruptura		27 kN/m	53 kN/m	27 MPa
Alongamento na ruptura		700%	700%	700%
Resistência ao rasgo	ASTM D1004	125 N	249 N	—
Resistência à perfuração	ASTM D4833	320 N	640 N	—
Resistência ao Stress cracking	ASTM D5397	300 h		—
Conteúdo negro de fumo	ASTM D4218	2,0-3,0%		—
OIT	ASTM D3895	100 min	100 min	—

Pode-se observar na Tabela I que os requisitos mínimos exigidos pela GM13 para propriedade mecânica são proporcionais à espessura das geomembranas.

A Figura 2.1 mostra a cadeia de valor para o segmento de geomembranas. Podemos observar que o usuário pode coordenar todo o processo diretamente com empresas fabricantes e instaladoras de geomembranas, como também contratar uma empresa de projeto e que fará também a coordenação da obra [14].

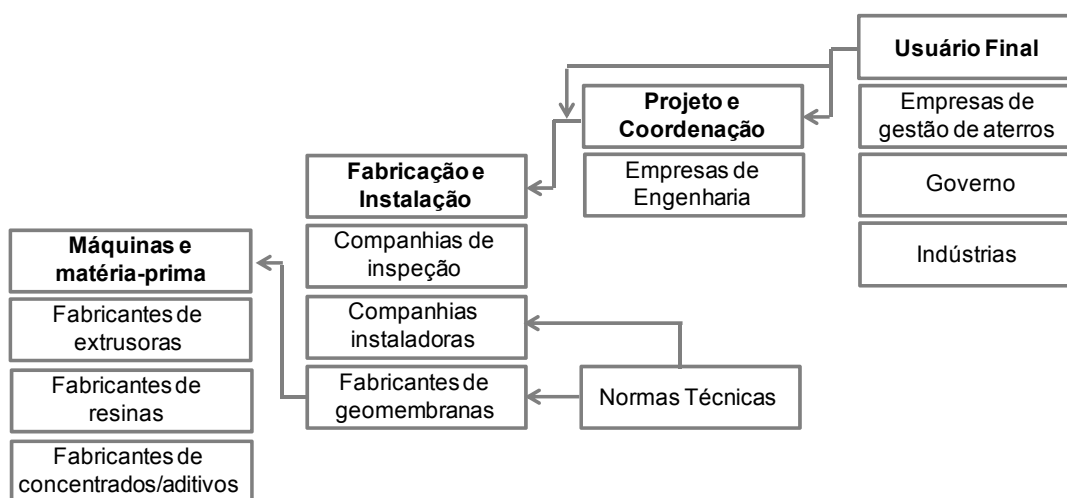


Figura 2.1 Cadeia de valor para o segmento de geomembranas

No caso específico da vinhaça é comum que as usinas comprem a geomembrana diretamente do fabricante de manta. A instalação é feita geralmente pelos próprios funcionários da usina, treinados para executar a instalação, que aproveitam a entressafra da cana-de-açúcar para realizar a montagem e manutenção dos canais e lagoas de vinhaça.

2.2 APLICAÇÃO DE GEOMEMBRANAS EM SISTEMAS COM VINHAÇA

Nesta seção serão apresentados aspectos gerais da geração da vinhaça, bem como a estrutura dos sistemas de vinhaça existentes nas usinas de açúcar e álcool utilizadas para o transporte, uso de geomembranas na impermeabilização de canais e lagoas até a utilização final do efluente na fertirrigação.

2.2.1 Aspectos gerais da vinhaça

A produção brasileira de etanol na safra 2012/2013 foi de 23,5 bilhões de litros [15,16], fazendo do país um dos maiores produtores mundiais, através das mais de 300 unidades produtoras distribuídas pelo país. A obtenção desse combustível no Brasil é feita a partir da fermentação da cana-de-açúcar, seguida pela destilação. A vinhaça é o principal subproduto desse processo, gerada na proporção média de 13 litros por litro de etanol produzido [17]. A Figura 2.2 mostra a evolução da produção de etanol, bem como o volume estimado de vinhaça gerada, que foi de 305 milhões de m³ na última safra, constituindo um dos mais volumosos resíduos da agroindústria [18].

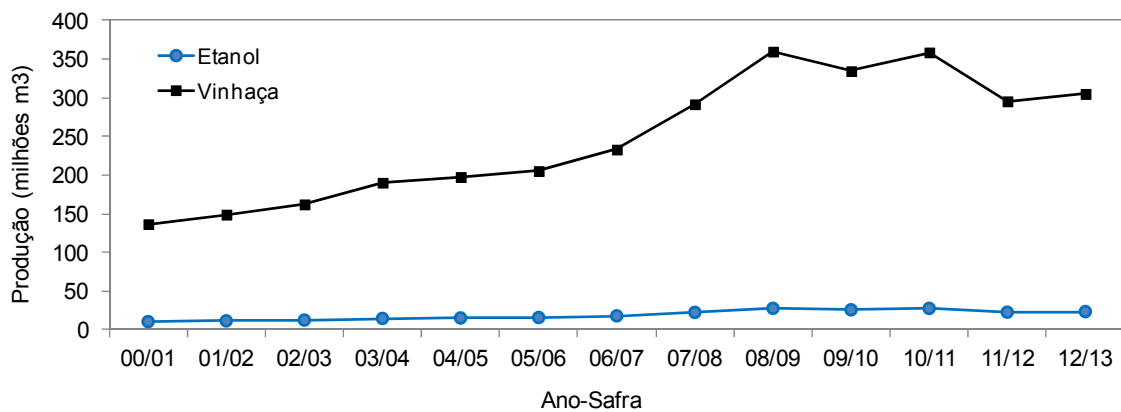


Figura 2.2 Evolução brasileira da produção de álcool e vinhaça [15,16, 17].

A vinhaça tem alto impacto poluidor em função do baixo pH, elevada temperatura (85 a 90°C) e da alta carga de matéria orgânica, sendo este último responsável pela baixa estabilidade da vinhaça [19]. A Tabela II mostra os principais componentes da vinhaça.

É importante reforçar que a composição do efluente varia de acordo com (1) a variedade da cana-de-açúcar utilizada para a fermentação, (2) processo e práticas utilizadas em cada usina, (3) tipo de solo utilizado para plantar a cana-de-açúcar, (4) época do ano da colheita e (5) nível de maturidade da cana-de-açúcar no momento da colheita, entre outros fatores.

Tabela II Principais componentes da vinhaça de cana-de-açúcar [17, 20-26].

Componente	Concentração
1. Água (%)	95 – 97
2. Orgânicos	
Demanda bioquímica de oxigênio – DBO ₅ (mg/L)	5.000 – 100.000
Demanda química de oxigênio - DQO (mg/L)	10.000 – 210.000
Glicerol (mL/L)	2,5 – 250
Etanol (mL/L)	0,1 – 120
3. Inorgânicos	
K ⁺ (mg/L)	800 – 6,500
SO ₄ ⁻ (mg/L)	700 – 3.000
Cl ⁻ (mg/L)	500 – 2.300
Ca ²⁺ (mg/L)	70 – 1.100
N (mg/L)	90 – 900
Mg ²⁺ (mg/L)	20 – 450
P ⁴⁺ (mg/L)	20 – 200
4. Levedura, base seca (mg/L)	100 – 1.500
5. pH	3,5 – 6,0
6. Temperatura na geração (°C)	65 - 100

Em função da alta concentração de potássio nesse efluente, ele é utilizado para fertirrigação de lavouras [27], que consiste na incorporação da vinhaça ao solo, respeitando os parâmetros da legislação ambiental [28].

2.2.2 Uso de geomembranas em vinhaça

A razão pela qual geomembranas são utilizadas em canais e reservatórios de vinhaça se deve à propriedade de barreira, que atua de forma a prevenir a contaminação do solo e do lençol freático [29]. A Normativa P 4.231 [28] da Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do estado de São Paulo (CETESB) estabelece critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo do Estado de São Paulo, para prevenir a ocorrência de poluição. Ela especifica que os canais e tanques de armazenamento devem ser impermeabilizados com geomembrana ou outra técnica de igual ou superior efeito, e que ao término de cada safra deverá ser promovida a limpeza dos tanques.

Durante as visitas realizadas a usinas de açúcar e álcool, participação de feiras do setor sucroalcooleiro, bem como em entrevistas com fabricantes e instaladores de geomembranas, observou-se a existência de diferentes configurações para o escoamento da vinhaça até o uso na fertirrigação. A Figura 2.3 apresenta esquematicamente algumas configurações possíveis desses sistemas. No sistema (A) faz-se uso da geomembrana para a impermeabilização dos canais abertos de vinhaça, que sofre contato com a vinhaça quente, bem como do reservatório de vinhaça. No sistema (B), que dispõem de torre de resfriamento, o efluente encontra-se a temperatura mais baixa quando em contato com a GM.

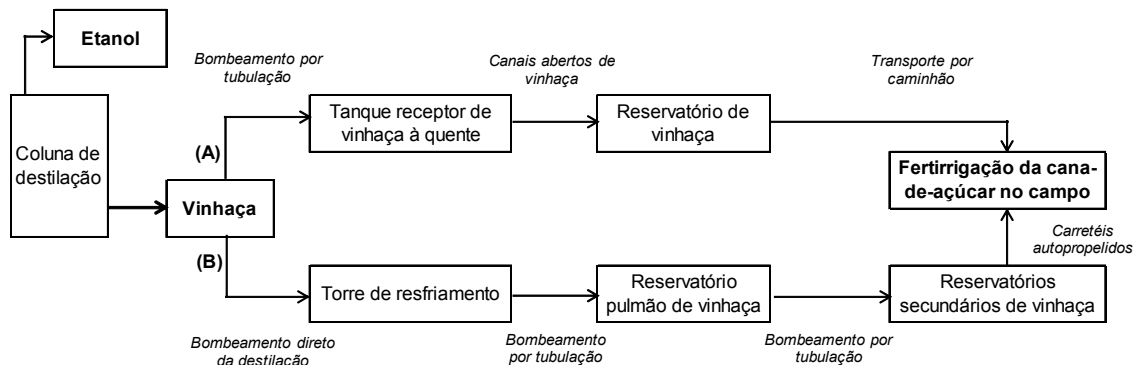


Figura 2.3 Sistemas de transporte, armazenamento e distribuição da vinhaça.

O sistema de transporte da vinhaça da usina para o campo através de caminhões é utilizado em algumas regiões do Brasil [29]. A Figura 2.4 mostra o uso de geomembrana em canal e reservatório de vinhaça.

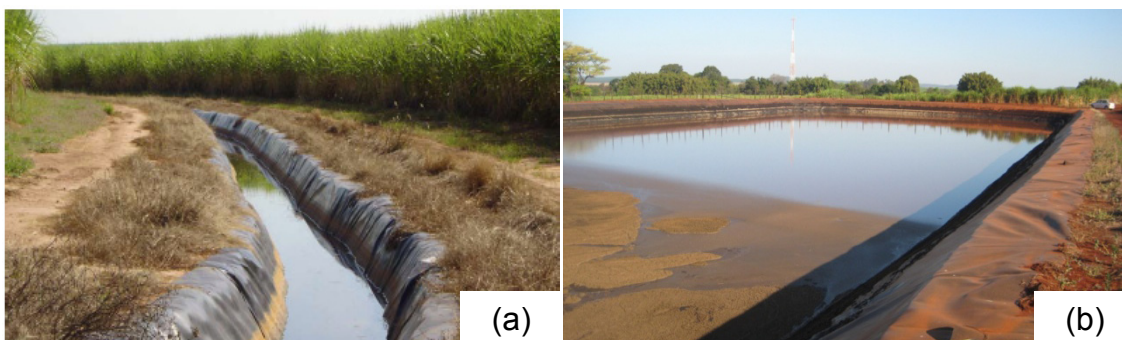


Figura 2.4 Uso da GM de PEAD em (a) canal [29] e (b) reservatório de vinhaça.

O processo de instalação das geomembranas exige preparação de base no solo, com o uso de areia ou geotêxtil a fim de evitar a geração de furos. O ancoramento no solo é feito nas laterais da manta. A solda entre os painéis de mantas é dupla e feita através de termofusão. Qualquer dano ocasionado durante o processo de instalação precisa ser reparado, pois pode levar a vazamentos de vinhaça.

Por requisito ambiental [28], ao final de cada safra é feita a limpeza dos reservatórios, geralmente através de sistema de hidrolavagem pressurizado ou remoção mecânica do lodo sobre a geomembrana. No caso de danos à geomembranas, é necessário fazer o remendo da manta, a fim de garantir integridade para a safra seguinte. Durante a entressafra a geomembrana fica exposta à radiação ultravioleta.

2.3 DEGRADAÇÃO DO POLIETILENO

A degradação do PE pode ocorrer em vários estágios, desde a sua produção, processamento, até o seu uso final.

O mecanismo de degradação termo-mecânica do PEAD durante o processamento acontece inicialmente por cisão de cadeia das frações de maior massa molar, em função da presença do oxigênio do meio, seguido do aumento de ramificação em função da incorporação das cadeias de menor massa molar. O resultado desse processo é uma redução da polidispersão [30].

No que se refere à aplicação final, a degradação ao longo de um processo de envelhecimento de PEAD é uma combinação de um processo físico e de um processo químico [31,32]. No envelhecimento físico, o material busca estabelecer o equilíbrio entre o estado inicial e as influências do meio ao longo do tempo. Como consequência desse processo, não há quebra de ligações primárias covalentes, e no caso do PEAD tende-se a observar aumento de cristalinidade [33]. Por outro lado, no processo de envelhecimento químico há a quebra de ligações na cadeia principal do polímero, seja por cisão de cadeia e/ou ramificação [34].

A fotodegradação é principalmente induzida pela irradiação com luz ultravioleta (UV), que corresponde a comprimentos de onda na faixa de 290 a 400 nm do espectro da radiação solar, correspondendo a energias de volta de 390 e 300 kJ/mol, respectivamente. No caso do polietileno, os comprimentos de onda responsáveis pela fotodegradação estão na região de 330 a 360 nm [35]. Nesse tipo de degradação, os fótons reagem com a cadeia polimérica, que tem energias de ligação C-C e C-H de 420 e 340 kJ/mol, respectivamente, liberando radicais livres que podem levar à cisão de cadeia e/ou ramificação. As consequências de exposição a longo prazo incluem descoloração, rachaduras superficiais, fragilização e deterioração das propriedades mecânicas [36,34]. A adição de negro de fumo nas formulações de GM tem a finalidade de promover a estabilização térmica e proteção contra a degradação provocada pelos raios ultravioletas [11], retardando o processo de degradação. Existem muitos tipos diferentes de negro de fumo, com diâmetros médios de partícula que variam de 300 a 10 nm [37]. Algumas formas de se obter um maior efeito estabilizante são através da redução do tamanho de partícula, o que corresponde a um aumento da área superficial e com isso maior estabilidade devido a maior absorção de luz [38]. O aumento da dispersão das partículas também aumenta a proteção UV.

A degradação por inchamento ocorre quando o polímero que é mantido em contato com um líquido aumenta de volume em função da sorção. Esse tipo de degradação reversível não é preocupante para o PEAD, no caso do contato com vinhaça, em função de sua boa resistência química [36]. No caso de exposição a solventes orgânicos, de estrutura similar ao polietileno, esse fenômeno precisa ser avaliado.

2.4 PROCESSO DE ENVELHECIMENTO DE GEOMEMBRANAS

A vida útil das geomembranas tem relação fundamental com o meio ao qual ela é exposta. Por exemplo, uma GM polimérica exposta ao ambiente, com incidência de radiação solar, e presença de oxigênio terá em geral durabilidade diferente do que uma GM utilizada em aplicações enterradas. Em

função disso, o conhecimento das propriedades de um material é de extrema importância para avaliação se ele é adequado para determinada aplicação. Uma forma de conhecer o desempenho do material é através de ensaios de envelhecimento. Esses processos utilizam formas de acelerar os efeitos da exposição do material polimérico ao meio em estudo, a fim de prever o desempenho do material dentro de um período de tempo relativamente curto. O meio de exposição utilizado deve ser o mais próximo possível da situação real de uso, a fim de permitir uma correlação dos resultados. O aumento de temperatura é uma das formas de acelerar o processo de oxidação [31,36, 39,40,41].

Muitos estudos [31, 39, 42, 43] de envelhecimento de geomembranas foram feitos a temperaturas mais altas, e os resultados obtidos foram extrapolados para estimar a vida útil de determinado material na temperatura de uso através do método de Arrhenius, cuja equação [31, 42] representa a taxa de reação em função do inverso da temperatura, conforme equação (2.1) abaixo:

$$R_r = A e^{-\frac{E_{ativ}}{RT}} \quad (2.1)$$

em que R_r é a taxa da reação, E_{ativ} a energia de ativação para o processo de degradação, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Linearizando a equação acima obtém-se equação (2.2).

$$\ln R_r = \ln A - \frac{E_{ativ}}{RT} \quad (2.2)$$

A Figura 2.5 representa graficamente a equação (2.2).

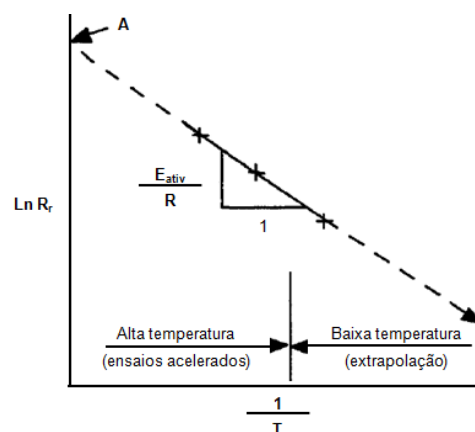
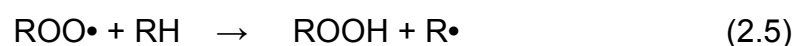


Figura 2.5 Representação gráfica da equação de Arrhenius [31, 42].

Quando são realizados experimentos de envelhecimento a diferentes temperaturas é possível determinar o valor da energia de ativação, e conseqüentemente a extrapolação para estimativa da vida útil a temperaturas mais baixas. A literatura [44] recomenda temperaturas de envelhecimento na faixa de 80 a 90°C para o polietileno, embora temperaturas de 105°C já tenham sido utilizadas para o envelhecimento de PEMD [45]. A temperatura de fusão do PEMD é da ordem de 125 a 128°C.

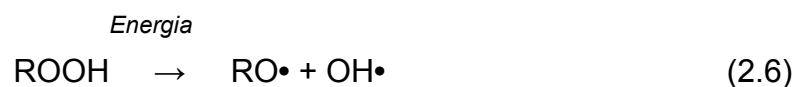
O mecanismo de degradação de geomembranas é governado pelo tipo de polímero utilizado e pela formulação do produto [42]. Conceitualmente, o processo de envelhecimento de GM de PEAD envolve três estágios [32]. Durante o estágio I, os antioxidantes presentes na formulação da geomembrana são consumidos, em uma taxa que depende das condições do meio de exposição. A duração dessa fase também depende dos tipos e quantidades de antioxidantes presentes na GM, como também do meio ao qual a manta está exposta [36]. O desempenho de longo prazo de uma geomembrana é inicialmente controlado por esse estágio. Uma vez que os antioxidantes foram totalmente consumidos, o oxigênio que penetra no material irá atacar as cadeias poliméricas, levando aos estágios II e III. O estágio II corresponde ao período de indução, na qual ocorre a degradação do polímero, inicialmente bastante lenta. O polímero reage com o oxigênio formando hidroperóxidos (ROOH), conforme detalhado nas equações (2.3) a (2.5), em que “RH” representa a cadeia polimérica de polietileno e o símbolo “•” representa radicais livres, que são moléculas altamente reativas.



A formação dos hidroperóxidos pode ser acelerada em função da presença de resíduos de catalisador do processo de polimerização, em

combinação com o oxigênio. Radiação ultravioleta também é uma fonte de energia para a produção de radicais livres.

No estágio III é quando ocorre a aceleração do processo de degradação polimérica. Quando a concentração dos hidroperóxidos atinge uma concentração crítica, tem início o processo de decomposição dos ROOH, levando a um aumento da quantidade de radicais livres, conforme indicado pelas equações (2.6) a (2.8):



Os radicais livres atacam as cadeias poliméricas (RH), em sucessivas reações em cadeia. A oxidação produz uma quantidade elevada de radicais livres (R•), que por sua vez continuam a reagir, levando-se à cisão de cadeia e/ou ramificação do polímero [46]. Como consequência, observa-se mudança das propriedades físicas e mecânicas. Esse comportamento pode ser detectado por exemplo através de ensaio de índice de fluidez, ensaios de tração e fissuramento sob tensão [36], entre outros. Como consequência direta de estágio haverá redução da resistência à ruptura e aumento do módulo secante e tensão no escoamento. A evolução do processo leva ao aumento da fragilização da geomembrana. A soma dos tempos desses três estágios é a vida útil da geomembrana. Quando a perda em propriedade mecânica atinge 50% do seu valor inicial, considera-se o fim da vida útil do material [42]. Para geomembranas, as propriedades mecânicas mais utilizadas são a resistência no alongamento, resistência na ruptura e resistência ao fissuramento sob tensão. A Figura 2.6 mostra uma representação esquemática dos estágios de envelhecimento.

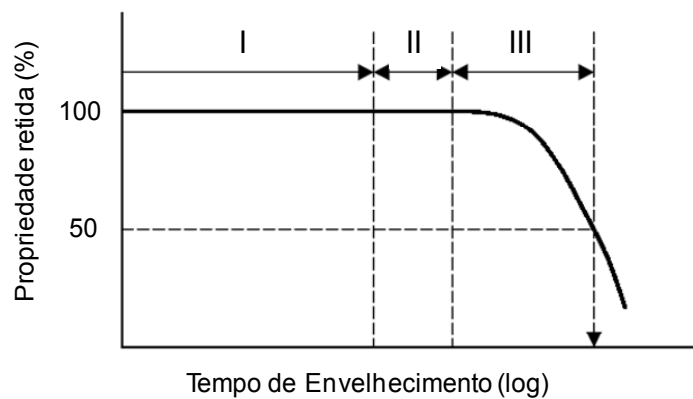


Figura 2.6 Estágios da vida útil de geomembranas de PEAD [32].

Koernet et al. [42] reportam a duração dos estágios I, II e III de degradação para GM de 2 mm utilizada na impermeabilização de aterros sanitários, em função da temperatura de serviço, conforme Tabela III. Pode-se observar que para a temperatura de 20°C, a duração do estágio I corresponde a 46% da vida útil total da GM, enquanto que para a temperatura de uso de 40°C, 66% da vida útil da GM corresponde ao estágio de decaimento dos antioxidantes. Rowe et al. [43] reportaram tempos de vida útil de 3,8 anos para geomembranas lisas de PEAD de 2 mm quando em contato com água a 85°C, sendo que 66% desse período foi a duração do estágio I de envelhecimento.

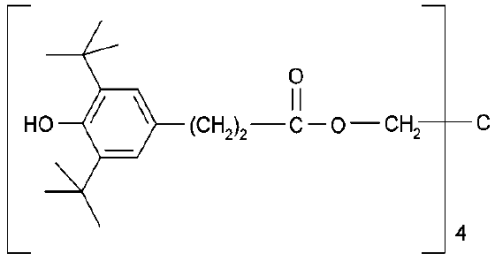
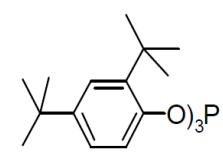
Tabela III Duração dos estágios I, II e III de degradação para GM de 2 mm utilizada na impermeabilização de aterros sanitários, em função da temperatura [42].

Temperatura de exposição (°C)	Estágio I (anos)	Estágio II (anos)	Estágio III (anos)	Vida útil estimada
20	200	30	208	438
25	135	25	100	260
30	95	20	49	164
35	65	15	25	105
40	45	10	13	68

Dessa forma constata-se que quanto maior for a temperatura do meio de exposição, mais relevante é a duração do estágio I na vida útil da GM.

A estabilização de polímeros tem fundamental importância para a proteção das geomembranas poliméricas. A Tabela IV mostra a estrutura química dos antioxidantes mais comumente utilizados, bem como alguns parâmetros físico-químicos. A temperatura máxima de efetividade do Irganox™ 1010 e Irgafos™ 168 é de 300°C [47].

Tabela IV Estrutura química e parâmetros físico-químicos dos antioxidantes Irganox™ 1010 and Irgafos™ 168 [48,49].

Nome comercial	Irganox™ 1010	Irgafos™ 168
Nome químico	Pentaeritritil-tetraquis-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propionato	tris-(2,4-di-terc-butilfenil)-fosfito
Grupo químico	Fenol	Fosfito
Estrutura química		
Principal função	Antioxidante primário: estabilidade ao longo da vida útil	Antioxidante secundário: estabilidade térmica durante o processamento
M _w (g/mol)	1.178	647
Ponto de fusão (°C)	110 – 125	183 - 186

Uma das propostas de mecanismo de estabilização para os fenóis impedidos é mostrada na Figura 2.7. Neste mecanismo os radicais livres, alquila ou peroxila, são desativados ao retirar o hidrogênio do grupo hidroxila do fenol, etapa a. Esse radical fenólico é estabilizado pela presença dos grupos tert-butila, em função do impedimento estérico e pela ressonância com o anel aromático. Quando o elétron desemparelhado migra para a posição para do anel, formando a quinona, etapa b, pode ocorrer a desativação de um outro radical livre com a incorporação da molécula do estabilizante à cadeia polimérica, etapa c. Essa etapa tem a vantagem de desativar mais um radical livre derivado do polímero. Como as quinonas absorvem luz na faixa do UV do espectro solar, essa etapa tem a desvantagem de incorporar à cadeia

polimérica um grupo cromóforo que irá acelerar a degradação fotoquímica do mesmo polímero [38].

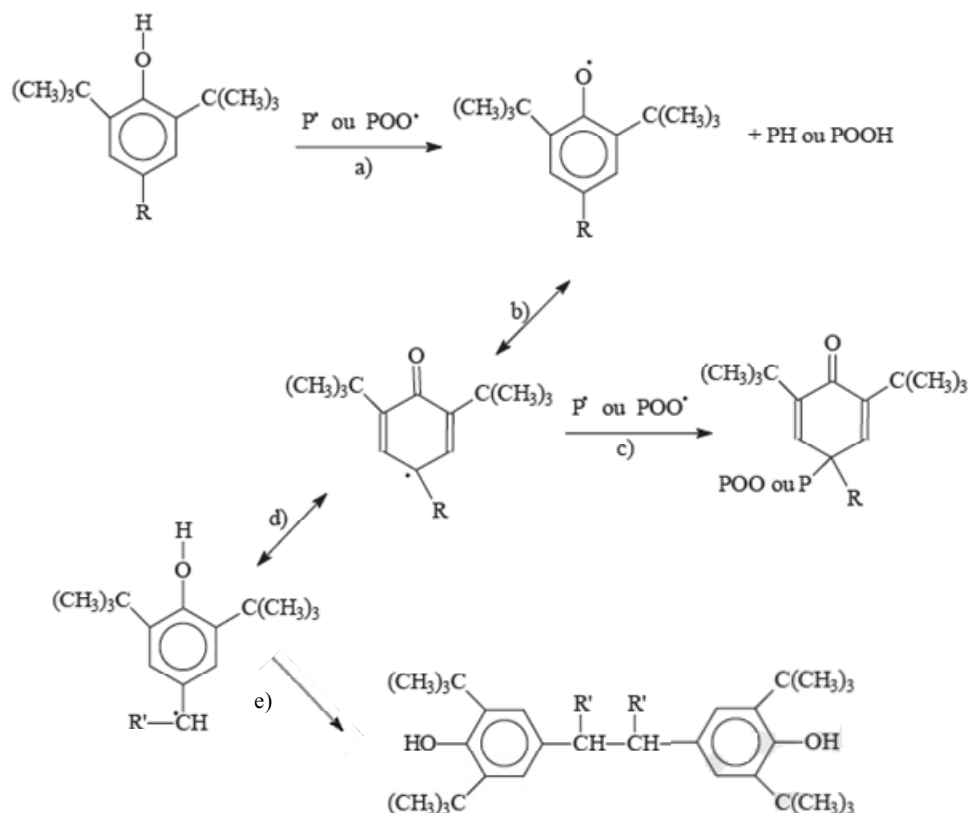


Figura 2.7 Proposta de mecanismo de desativação de radicais livres pela ação de um fenol impedido. P representa a molécula do polímero [38].

Os compostos usados como estabilizantes secundários mais comumente são os fosfitos. O mecanismo de ação dos fosfitos é mostrado na Figura 2.8.

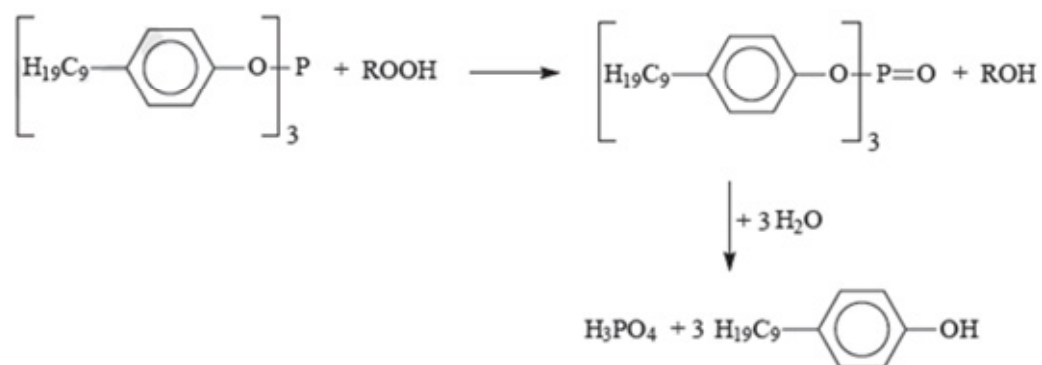


Figura 2.8 Reação química de redução do hidroperóxido por um fosfito. R representa a macromolécula [38].

O átomo de fósforo se oxida do estado +3 a +5, incorporando o oxigênio e formando um fosfato. Simultaneamente o hidroperóxido é reduzido a álcool. Como o álcool é estável, o processo de oxidação do polímero é interrompido. Na presença de água o fosfato orgânico pode reagir formando ácido fosfórico e um álcool orgânico. O álcool é inerte, mas o ácido fosfórico pode causar outros danos ao polímero.

2.4.1 Exposição ao fluxo de ar forçado

Hsuan e Koerner [42] investigaram o desempenho de geomembranas de PEAD, com exposição das amostras em estufa nas temperaturas de 55, 65, 75 e 85°C. Após 24 meses de exposição observou-se redução nos valores de OIT, contudo o índice de fluidez e as propriedades de tração não apresentaram mudanças significativas, apresentando comportamento similar para todas as temperaturas. Esses resultados, representados na Figura 2.9, estão de acordo com o esperado pela teoria de que não ocorre variações de propriedade mecânica enquanto existem antioxidantes na geomembrana. O estágio I da vida útil da geomembrana a 20°C foi estimado em 200 anos.

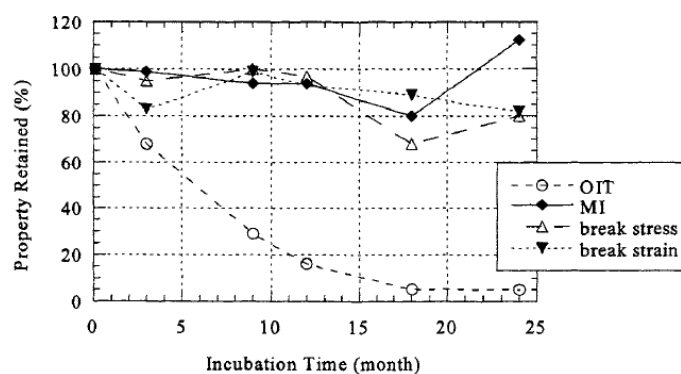


Figura 2.9 Mudança nas propriedades de geomembranas de PEAD ao longo do envelhecimento em ar a 85°C [42].

Rowe et al. [43] acompanharam o processo de envelhecimento de geomembrana lisa de PEAD de 2 mm de espessura em estufa com fluxo de ar forçado, nas temperaturas de 22, 40, 55, 70 e 85°C, durante 10 anos. As taxas

de esgotamento dos antioxidantes, avaliadas com base nas medições de OIT foram de 0,0028; 0,0119; 0,0216; 0,0480 e 0,1535 mês^{-1} para as temperaturas de 22, 40, 55, 70 e 85°C, respectivamente. Conforme esperado, a taxa de decaimento dos antioxidantes aumenta com o aumento da temperatura. A duração do estágio I da vida útil da geomembrana com exposição ao ar a 35°C, estimada através do modelo de Arrhenius é de 65 anos. A Figura 2.10 mostra que ao longo do período de decaimento de OIT, propriedades como índice de fluidez e resistência ao *stress cracking* não sofrem alteração. Já após esse período, é observada redução de propriedades, conforme previsto pelo modelo de três estágios.

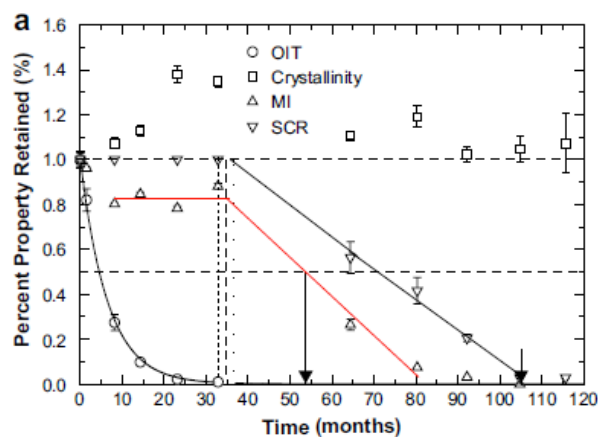


Figura 2.10 Mudança nas propriedades de geomembranas de PEAD ao longo do envelhecimento em ar a 85°C [43].

Mueller e Jakob [50] observaram o decaimento de OIT para geomembranas pretas lisas de 2,5 mm de espessura ao longo da exposição em estufa a 80°C. Após 13,6 anos o material ainda estava no estágio I de degradação, sem alteração das propriedades mecânicas.

Hsuan e Guan [51] estudaram o efeito da exposição de geomembranas em estufa com fluxo de ar forçado, na temperatura de 115°C. Os resultados mostraram queda de mais de 50% nas propriedades de tração na ruptura e alongamento na ruptura, mas somente após o estágio de esgotamento dos antioxidantes.

Lavoie et al. [52] avaliaram o desempenho de geomembranas de 2 mm de espessura após exposição em estufa controlada com circulação de ar, a 85°C

por 90 dias. São reportadas diminuição de resistência à tração e do alongamento no ponto de escoamento, bem como redução da resistência na ruptura.

2.4.2 Exposição à radiação ultravioleta

Koerner et al. [32] reportam dados de envelhecimento acelerado de geomembrana lisa de PEAD de 1,5 mm, realizado no equipamento *WeatherOmeter*. Após 2,9 anos de exposição a geomembrana apresentou perda de resistência e alongamento, em função do processo de degradação. A vida útil dessa geomembrana foi estimada em mais de 28 anos, levando-se em conta as condições de temperatura e exposição UV do estado no Texas, Estados Unidos.

Lavoie et al. [52] avaliaram o desempenho de geomembranas de 2 mm de espessura após ciclos de 20 horas de exposição à radiação ultravioleta UV-B com temperatura de 75°C, alternadamente com ciclos de 4 horas de condensação com temperatura de 60°C, totalizando 480 horas. De forma não esperada, os resultados mostram aumento na resistência na ruptura, bem como aumento de alongamento na ruptura e na resistência à perfuração.

2.4.3 Exposição à água

Rowe et al. [43] acompanharam o processo de envelhecimento de geomembrana lisa de PEAD de 2 mm de espessura em água destilada, nas temperaturas de 22, 40, 55, 70 e 85°C, durante 10 anos. A água foi trocada regularmente a fim de prevenir o acúmulo de antioxidantes. As taxas de esgotamento dos antioxidantes, avaliadas com base nas medições de OIT foram de 0,0048; 0,0233; 0,0357; 0,1097 e 0,1724 mês^{-1} para as temperaturas de 22, 40, 55, 70 e 85°C, respectivamente. A duração do estágio I da vida útil da geomembrana com exposição à água a 35°C foi estimada em 35 anos, considerando-se o valor limite mínimo de OIT de 0,5 min.

Mueller e Jakob [50] observaram o decaimento de OIT para geomembranas pretas lisas de 2,5 mm de espessura ao longo da exposição em água a 80°C. Eles observaram dois estágios nas curvas de OIT: ao longo dos primeiros 200 dias de exposição houve perda de cerca de 80% do OIT. O segundo estágio se deu após esse período e mostrou queda pouco expressiva de OIT.

2.4.4 Exposição ao chorume

Rowe et al. [43] acompanharam o processo de envelhecimento de geomembrana lisa de PEAD de 2 mm de espessura em chorume sintético. Os autores mencionam que as condições de ensaio em laboratório não representaram a realidade do uso em aterros de resíduos, contudo forneceu informações úteis para o entendimento do processo de exposição nesse efluente. Utilizaram-se as temperaturas de exposição de 22, 40, 55 e 85°C, durante 10 anos. O chorume foi trocado regularmente para garantir que a força do efluente permanecesse contante ao longo do experimento. As taxas de esgotamento dos antioxidantes, avaliadas com base nas medições de OIT foram de 0,0185; 0,0586; 0,1438 e 0,4341 mês^{-1} para as temperaturas de 22, 40, 55 e 85°C, respectivamente. A duração do estágio I da vida útil da geomembrana com exposição no chorume sintético a 35°C foi estimada em 10 anos, considerando-se o valor limite mínimo de OIT de 0,5 min. A exposição ao chorume se deu em ambas as faces das amostras de geomembrana, e sabe-se que isso não representa a condição real de uso. Dessa forma, os pesquisadores consideraram uma exposição ao chorume/solo não saturado, e a estimativa do estágio I ficou em 40 anos, para a temperatura de 33°C.

Rowe et al. [47] avaliaram o desempenho de geomembranas de 1,5; 2,0 e 2,5 mm de espessura ao longo de 35 meses de exposição ao chorume sintético, nas temperaturas de 22, 55, 70 e 80°C. A Figura 2.11 mostra a variação do OIT ao longo do tempo, para a condição de 70°C. As taxas de esgotamento dos antioxidantes para 70°C, avaliadas com base nas medições de OIT foram de 0,392; 0,276 e 0,232 mês^{-1} para as geomembranas de 1,5; 2,0

e 2,5; respectivamente, o que comprova que o decaimento dos antioxidantes acontece de forma mais acelerada para as geomembranas de menor espessura.

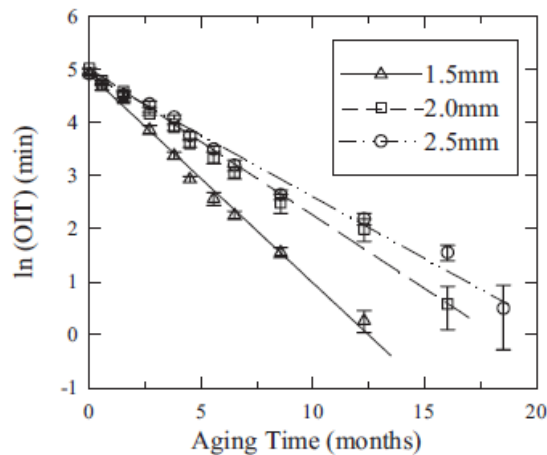


Figura 2.11 Variação no Ln (OIT) ao longo do envelhecimento em choro sintético a 70°C para GM de PEAD de 1,5; 2,0 e 2,5 mm [47].

Observou-se também que o efeito da espessura no decaimento do OIT é mais significativo para temperaturas mais baixas, do que a altas temperaturas: a diferença da duração do estágio I da vida útil que a a 20°C era de 21 anos, para as geomembranas de 1,5 e 2,5 mm, quando avaliadas na temperatura de 60°C apresentou diferença de 1,2 anos.

Tarnowski e Baldauf [53] avaliaram o desempenho de geomembranas de PEAD que foram utilizadas no revestimento de aterros sanitários, após utilização na condição de campo, enterradas. Os resultados mostraram redução de propriedade mecânica somente após 31 anos. O ensaio de OIT foi considerado um método adequado para a avaliação da durabilidade de geomembranas, juntamente com os ensaios de propriedade mecânica.

Com relação à variação do grau de cristalinidade, Rowe et al. [47] constataram um aumento do grau de cristalinidade ao longo do tempo para as geomembranas de 1,5; 2,0 e 2,5 mm submetidas ao contato com choro sintético a 85°C. Além disso, eles observaram que, relativamente, a geomembrana de menor espessura teve maior aumento. Após 2,5 meses de envelhecimento o aumento no grau de cristalinidade para a geomembrana de

1,5 mm foi de 15%, ao passo que para as geomembranas de 2,0 e 2,5 mm o aumento foi de 9 e 7%, respectivamente, e se deu após 7 meses de exposição no chorume, conforme mostrado na Figura 2.12 (a). Esse aumento foi atribuído ao envelhecimento físico das geomembranas expostas à alta temperatura, resultando em recristalização do material polimérico.

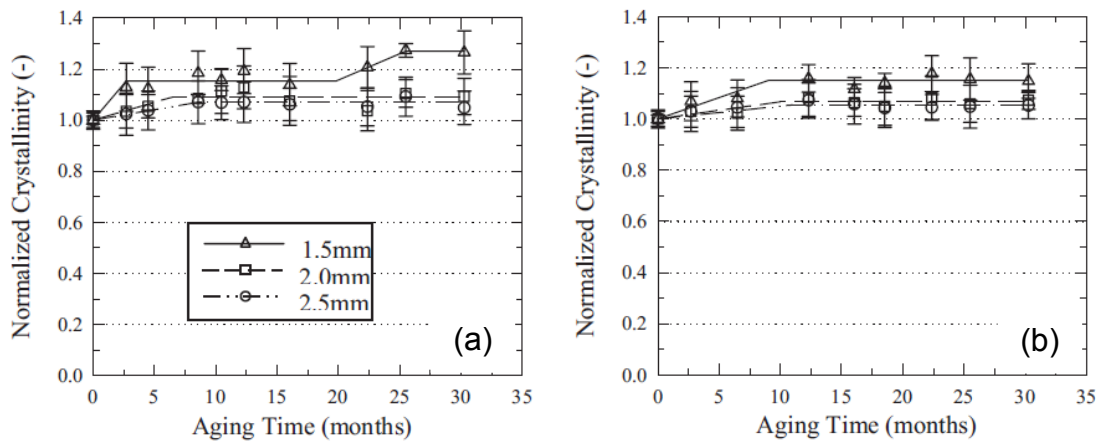


Figura 2.12 Variação no grau de cristalinidade para GM de 1,5; 2,0 e 2,5 em contato com chorume sintético [47].

Para a condição de 70°C, conforme observado na Figura 2.12 (b), observa-se menor variação no grau de cristalinidade do que a 85°C.

Tabela V Taxas de decaimento de antioxidantes encontradas na literatura, para exposição de geomembranas em diversos meios de exposição, a diferentes temperaturas.

Espessura da geomembrana (mm)	Meio de exposição	T (°C)	Taxa esgotamento AO (mês ⁻¹)
2,0 [43]	Ar	70	0,048
2,0 [43]	Água	70	0,110
2,0 [47]	Chorume sintético	70	0,276
2,0 [43]	Chorume sintético	85	0,434

Pela Tabela V, observa-se que o meio de exposição tem influência direta na taxa de decaimento dos antioxidantes, e que isso tem relação direta com a durabilidade da geomembrana. A exposição ao fluxo de ar forçado, em estufa a 70°C mostrou gerar menor taxa de decaimento do OIT quando comparado com

exposição à água na mesma temperatura. O contato com chorume sintético apresentou maior taxa de decaimento do que a exposição à água, na mesma temperatura.

2.4.5 Exposição à soluções ácidas e alcalinas

Jeon et al. [54] submeteram geomembranas de PEAD ao envelhecimento em estufa com fluxo de ar forçado, à 85°C por 90 dias, com posterior exposição em meio ácido (pH=5) e básico (pH=9) nas temperaturas de 40, 50 e 60°C por 40 dias. Os resultados mostraram que após o período na estufa a retenção do OIT foi de 75,6%, e que após a exposição às soluções, observou-se taxa de decaimento do OIT de 0,0382 mês⁻¹ para 50°C no caso do contato com a solução ácida e 0,0402 mês⁻¹ para 50°C para a solução alcalina. A Figura 2.13 mostra as taxas de decaimento para ambas soluções, nas temperaturas avaliadas.

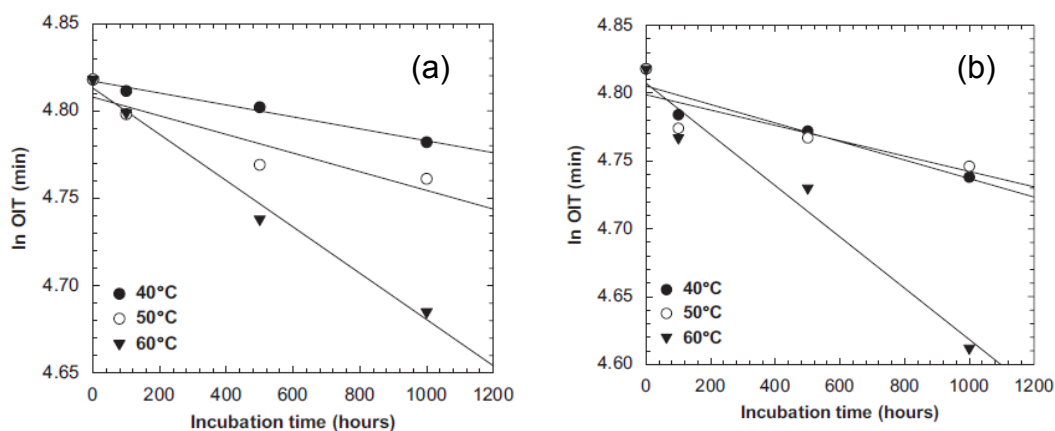


Figura 2.13 Taxa de esgotamento dos antioxidantes para geomembrana de PEAD em contato com (a) solução de pH=5 e (b) solução de pH=9 [54].

Um aspecto interessante reportado por Jeon et al. [54] foi a influência da composição química da solução em contato com a geomembrana em função da temperatura. Apesar de a 50°C a taxa de esgotamento de OIT ser maior para a solução básica do que a ácida, conforme visto anteriormente, a influência da temperatura muda de forma mais acentuada o decaimento para o contato com a solução ácida, conforme observado na Figura 2.14. Isso significa

que para uma dada temperatura, a expectativa de vida útil da geomembrana na solução ácida será maior do que na solução alcalina, por exemplo de 32 anos e 15 anos, respectivamente, para a temperatura de 30°C.

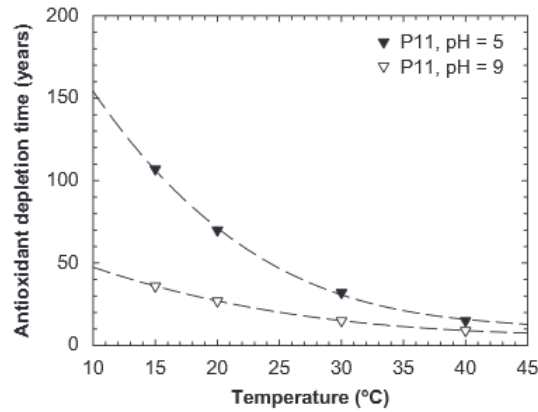


Figura 2.14 Variação da taxa de decaimento de OIT estimada em função da temperatura para geomembrana de PEAD em contato com solução de pH=5 e pH=9 [54].

A exposição de geomembranas de PEAD nas espessuras de 1,0 e 1,5 mm foi feita em laboratório em 5 soluções ácidas utilizadas em pilhas de lixiviação de minérios, com pH de 0,5 a 2,0 bem como em 3 soluções básicas, pH de 9,5 a 13,5, nas temperaturas de 40, 65, 75, 85 e 95°C [55]. As soluções foram trocadas a cada 4 semanas, para garantir pH constante ao longo do tempo. A Figura 2.15 mostra o decaimento do OIT ao longo do tempo de exposição.

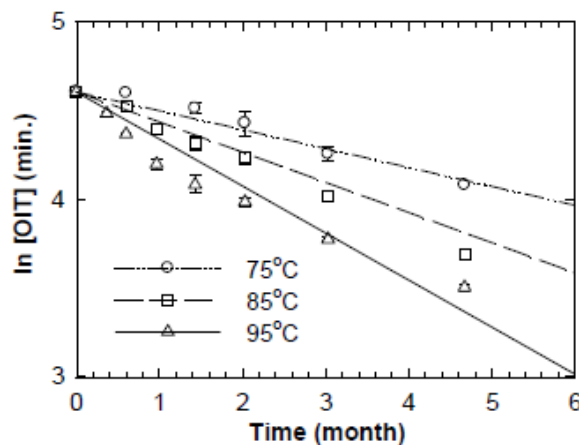


Figura 2.15 Taxa de esgotamento dos antioxidantes para geomembrana de PEAD de 1,5mm em contato com solução de pH=0,5 [55].

A estimativa da vida útil para a geomembrana de 1,5 mm de espessura em contato com solução de pH=0,5 foi de 16 anos para a temperatura de 50°C e de 100 anos a 20°C.

2.4.6 Exposição à vinhaça

Lavoie [40] estudou o desempenho de geomembrana de PEAD de 2 mm de espessura, após experimento de laboratório com envelhecimento da geomembrana em vinhaça durante 120 dias, sem reposição do efluente, mantido a temperatura de 50°C, de acordo com o método EPA 9090A [56]. Ele observou uma diminuição na resistência à tração no ponto de escoamento de 41% na direção máquina (DM) e 27% na direção transversal (DT), bem como redução do alongamento no escoamento de 30% na DM e 17% na DT. A resistência à tração no ponto de ruptura também apresentou redução de 31% (DM) e 32% (DT), e o alongamento na ruptura diminuiu em 26% na DM e 23% na DT. A resistência ao rasgo mostrou redução de 5% na DM. A resistência na perfuração aumentou 8%.

Abramento e Rizzoli [57] estudaram o comportamento de geomembranas de PEAD de 2 mm de espessura, após envelhecimento em vinhaça, de acordo com o método EPA 9090A, nas temperaturas de 23, 50 e 90°C. Os resultados mostraram retenção de propriedades mecânicas ficou entre 60% e 110% do valor inicial. Não foi observado efeito das diferentes temperaturas no desempenho mecânico.

2.5 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS

Uma grande variedade de técnicas de processamento é empregada na obtenção de artefatos poliméricos. O método usado de conformação para um determinado polímero depende de propriedades da viscosidade no estado fundido, da capacidade calorífica, do calor latente de fusão, entre outras [58].

Essas propriedades são determinadas pelas características da resina como índice de fluidez e estrutura do polímero.

2.5.1 Processo de extrusão

GM de polietileno são fabricadas pelo processo de extrusão. A resina e o concentrado de negro de fumo são alimentados no funil da extrusora. Ao longo da rosca da extrusora o polímero é transportado, aquecido, plastificado, homogeneizado e comprimido a fluir através da matriz, que pode ter geometria circular, constituindo o processo de extrusão balão, ou matriz plana, configurando o processo *cast*.

Na extrusão balão, o tubo anular extrudado sofre expansão na forma de uma bolha por meio de um fluxo de ar soprado através do torpedo superior. O resfriamento do filme ocorre por meio de outro jato de ar controlado. O filme polimérico é então fechado por meio de rolos de pressão e tração. O material obtido é bobinado sob tensão constante. Os filmes produzidos por este processo sofrem orientação longitudinal e transversal, um função da razão de sopro utilizada. A largura e a espessura do produto final são controladas através do tamanho da matriz, da velocidade de extrusão e do tamanho da bolha. Para esse tipo de processamento uma característica fundamental da resina é a resistência no seu estado fundido, para subir o balão.

Dessa forma utilizam-se resinas com índice de fluidez baixo, por exemplo de 9 dg.min^{-1} na condição de 190°C e $21,6\text{kg}$ para a extrusão de geomembranas.

Na extrusão plana o polímero fundido é resfriado através do contato com os cilindros de refrigeração. A largura e espessura finais da geomembrana são determinadas pela largura da matriz e controladas através da velocidade de puxamento. Por esse processo é mais usual se obter produtos com maior orientação longitudinal. Durante o processamento a resina deve fluir através da largura da matriz, motivo pelo qual se utilizam resinas com índice de fluidez de por exemplo 17 dg.min^{-1} na condição de 190°C e $21,6\text{kg}$ para a extrusão de geomembranas, maiores que na extrusão balão.

2.5.2 Processo de moldagem por injeção

Este processo consiste basicamente em forçar o polímero fundido através de uma rosca - pistão, para o interior da cavidade de um molde. O fluxo de material polimérico é determinado pelas condições de processamento durante a etapa de plastificação. As propriedades reológicas do material e parâmetros como temperatura do barril, contrapressão e velocidade da rosca são importantes para que se obtenha um material fundido homogêneo. A etapa de preenchimento consiste na injeção de uma quantidade, previamente definida, de material fundido no molde, e é decisiva nas propriedades da peça e influencia de forma significativa na morfologia do moldado. Na etapa de empacotamento mais material é adicionado ao interior da cavidade do molde para compensar o encolhimento volumétrico ocasionado pelo resfriamento do material polimérico. Após o resfriamento a peça é então extraída. As propriedades finais das peças moldadas por compressão dependem das condições de processo. Para esse tipo de processamento o material polimérico deve possuir uma viscosidade adequada para escoar e preencher totalmente o molde. Dessa forma são utilizadas resinas de fluidez maior do que os processos de extrusão balão e extrusão plana.

O que precisa ser levado em consideração é a orientação gerada nas placas em função do uso de resinas de baixa fluidez para esse processo. Mesmo tendo o completo preenchimento do molde, haverá a existência de orientação unidirecional maior do que o processo de extrusão, e que em função do resfriamento rápido provocam a geração de tensão residual nas placas, com influência no desempenho de propriedades mecânicas dos materiais.

2.5.3 Processo de moldagem por compressão

Esse processo consiste no aquecimento dos grãos da resina polimérica, acondicionada entre placas metálicas, com posterior aplicação de pressão para conformação. Em função de praticamente não haver cisalhamento, as cadeias moleculares não tem orientação preferencial.

No presente trabalho utilizou-se essa técnica a fim de comparar o desempenho de propriedade mecânica das resinas PE9, PE17 e mPE32, bem como para entender a influência dos diferentes métodos utilizados na confecção das placas, moldagem por compressão quando comparado com o método de moldagem por injeção.

2.6 PRINCÍPIOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA-MECÂNICA

Nesta seção são apresentados os fundamentos de diferentes técnicas utilizadas no trabalho para a caracterização dos materiais, bem como para o acompanhamento do processo de degradação das geomembranas e das placas injetadas.

2.6.1 Determinação da composição dos materiais

Através de análise térmica uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a uma programação controlada de temperatura e sob uma atmosfera especificada [59].

A adição de negro de fumo nas formulações tem a finalidade de promover a estabilização térmica e proteção contra à degradação provocada pelos raios ultravioletas. A incorporação através de concentrados chamados masterbatches, na forma de grãos, tem por objetivo facilitar o processo de dispersão na matriz polimérica. A Figura 2.16 mostra a estrutura presente no negro de fumo.

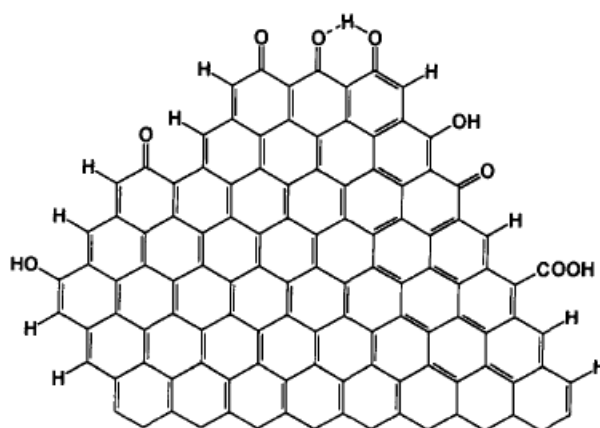


Figura 2.16 Estrutura encontrada no negro de fumo [37]

A termogravimetria é uma técnica de análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura [59]. Ela possibilita conhecer a composição do material em função da temperatura de degradação de cada um dos seus componentes, que são identificados em função da faixa de temperatura de decomposição, a uma dada atmosfera. As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente.

Através da técnica de calorimetria exploratória diferencial podemos medir valores de energia térmica consumidos e liberados por diferentes materiais. Pode-se determinar o calor específico, temperatura de fusão e cristalização, entalpias de transições térmicas, grau de cristalinidade, temperatura de transição vítrea e tempo de indução oxidativo, entre outras [58].

O grau de cristalinidade de um polímero tem influência determinante nas suas propriedades mecânicas. Ele toma por base a área debaixo da curva endotérmica de fusão, e calcula a entalpia de fusão, que é então relacionada com a entalpia de fusão de um polímero totalmente cristalino, para se obter o grau de cristalinidade [60]. A história térmica da amostra tem influência no grau de cristalinidade, e por isso acompanhamos a variação dessa propriedade antes e depois da exposição em vinhaça a alta temperatura.

2.6.2 Quantificação de aditivos

O tempo de indução oxidativo é uma medida relativa da resistência do material à degradação oxidativa. A medição do OIT é uma das formas mais

utilizadas na avaliação da estabilidade do polímero e eficiência dos antioxidantes. Essa técnica fornece o tempo que o polímero leva até atingir a decomposição, quando a atmosfera inerte é trocada para uma atmosfera oxidativa, conforme mostra a Figura 2.17.

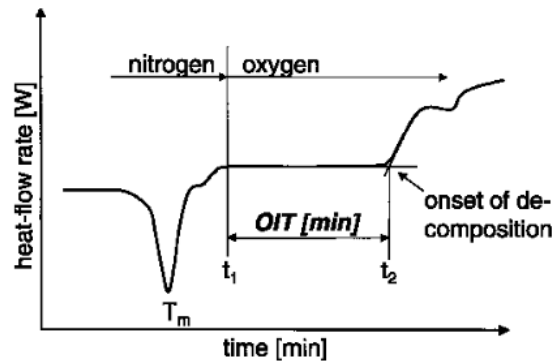


Figura 2.17 Diagrama esquemático da determinação do OIT [61].

O ensaio de OIT é utilizado para monitorar a taxa de esgotamento dos antioxidantes, já que tem fundamental importância na duração do estágio I da vida útil da geomembrana, conforme já discutido. Essa taxa é controlada pela difusão dos antioxidantes [50]. Altos valores iniciais de OIT não tem correlação com a estabilidade ao longo da vida útil. Isso porque alguns antioxidantes tem resposta no OIT medido a 200°C , contudo podem ser pouco efetivos a temperaturas menores, típicas da aplicação do produto, e dessa forma podem não contribuir para a estabilidade a longo prazo [62].

Cada formulação de geomembrana pode utilizar um pacote específico de antioxidantes. Os mais comumente utilizados em geomembranas são o AO primário IrganoxTM 1010 e o AO secundário IrgafosTM 168.

A cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo [59]. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (FM) sobre a fase estacionária (FE), os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais destes componentes. Quando o estado físico da fase

móvel é um líquido tem-se a cromatografia líquida. O princípio de análise dos antioxidantes consiste inicialmente na preparação de amostra com a separação dos antioxidantes da matriz polimérica, feita por extração Soxhlet. A fase sobrenadante é analisada por cromatografia líquida de alta pressão. A separação dos antioxidantes se dá com base na partição entre a FM e a FE. A eluição dos antioxidantes é monitorada através de absorvedor UV. A quantificação é feita através da correlação com curvas de calibração. Através dessa técnica foi determinada a quantidade de antioxidante primário IrganoxTM1010 total, de antioxidante secundário IrgafosTM168 total e oxidado, que estavam presentes nas amostras, ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente.

2.6.3 Caracterização física

O material polimérico se diferencia dos demais materiais por possuir uma cadeia longa, isto é, de alta massa molar, o que influenciará nas suas propriedades físico-químicas de tal modo que o seu conhecimento e controle são de fundamental importância. O cálculo da massa molar deve ser estatístico, e dependendo das considerações feitas na dedução matemática, pode-se obter vários tipos de massas molares. A massa molar numérica média \overline{M}_n leva em conta mais fortemente o número de cadeia. A massa molar ponderal média \overline{M}_w é outra maneira de se calcular a massa molar média, onde a massa das cadeias poliméricas é o mais importante. Quando o interesse é de se avaliar as frações de mais alta massa molar, usa-se a massa molar Z - média, \overline{M}_z [63]. A distribuição ponderal das várias massas molares existentes em uma amostra polimérica é uma distribuição contínua, conhecida como Curva de Distribuição de Massa Molar. Nelas estão contidos todos os valores médios calculados. Uma maneira de saber quão larga ou estreita é a curva de distribuição de massas molares é por meio da polidispersividade, definida pela relação $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. Existem vários métodos experimentais para determinação de massas molares. A técnica de cromatografia de exclusão por tamanho permite determinar todos os tipos de massas molares em um único ensaio. Ela

promove a separação de moléculas com base no seu volume hidrodinâmico, que é o volume ocupado pela cadeia polimérica em solução. A separação é feita através de uma coluna recheada com um gel poroso. Este gel possui uma porosidade com dimensões tais que permite que as cadeias poliméricas entrem neles. Moléculas menores podem penetrar mais facilmente que moléculas que possuem volumes hidrodinâmicos maiores. Portanto, moléculas menores perdem maiores tempos nos poros das colunas de separação, aumentando o tempo de retenção. As moléculas maiores passam mais rapidamente através de colunas de separação. A partir desse princípio, pode-se separar moléculas através de seu volume de retenção, estabelecendo-se a distribuição de massas molares de um polímero [59]. No caso do equipamento utilizado nesse trabalho, na saída da coluna de separação existem três tipos de detectores: espalhamento de luz, viscosímetro e índice de refração. O detector de espalhamento de luz gera uma medida direta da massa molar absoluta. O viscosímetro mede a viscosidade intrínseca molecular e permite a determinação do tamanho das moléculas bem como das ramificações. A concentração de cada espécie é medida com um detector de índice de refração, gerando dados da concentração de cada conjunto de moléculas que deixam a coluna de separação em determinado tempo de eluição. A variação da massa molar de um polímero é uma indicação direta da ocorrência de quebra e/ou recarranjo de ligações na sua cadeia principal [38]. Dessa forma o acompanhamento da massa molar ao longo do processo de envelhecimento busca entender o mecanismo de degradação que o polímero sofre.

A curva de distribuição de massa molar (DMM) de um polímero pode sofrer deslocamento de acordo com o tipo e o nível de degradação, em função da quebra de ligações primárias da cadeia principal e formação de outras, com consequente mudança da estrutura química e mudança na massa molar. De forma geral, se a degradação se dá por cisão de cadeia, a curva de desloca para o lado de menor massa molar. O efeito é o oposto no caso de a degradação acontecer por ramificação [64]. Dependendo do tipo de polímero e até mesmo do catalisador utilizado no processo de polimerização, o polímero pode sofrer muitas reações radicalares. No caso do polietileno, cisão de cadeia

e ramificação ocorrem simultaneamente como reações que competem, levando a reticulação, reduzindo a distribuição de massa molar, contudo sem afetar a massa molar ponderal média (\overline{M}_w) [46]. O deslocamento da DMM pode ser apreciado melhor por meio da CSBDF, que utiliza as curvas obtidas através de SEC para calcular o número médio de cisões de cadeia, N_R , conforme representado pela eq. 3.9. Através de uma macro em arquivo excel são feitos os cálculos de distância de um determinado ponto da curva de DMM_0 e o seu correspondente na curva após exposição em vinhaça [64].

$$N_R = \frac{DMM_0}{DMM_f} - 1 \quad (3.9)$$

Os valores de CSBDF estão correlacionados com o número médio de cisão de cadeiras pela eq. 3.10:

$$CSBDF = \text{Log}(N_R + 1) \quad (3.10)$$

A forma da curva CSBDF é função do tipo de degradação. Ela é linear sem inclinação se a degradação ocorre de forma aleatória, sem relação com a massa molar. A curva é linear com inclinação diferente de zero quando a degradação é linearmente dependente da massa molar. Também pode haver a combinação desses fenômenos, como por exemplo com a ocorrência de degradação aleatória nas cadeias mais curtas e degradação por cisão de cadeia dependente da massa molar para cadeias maiores, também representada na Figura 2.18.

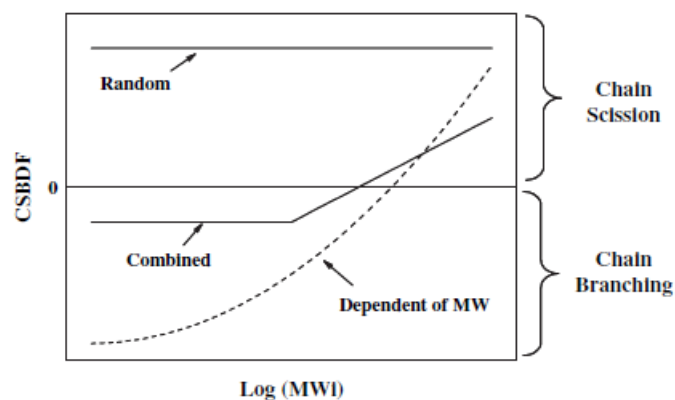


Figura 2.18 Curvas CSBDF para degradação aleatória, dependente da massa molar e combinada [64].

O índice de fluidez é uma medida inversamente proporcional da massa molar do polímero, e dá informação sobre a facilidade com que ele flui no estado fundido. Define-se como a massa de polímero, em gramas, que passa durante 10 minutos através de uma fieira com um diâmetro e comprimento específicos, quando lhe é aplicada uma pressão pré-definida, a uma dada temperatura. Essa técnica foi utilizada para a caracterização dos materiais usados nesse trabalho.

2.6.4 Caracterização da superfície

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho se baseia nas frequências de vibração específicas de diferentes ligações químicas. Através da análise de absorção de ondas do espectro de infravermelho é possível determinar quais ligações estão presentes em determinada amostra, identificando-se o tipo de composto. A reflexão total atenuada (ATR) é um tipo de espectroscopia de reflexão interna, na qual a amostra é colocada em contato com um elemento de reflexão interna, composto por um cristal com alto índice de refração [59]. O feixe incide na superfície do cristal e sofre múltiplas reflexões no interior da interface cristal-amostra. O feixe emergente é então captado pelo receptor de um equipamento de infravermelho. O uso de ATR é baseado no fato de que embora a reflexão ocorra na interface cristal-amostra, a radiação penetra uma curta distância dentro da amostra e registra seu espectro. A intensidade das bandas de ATR é função da concentração das espécies presentes, e pode ser quantificada. No caso desse estudo buscou-se identificar os grupamentos químicos carbonilas presentes na superfície da amostra, na região de $1715\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, a fim de acompanhar o processo de degradação oxidativa do polietileno.

A técnica de microscopia eletrônica de varredura está baseada nos diferentes sinais produzidos pela interação dos elétrons com a amostra. Os elétrons primários, emitidos pela fonte, atingem a amostra e os mesmos elétrons, ou diferentes, escapam para formar a imagem. As interações entre

elétrons e matéria se dão através de espalhamento elástico e espalhamento inelástico. O espalhamento elástico é um processo que pode afetar a trajetória do elétron sem, entretanto, alterar sua energia cinética. Ele ocorre devido a interações eletrostáticas entre o feixe primário e o núcleo de um átomo da amostra. Esse tipo de efeito é responsável pelo fenômeno de retroespalhamento, que gera um tipo de sinal utilizado na microscopia eletrônica de varredura para formação de imagens. O espalhamento inelástico se refere a qualquer processo que cause a perda de energia dos elétrons incidentes, além da mudança da direção de sua trajetória. O processo de perda de energia produz vários efeitos secundários, entre eles a emissão de secundários. Os elétrons secundários são emitidos pela amostra com energias inferiores a 50 eV e são os mais abundantes. Sua detecção permite a construção do tipo de imagem mais comum de microscopia eletrônica de varredura. São formados a partir de elétrons primários que perderam energia durante sua trajetória no interior da amostra, ou por excitação de elétrons da banda de condução ou de valência. A coluna do microscópio eletrônico de varredura consiste em uma fonte de elétrons, lentes eletromagnéticas e bobinas de varredura, operando sob vácuo, além dos detectores. Entre as emissões provocadas pela irradiação da amostra com elétrons estão a de elétrons secundários e elétrons retroespalhados, que são detectados para a obtenção de imagens. Os elétrons secundários tem baixa energia, e dessa forma somente poderão escapar da amostra aqueles que forem gerados próximo à superfície, da ordem de poucos nanômetros. Eles fornecem imagens tipicamente topográficas. O contraste de imagem em MEV está relacionado com o rendimento de elétrons secundários, que é função do ângulo formado entre o feixe de elétrons primários e a superfície da amostra. Os elétrons retroespalhados tem alta energia e mesmo aqueles produzidos de profundidades de 1 μm ou mais são capazes de escapar e serem detectados. Dessa forma, imagens de retroespalhados contém informações sobre as camadas mais profundas da amostra. Além disso, a fração de elétrons retroespalhados depende da composição, dessa forma geram imagens em contraste de composição. Para esse ensaio a montagem da amostra é feita

sobre suportes metálicos, que é recoberta por um filme condutor. O objetivo é evitar o acúmulo de carga negativa, no caso dos polímeros, que são materiais não condutores. A camada de metal deve ser contínua e fina (menor que 20 nm) para não mascarar a topografia da superfície [59].

A técnica de microscopia ótica utiliza a interação entre a luz e o objeto em estudo como base para a formação da imagem e do contraste. A incorporação de dois filtros polarizadores da luz no microscópio ótico transforma-o num microscópio de luz polarizada [59]. Cada onda de luz incidente num material anisotrópico dá origem a duas ondas refratadas. Associada a cada uma dessas ondas, para um material birrefringente, são medidos dois índices de refração, um constante e outro variável. A diferença desses índices de refração é a chamada birrefringência. As amostras poliméricas são geralmente observadas com os polarizadores cruzados. No caso de amostras isotrópicas, como por exemplo polímeros no estado fundido, eles não modificam a direção de vibração da luz e com isso se tornam invisíveis entre polarizadores cruzados.

2.6.5 Caracterização mecânica

Através dos resultados do ensaio de resistência mecânica sob tração são obtidas curvas do tipo tensão em função da deformação [65]. O ensaio é realizado na máquina universal de ensaios através da aplicação de uma solicitação ao material sob condições controladas de deformação a velocidade constante até a ruptura do material. Durante o experimento, a resposta de tensão suportada pelo material e a deformação a ele imposta são registrados [59]. Entre os dados obtidos por esse ensaio estão tensão de escoamento, alongamento no ponto de escoamento, tensão na ruptura e alongamento na ruptura. A norma GM13 especifica os requisitos mínimos de resistência às propriedades de tração, sendo de 15 MPa para tensão de escoamento, 12% para alongamento no ponto de escoamento, 27 MPa para tensão na ruptura e 700% para alongamento na ruptura. Polímeros com comportamento frágil não apresentam ponto de escoamento e, portanto, não se deformam plasticamente. Polímeros com comportamento dúctil apresentam ponto de escoamento nítido

e deformam-se plasticamente. O comportamento deformacional dos polímeros é regido pela sua estrutura molecular [59]. O ensaio de tração foi utilizado na avaliação de mudanças no comportamento mecânico após envelhecimento em vinhaça.

A resistência ao rasgo mede a força necessária para iniciar o rasgo no corpo-de-prova, que tem um ângulo central de 90° que atua como ponto de concentração de tensão [66]. A resistência ao rasgo é o valor correspondente ao máximo de força aplicada. A GM13 especifica os requisitos mínimos de resistência ao rasgo, estabelecendo o valor de 125 N para geomembranas de 1 mm de espessura e 249 N para espessura de 2 mm. O acompanhamento desse parâmetro ao longo do envelhecimento tem por objetivo avaliar se há alterações, correlacionando com a estrutura semi-cristalina do polietileno.

A técnica de resistência a perfuração [67] tem grande utilidade em ensaios de qualidade de geomembranas, assim como no comparativo dessa propriedade ao longo do envelhecimento. Em função de utilizar amostras pequenas, os resultados desse ensaio não são utilizados na previsão da capacidade do material resistir a tensões de instalação e às condições de serviço [41]. A norma GM13 especifica os requisitos mínimos de resistência à perfuração, estabelecendo o valor de 320 N para geomembranas de 1 mm de espessura e 640 N para espessura de 2 mm. O acompanhamento desse parâmetro tem por objetivo avaliar possíveis mudanças de comportamento ao longo do envelhecimento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais que foram selecionados para o estudo, bem como o detalhamento das condições utilizadas nas técnicas de análise de cada uma das propriedades investigadas.

3.1 MATERIAIS

Para o entendimento das modificações termo-físico-mecânicas decorrentes do processo de envelhecimento acelerado em vinhaça quente foram utilizadas duas geomembranas lisas comerciais de polietileno, fabricadas por empresas diferentes do segmento de transformação de plástico, ambas produtoras aqui no Brasil, e que por motivos de imparcialidade de mercado não serão divulgadas. Os efeitos do processo de envelhecimento nas geomembranas são a referência para o comparativo com as placas moldadas por injeção em laboratório, para avaliar o desempenho das resinas de polietileno. A Tabela VI mostra as geomembranas comerciais utilizadas no experimento, com suas respectivas espessuras, massas específicas e de teor de negro de fumo .

Tabela VI Geomembranas de PEAD lisas comerciais utilizadas no experimento*

Identificação do material	Espessura nominal (mm)	Massa específica (g/cm³)	Teor de negro de fumo (%)
GM1	1,00	> 0,940	2,0 – 3,0
GM2	2,00	> 0,940	2,0 – 3,0

*Informados pelos fabricantes

Além das geomembranas, foram utilizados três graus comerciais de polietileno de média densidade, fabricados por The Dow Chemical Company e um grau comercial de concentrado de negro de fumo fabricado por Ampacet Corporation. Estes estão descritos na Tabela VII, com seus respectivos índices de fluidez e massas específicas nominais como informados pelos fabricantes.

As resinas PE9 e PE17 são monomodais e foram fabricadas através do processo de polimerização Fase Gasosa Unipol™ I com o uso de catalisador base cromo e hexeno-1 como comonômero. A resina bimodal mPE32 foi polimerizada em Solução com o uso de catalisador metalocênico e octeno-1 como comonômero.

Tabela VII Graus comerciais e polietileno de média densidade e concentrado de negro de fumo utilizados no experimento*

Identificação do Material	MFR/21,6 kg (g/10min)**	Massa Especifica (g/cm ³)	Polimerização/ Catalisador	Comonômero
PE9	9	0,939	Fase Gasosa / Cromo	Hexeno-1
PE17	17	0,939	Fase Gasosa / Cromo	Hexeno-1
mPE32	32	0,940	Solução / Metaloceno	Octeno-1
Concentrado de negro de fumo, 40%	25	1,160	N/A	N/A

*Informados pelos fabricantes; ** Na condição de 190°C, de acordo com ASTM D1238

Os três graus comerciais de PEAD apresentados na Tabela VII foram compostados com o concentrado de negro de fumo e utilizados para a injeção de placas.

As resinas PE9 e PE17 são atualmente utilizadas para fabricação de geomembranas, feita através do processo de extrusão. Nesse trabalho avaliamos também a resina mPE32 como alternativa para uso em geomembranas. A avaliação é feita de forma comparativa, a fim de avaliar o desempenho desse material. Todas as resinas contêm antioxidantes.

3.2 METODOLOGIA

Nesta seção são apresentadas as técnicas usadas para o presente estudo, divididas em preparação de placas para exposição na vinhaça, processo de envelhecimento e caracterização de geomembranas e de

matérias-primas poliméricas, com preparação dos corpos-de-prova e caracterização termo-física-mecânica de geomembranas e placas ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente.

3.2.1 Preparação de placas para exposição em vinhaça quente

As geomembranas comerciais foram disponibilizadas nas espessuras de 1 mm e 2 mm em bobinas com largura igual ou superior a 5 m. Para a fixação das geomembranas no aparato para exposição em vinhaça quente as mesmas foram cortadas em placas de dimensões de 14 cm x 8 cm, com a utilização de uma serra elétrica de fita marca Ronemak.

Os três graus comerciais de polietileno de média densidade PE9, PE17 e mPE32 foram compostados com 6% de concentrado de negro de fumo em extrusora de rosca dupla co-rotacional interpenetrante, modelo ZSK 30 da Werner Pfleiderer com rosca de 30 mm de diâmetro e L/D de 34, obtendo-se os respectivos compostos pretos PE9-PT, PE17-PT e mPE32-PT. A Figura 3.1 apresenta os elementos da rosca utilizada no experimento. A geometria de rosca foi escolhida com o objetivo de promover a dispersão do concentrado preto nas resinas de polietileno, contudo sem causar cisalhamento excessivo e modificação da distribuição de peso molecular das resinas naturais. O perfil de temperatura utilizado para a compostagem foi de 185 a 200°C, temperatura de massa fundida de 200 a 205°C, rotação de 100 rpm, correspondendo a uma produtividade de aproximadamente 5 kg.h⁻¹. Observou-se maior torque durante o processamento da resina PE9-PT, em função do menor índice de fluidez, e por isso maior viscosidade no estado fundido. Tomou-se cuidado para não ultrapassar 85% do torque máximo da extrusora, a fim de não comprometer o equipamento nem provocar o desarmamento da máquina, por motivos de segurança operacional.

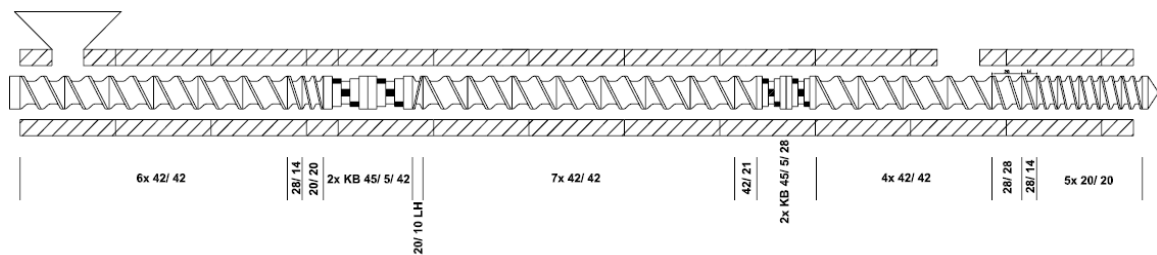


Figura 3.1 Perfil da rosca usado na confecção dos compostos negros. Além dos selo dofundido existe um conjunto de dois elementos de malaxagem de 45°, nomeada 2KB45.

Os três compostos pretos PE9-PT, PE17-PT e mPE32-PT, além da resina natural mPE32 sem a incorporação de concentrado de negro de fumo, identificada como mPE32-NT foram moldados pelo processo de injeção, em uma injetora da marca Arburg modelo Allrounder 370V, 800 – 315, para a obtenção de placas de dimensões de 14 cm x 8 cm e 1 mm de espessura. O volume de material injetado foi de 33 cm³, pressão de injeção de 1.900 bar, velocidade de injeção de 35 cm³/s, pressão de empacotamento de 1.450 bar, contra-pressão de 60 bar. O perfil de temperatura utilizado para a injeção das placas foi de 250 a 285°C. O tempo de resfriamento da placa no molde foi de 20 segundos, utilizando-se temperatura do molde de 50°C. Posteriormente essas placas foram fixadas no aparato para exposição em vinhaça quente, juntamente com as placas de geomembranas.

No presente trabalho optou-se por utilizar o processo de moldagem por injeção para a confecção das placas para exposição em vinhaça quente, ao invés de recorrer à fabricação de geomembranas pelo processo de extrusão, que tem associada a dificuldade de reproduzir os parâmetros de processo real em extrusora piloto. Dessa forma o processo de moldagem por injeção foi proposto como metodologia alternativa para avaliar as propriedades das diferentes resinas de polietileno. O uso dessa metodologia também foi devido ao grande número de placas que precisaram ser feitas, a fim de avaliar as propriedades ao longo do processo de envelhecimento.

As placas de duas amostras de geomembrana, três compostos pretos e uma resina natural foram fixadas no aparato para exposição em vinhaça

quente, que foram acondicionadas em uma caixa metálica perfurada, conforme mostra a Figura 3.2.

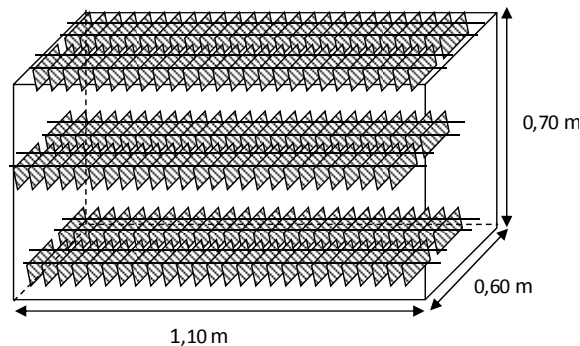


Figura 3.2 Caixa metálica perfurada para suporte das placas.

Placas moldadas por compressão foram feitas com os três compostos pretos PE9-PT, PE17-PT e mPE32-PT, bem como com a resina natural mPE32-NT sem a incorporação de concentrado de negro de fumo, para comparação do desempenho de propriedade mecânica. Essas amostras não foram submetidas ao processo de envelhecimento. Utilizou-se uma prensa da marca Carver para a obtenção de placas de dimensões de 20 cm x 15 cm e 1 mm de espessura. O resfriamento de 190 até 50°C foi feito de forma controlada à taxa de 15°C/min.

3.2.2 Processo de envelhecimento em vinhaça quente e fresca

O processo de envelhecimento em vinhaça quente e fresca foi conduzido na condição de campo, para garantir a representatividade ao longo do experimento. A alta carga de matéria orgânica é responsável pela baixa estabilidade da vinhaça. No caso de realização do experimento no laboratório, haveria a necessidade de troca da vinhaça semanalmente, a fim de garantir a integridade e com isso força do efluente no contato com as amostras. Além disso, seriam necessárias grandes quantidades de efluente. A exposição em vinhaça à alta temperatura foi escolhida para acelerar o processo de envelhecimento. Atualmente não é comum o uso de geomembranas em temperaturas elevadas.

Após visitas a algumas plantas de açúcar e álcool, foi escolhida uma usina no interior do estado de São Paulo para a realização da imersão das amostras na vinhaça. Entre os critérios utilizados para a seleção do local estão a existência de tanque com vinhaça a alta temperatura com fácil acesso; suporte do pessoal da usina na colocação das amostras e retiradas parciais e proximidade do laboratório, a fim de facilitar a remoção periódica de conjunto de amostras.

A usina escolhida processa em média 3.5000.000 toneladas métricas de cana-de-açúcar, sendo considerada uma das 25 maiores unidades produtoras de etanol no Brasil. Na safra 2012/2013 a unidade produziu 116.700.000 litros de etanol, o que corresponde a geração média de vinhaça de 6.250.000 litros de vinhaça por dia, ou 350 litros por minuto.

No dia 3 de outubro de 2012 a caixa com amostras, esquematizada na Figura 3.2 foi levado até à usina para imersão no tanque de vinhaça quente e fresca, para início do processo de envelhecimento. A Figura 3.3 (a) mostra o processo de imersão da caixa no tanque de vinhaça. No momento da imersão da caixa a temperatura registrada no tanque de vinhaça foi de 75°C, conforme observado na Figura 3.3 (b). Após o processo de imersão da caixa, a mesma permaneceu no tanque de vinhaça no campo, para envelhecimento até 253 dias, conforme mostra a Figura 3.3 (c).



Figura 3.3 (a) Processo de imersão da caixa com amostras no tanque de vinhaça, (b) temperatura de 75°C no momento do início do processo de envelhecimento e (c) exposição no tanque de vinhaça no campo.

No dia 29 de outubro de 2012, após 26 dias de exposição das amostras em vinhaça quente e fresca, foram retiradas 30 placas de cada material (GM1,

GM2, PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT) e levadas ao laboratório para avaliação das propriedades termo-físico-mecânicas. A segunda retirada de material se deu no dia 28 de novembro de 2012, representando a condição de 56 dias de exposição no campo. A retirada do terceiro conjunto de amostras foi feita no dia 19 de Dezembro, após 77 dias de contato com a vinhaça. O final do ano estava se aproximando, e com isso o final da safra. Isso representa a parada da usina por aproximadamente 4 meses, período sem geração de vinhaça a continuidade do envelhecimento. Dessa forma, e conforme previsto no início do experimento, a caixa com amostras foi levada de volta para o laboratório, onde permaneceu durante toda a entressafra. No dia 25 de abril de 2013 as amostras foram recolocadas no tanque de vinhaça, para continuidade do processo de envelhecimento. No dia 10 de julho de 2013, após 153 dias de imersão em vinhaça foi feita a retirada do quarto conjunto de amostras. A última retirada de amostras foi feita no dia 11 de outubro de 2013, após 245 dias de exposição na vinhaça.

Após os tempos de 26, 56, 77, 153 e 245 dias de exposição na vinhaça quente e fresca no campo, que correspondem a 0,9; 1,9; 2,6; 5,1 e 8,2 meses, respectivamente, as amostras retiradas foram acondicionadas em uma caixa plástica, cobertas com vinhaça do tanque do campo, e transportadas até o laboratório. Esse procedimento foi utilizado para as amostras resfriarem gradativamente com o efluente, até a temperatura ambiente [56]. As amostras foram posteriormente lavadas em água corrente e levemente secas com papel.

3.2.3 Procedimentos de caracterização físico-química-mecânica

As técnicas descritas nesta sub-seção foram utilizadas para caracterização dos materiais utilizados no experimento. Para as geomembranas comerciais foram utilizadas somente algumas técnicas, visto que tratavam-se de placas já transformadas no produto final, sem a disponibilidade da matéria-prima sob a forma de pellets. Uma caracterização mais extensiva foi realizada nas matérias-primas poliméricas utilizadas como base para as placas injetadas, a fim de estudar a influência da estrutura de

cada grau de polietileno no desempenho ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente.

3.2.3.1 Determinação da composição

Para as medições de TG nos compostos de polietileno em grãos, a preparação das amostras foi feita através da pesagem de cerca de 60 mg de pedaços de grãos, que foram colocadas no cadinho e introduzidas no forno do equipamento. As amostras foram mantidas sob atmosfera de N₂ no início do ensaio, com fluxo de 50 mL/min. Utilizou-se rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 40°C, quando então a amostra foi mantida nessa temperatura durante 2 min. Continuou-se o aquecimento à taxa de 10°C/min até a temperatura de 800°C, quando então a amostra foi mantida nessa temperatura durante 2 min. Alternou-se para a atmosfera de O₂ com posterior aquecimento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 950°C e isoterma por 2 minutos. O equipamento utilizado foi um TGA Q-50 do fabricante TA Instruments.

Para as medições de DSC para a determinação da estrutura do polímero, a preparação das amostras utilizando resinas de polietileno em grãos foi feita através de prensagem a 175°C de cerca de 2 g de cada material a fim de se produzir um filme, do qual foram cortados corpos-de-prova com massa de 5 a 10 mg e colocados em uma panela padrão de alumínio. As amostras foram mantidas sob atmosfera de N₂ durante todo o ensaio, com fluxo de 50 mL/min. Utilizou-se rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 180°C, quando então a amostra foi mantida nessa temperatura durante 3 min. Utilizando-se uma rampa de resfriamento de -10°C/min a temperatura da amostra foi resfriada até -40°C, mantida nessa temperatura durante 3 min e novamente aquecida na taxa de 10°C/min até a temperatura de 150°C. Esse procedimento foi realizado com o objetivo de apagar a história térmica das amostras de grãos de resina e composto, e dessa forma utilizou-se a segunda curva de fusão para obtenção das propriedades térmicas. Para as geomembranas e nas placas injetadas a preparação de amostra foi feita

através do corte de lascas de material da superfície somente, a fim de se avaliar o efeito do envelhecimento nas camadas externas, que foram colocadas em uma panela padrão de alumínio. As amostras foram mantidas sob atmosfera de N₂ durante todo o ensaio, com fluxo de 50 mL/min. Utilizou-se rampa de aquecimento de 10°C/min da temperatura ambiente até a temperatura de 180°C. Como o objetivo foi avaliar a influência da exposição em vinhaça quente, utilizou-se dados da primeira curva de fusão do material. As análises de DSC foram realizadas no calorímetro por fluxo de calor DSC Q-1000, da TA Instruments, no laboratório da Dow Brasil, localizado em Jundiaí, São Paulo.

A entalpia de fusão foi calculada a partir da integração da área sob a primeira curva de DSC de aquecimento da amostra, conforme previsto pela ASTM D3418, partindo de 25°C como limite inferior da linha de base até a temperatura de final do pico de fusão. Para a estimativa da cristalinidade, descontou-se o teor de negro de fumo, assim como o resíduo a 950°C, quantificados por TG. Esse valor foi correlacionado com a entalpia de fusão, e posteriormente utilizado para a estimativa do grau de cristalinidade, através da divisão por 293 J/g [63].

3.2.3.2 Determinação de aditivos

Para as medições de DSC para avaliar o tempo de indução oxidativo, três amostras de 10 a 15 mg cada foram cortadas a partir de lascas da superfície das geomembranas e das placas injetadas. Observou-se para tirar amostras preferencialmente da superfície, e não do interior das placas, a fim de avaliar o efeito superficial do processo de exposição em vinhaça. As amostras foram colocadas em panelas de alumínio de 40µL, sem tampa. Uma panela de alumínio vazia foi utilizada como referência. A amostra foi aquecida na taxa de 20°C/min em atmosfera inerte de N₂ até a temperatura de 200°C, quando trocou-se para atmosfera oxidativa com oxigênio sintético. A amostra foi mantida nessa isotérmica até a ocorrência da degradação oxidativa, identificado na curva. As análises de OIT foram realizadas no calorímetro por

fluxo de calor Mettler Toledo modelo DSC 12E, de acordo com a ASTM D3895, no laboratório da Dow Argentina, localizado em Bahía Blanca, Argentina.

Para as medidas de cromatografia líquida de alto desempenho, a preparação da amostra consiste na extração dos antioxidantes do polietileno usando-se o método Soxhlet com auxílio de clorofórmio sob refluxo por um período de 12 horas. O extrato contendo os antioxidantes é evaporado à secura e redissolvido em Diclorometano/Metanol (5/15 ml). Cerca de 2 mL do extrato é purificado com filtro seringa específico e quantificado via cromatografia líquida com uso de detetor de UV e padrões com concentrações conhecidas. Os equipamentos utilizados nesse ensaio foram o cromatógrafo Líquido Mod Agilent 1200 Series composto por degaseificador Mod G1322A, bomba quaternária Mod G1311A, forno de colunas Mod G1316A, injetor automático Mod G1329A e Detetor VWD Mod G1314B. A coluna cromatográfica foi a Zorbax Eclipse XDB-C18, 4.6 x 250 mm, 5µm Part Number 993967-902, Agilent Technologies. O cálculo da concentração final de antioxidantes é feito através da correlação com as concentrações obtidas pela curva de calibração, massas pesadas e volumes usados na análise. Esse ensaio foi realizado no laboratório da Dow em Jundiaí, SP.

3.2.3.3 Caracterização física

A preparação das amostras para o ensaio de cromatografia de exclusão por tamanho para os materiais que continham negro de fumo envolveu uma etapa prévia de filtração à quente através de uma camada de perlita para remoção do pigmento. As análises de cromatografia de exclusão por tamanho foram realizadas utilizando-se um equipamento Waters operando a 140°C, equipado com um detector Precision de espalhamento de luz modelo 2040 e um viscosímetro modelo 150R da marca Viscotek. A concentração foi medida utilizando-se um detector de infravermelho (IR4) fabricado por PolymerChar. Utilizou-se 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) e uma coluna fabricada pela Polymer Laboratories de 30 cm /20 micrômetros. A coleta de dados foi feita utilizando-se software próprio do equipamento PolymerChar. Foram analisadas amostras

das 2 geomembranas comerciais e das placas injetadas ao longo do processo de envelhecimento. As amostras foram preparadas utilizando-se uma concentração de 0,1 g de polímero em 50 mL de solvente. Ao solvente utilizado foram adicionados 250 ppm de hidroxitolueno butilado (BHT) para prevenir degradação de solvente e amostra polimérica. O volume de injeção utilizado foi de 200 μL e a vazão utilizada foi de 1,0 mL/min. Os ensaios de SEC foram realizados no laboratório da The Dow Chemical Company, localizado em Freeport, Estados Unidos.

Os valores da função distribuição de cisão de cadeia e ramificação (CSBDF) foram calculados em excel com o uso de macro, a partir das curvas de SEC. O cálculo levou em consideração a curva DMM das GM e resinas de PE sem exposição na vinhaça.

3.2.3.4 Caracterização da superfície

As análises de espectroscopia de absorção no infravermelho foram realizadas em um equipamento Perkin Elmer FT-IR modelo 1000 com acessório ATR com cristal de ZnSe, ângulo de incidência de 45° , entre 4000 e 620 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . As amostras foram cortadas com o auxílio de um micrótomo, limpas em ultrassom e depois analisadas no modo ATR. A região de absorbância de maior importância foi de $1715\text{-}1740\text{ cm}^{-1}$, com o objetivo de avaliar os grupos carbonilas presentes. As medições foram feitas no laboratório da Dow dos EUA.

Para a preparação das amostras para análise da superfície por MEV foram escolhidas regiões que ainda estavam recobertas com resíduos de vinhaça. Cortaram-se amostras, que foram lavadas em água deionizada e posteriormente submetidas ao contato com etanol em ultrassom, a fim de fazer a limpeza da superfície sem gerar danos. As amostras foram lavadas novamente em água deionizada e a superfície foi seca com jato de ar. As amostras foram coladas em suportes utilizando fita dupla-face e as superfícies limpas e secas foram revestidas com Irídio durante 20 segundos, utilizando um revestidor de plasma Emitech KX575. As micrografias de elétrons secundários

foram obtidas através do microscópio eletrônico de varredura FEI Nova 600 Schottky, operado a 3kV, e distância de cerca de 4 a 6 mm. Os ensaios foram realizados no laboratório da Dow dos EUA.

Para a análise de microscopia ótica foram preparadas amostras das seções das geomembranas e das placas injetadas, de aproximadamente 5 µm de espessura, a -50°C utilizando um micrótomo Leica UCT com lâmina de diamante e equipado com câmara criogênica. As seções de amostras foram colocadas em lâminas de microscópio para a realização da análise. As análises utilizaram polarizadores cruzados e foram realizadas em um microscópio Carl Zeiss Axiomager Z1m. As imagens foram obtidas com o auxílio de uma câmera digital de alta resolução. Os ensaios foram realizados no laboratório da Dow dos EUA.

3.2.3.5 Caracterização mecânica

Para a realização do ensaio de tração nas geomembranas foram estampados 10 corpos-de-prova na direção máquina e 10 corpos-de-prova na direção transversal. Para as placas injetadas utilizou-se 10 corpos-de-prova na direção do fluxo de injeção, em função das dimensões das placas. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D6693, usando corpos-de-prova do tipo IV, com velocidade de ensaio de 50 mm/min, utilizando um equipamento da marca EMIC modelo DL 3000, software Mtest, célula de carga 2 kN e garras pneumáticas para a fixação das amostras, no laboratório de Geossintéticos da Escola de Engenharia da USP São Carlos.

O ensaio de rasgo para as geomembranas utilizou 10 corpos-de-prova na direção máquina e 10 corpos-de-prova na direção transversal. Para as placas injetadas utilizou-se 10 corpos-de-prova na direção do fluxo de injeção, em função das dimensões das placas. A força máxima durante o ensaio foi reportada como resistência ao rasgo. O alongamento na força máxima de também foi avaliado, a fim de entender as possíveis alterações de estrutura das amostras ao longo do envelhecimento. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1004, com velocidade de 51 mm/min, utilizando um

equipamento da marca EMIC modelo DL 3000, software Mtest, célula de carga 2 kN e garras pneumáticas para a fixação das amostras, no laboratório de Geossintéticos da Escola de Engenharia da USP São Carlos.

Para o ensaio de perfuração utilizou-se diretamente as geomembranas nas dimensões de 14 x 8 cm para os 10 corpos-de-prova. A força máxima durante o ensaio foi reportada como resistência à perfuração. O alongamento na força máxima também foi avaliado, a fim de entender as possíveis alterações de estrutura das amostras ao longo do envelhecimento. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D4833, com velocidade de 300 mm/min, utilizando um equipamento da marca EMIC modelo DL 3000, software Mtest, célula de carga 2 kN e garras pneumáticas para a fixação das amostras, no laboratório de Geossintéticos da Escola de Engenharia da USP São Carlos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos durante o desenvolvimento desse trabalho mostram inicialmente o comportamento de geomembranas ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente e fresca. Com o entendimento dessa fase, e da influência da vinhaça nas geomembranas comerciais, passa-se a analisar o comportamento de placas injetadas com três diferentes graus de polietileno, quando submetido ao mesmo processo de envelhecimento. São mostrados os resultados de degradação ao longo do tempo nas propriedades térmicas, físicas e mecânicas e morfológicas.

4.1 ENVELHECIMENTO DE GEOMEMBRANAS EM VINHAÇA QUENTE E FRESCA

Nessa seção são mostrados os resultados de caracterização das geomembranas de 1 mm e de 2 mm de espessura antes do contato com a vinhaça e ao longo do processo de envelhecimento.

4.1.1 Composição e grau de cristalinidade

O ensaio de TG forneceu dados de composição de polímero presente nas geomembranas, bem como teor de negro de fumo, conforme observado na Figura 4.1:

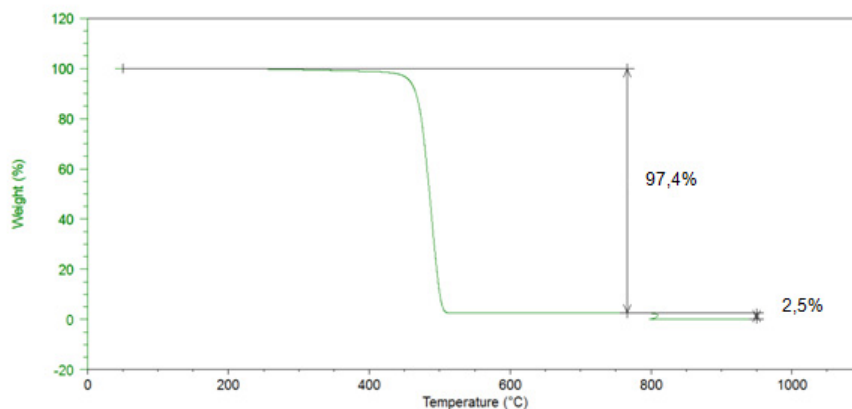


Figura 4.1 Curva de TG para a amostra de GM1 sem exposição à vinhaça.

Na Tabela VIII é apresentado o comparativo da composição da GM1 e GM2.

Tabela VIII Composição das geomembranas determinadas por TG.

Material	% resina	% negro de fumo	% resíduo
GM1	97,4	2,5	0,1
GM2	97,1	2,2	0,5

A perda de massa correspondente à decomposição da resina de polietileno se deu no intervalo de 400 a 500°C, sob atmosfera inerte. A decomposição do negro de fumo ocorreu em temperaturas próximas de 800°C, sob atmosfera oxidativa, e a porcentagem de resíduo foi o que não se decompôs na temperatura de até 950°C. O teor de negro de fumo das geomembranas está de acordo com o requisito da norma GRI GM 13, que é de 2,0 a 3,0%.

Através do ensaio de DSC obteve-se os dados apresentados na Tabela IX, referente às duas geomembranas utilizadas nesse experimento.

Tabela IX Características de cada geomembrana, sem exposição à vinhaça: temperatura de fusão (T_f), energia de fusão (ΔH_f) e grau de cristalinidade estimado (X_c).

Material	T_f (°C)	ΔH_f (J/g)	X_c (%)
GM1	126,3	181,2	64
GM2	126,3	184,9	65

Observa-se temperaturas de pico de fusão de 126°C para as duas geomembranas. Isso indica que a composição provável dessas geomembranas é resina de polietileno de média densidade, que tem tipicamente valores de pico de fusão entre 125 a 128°C [68]. Essa constatação está alinhada com as práticas de mercado para a fabricação de geomembranas, que usam MDPE.

O grau de cristalinidade para as geomembranas de 1 mm e 2 mm de espessura foi estimado em 64% e 65% respectivamente, para as amostras

sem exposição à vinhaça. Após 26 dias de contato com o efluente, esses valores foram de 64% e 66%. Verifica-se que a cristalinidade das geomembranas após o contato na vinhaça quente e fresca durante 26 dias não sofreu alteração. Observou-se que após o contato com o efluente as curvas de DSC apresentaram uma transição térmica adicional, na temperatura de aproximadamente 92°C, conforme apresentado na Figura 4.2. Esse comportamento é devido à recristalização em função do tratamento térmico sofrido pelas geomembranas em contato com a vinhaça, que indica que a máxima temperatura atingida no tanque de vinhaça durante os primeiros 26 dias de exposição na usina de etanol foi de 92°C.

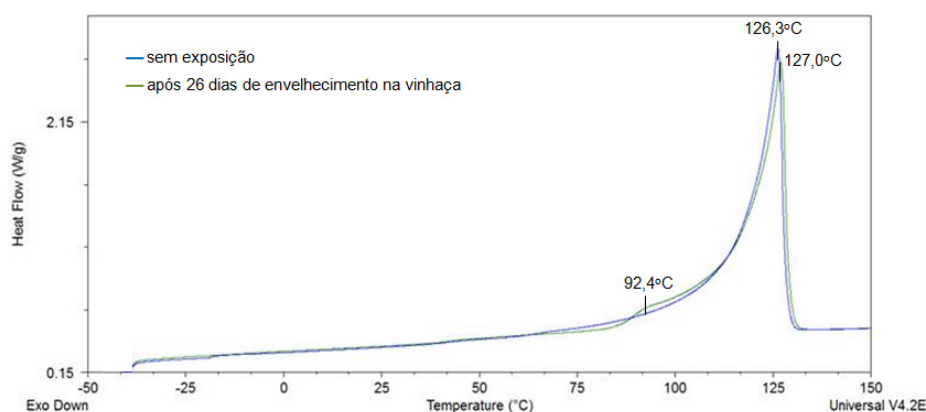


Figura 4.2 Curvas de DSC para as amostras sem exposição e após 26 dias de envelhecimento em vinhaça para GM1.

O grau de cristalinidade encontrado nesse estudo mostraram-se maiores do que os encontrados por Rowe et al. [47], de 48, 50 e 57% para as geomembranas de 1,5; 2,0 e 2,5 mm, respectivamente. A diferença dos resultados pode estar relacionada com a massa utilizada para o cálculo da cristalinidade. No presente trabalho descontou-se a massa correspondente ao negro de fumo e aos resíduos, medidos no ensaio de TG, o que resulta em maiores valores de cristalinidade, e correspondentes ao PEMD. Além disso, essa diferença de valores também pode ser atribuída à taxa de resfriamento da geomembrana durante o processo de fabricação, visto que quanto mais lento for o resfriamento, maior tempo as cadeias poliméricas terão para se rearranjar e dessa forma maior é o grau de cristalinidade final do polímero. Valores distintos são obtidos em função do uso da primeira ou da segunda curva de

fusão do material, para o cálculo da cristalinidade. Em função de todas essas variáveis, consideramos que é de maior importância o acompanhamento da evolução do grau de cristalinidade ao longo do envelhecimento do que o comparativo com o valor absoluto.

4.1.2 Decaimento do OIT ao longo do envelhecimento

A Figura 4.3 mostra o decaimento do OIT. Cada ponto do gráfico representa a média de três medições, e as barras verticais representam o desvio padrão, para os tempos de 0, 26, 77, 153 e 245 dias. Um mês foi considerado como 30 dias, dessa forma os tempos de envelhecimento correspondem a 0; 0,9; 1,9; 2,6; 5,1 e 8,2 meses. O tempo zero representa o resultado de OIT para amostras que não foram colocadas em contato com o efluente. Pode-se observar que no início do experimento a coleta de amostras foi feita em intervalos de aproximadamente um mês (0,9; 1,9 e 2,6). Em função de os resultados não mostrarem um decaimento de OIT muito considerável, o intervalo de coleta de amostras foi sendo gradativamente aumentado.

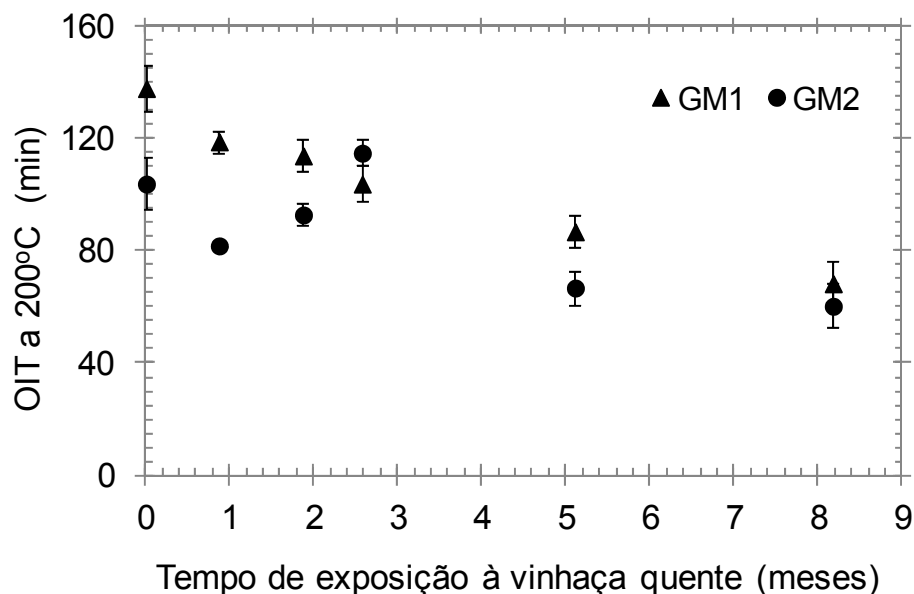


Figura 4.3 Decaimento do OIT ao longo dos 245 dias de exposição à vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.

Pode-se observar que OIT para a geomembrana de 1 mm sem exposição à vinhaça está bem acima dos 100 minutos, que é o requisito da norma GM13. Para a geomembrana de 2 mm o valor médio é próximo a 100 minutos.

Para a GM de 1 mm observa-se queda dos valores de OIT ao longo do tempo, conforme esperado. Para a geomembrana de 2 mm nota-se um aumento de OIT após 1,9 e 2,6 meses de exposição, com posterior queda nos valores para os tempos de 5,1 e 8,2 meses. Esse comportamento pode estar relacionado com a preparação das amostras para o ensaio de OIT. Em função da maior espessura da geomembrana de 2 mm, há maior chance de pegar material do centro durante a retirada de lascas das geomembranas para a preparação da massa para o ensaio, e não somente da superfície. E como o material do interior da placa não sofreu contato direto com o efluente, espera-se menor oxidação dos antioxidantes e com isso um resultado maior de OIT.

A literatura [32,69] reporta que o esgotamento dos antioxidantes de uma geomembrana de PEAD segue um modelo de primeira ordem. Para um dado tempo de envelhecimento t , a função do OIT pode ser representada pela equação 4.1:

$$OIT(t) = OIT_0 e^{-st} \quad (4.1)$$

em que o OIT_0 é o OIT inicial, em minutos; s é a taxa de esgotamento do OIT, em mês^{-1} e t é o tempo de envelhecimento, em meses.

Após 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente o OIT para a GM1 foi de 69 min e para a GM2 foi de 61. Esses resultados, quando expressados em porcentagem do valor inicial, são de 50% e 59%, respectivamente.

Através da linearização da equação (4.1), obteve-se a equação (4.2):

$$\ln [OIT(t)] = -st + \ln [OIT_0] \quad (4.2)$$

A Figura 4.4 mostra graficamente os dados linearizados, assim como a linha de tendência extrapolada para tempos maiores.

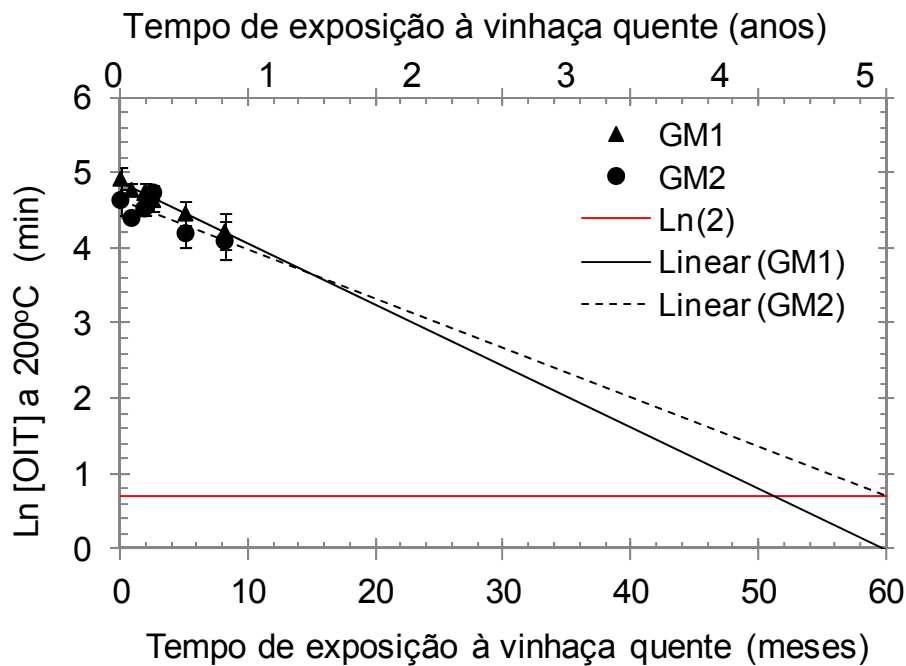


Figura 4.4 Decaimento do OIT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para GM1 e GM2 e extrapolação linear até esgotamento do OIT.

Para a estimativa da duração do estágio I da vida útil da geomembrana, considerou-se o valor de 2 minutos de OIT como sendo o mínimo valor possível de ser medido, resultando na extrapolação até encontrar o valor de $\text{Ln}[2] = 0,7$ no gráfico da Figura 4.4. Essa escolha foi feita com base na incerteza das medidas de OIT, principalmente na determinação da inclinação da curva de degradação em termogramas não ideais e no traçado da linha de base para valores muito pequenos de OIT. De acordo com o reportado por Schmid e Affolter [70], a incerteza nas medidas de OIT pode variar de $\pm 2\%$ para os valores acima de 100 min, ao passo que essa variação é da ordem de $\pm 10\%$ para OIT abaixo de 10 min, ou seja, que a variação é maior para os menores tempos de OIT. De acordo com os fabricantes de equipamento DSC, deve-se ter um tempo de no mínimo dois minutos em atmosfera oxidativa antes da transição de degradação na curva do OIT.

Para a GM de 1 mm obteve-se regressão linear de $\text{Ln}[\text{OIT}(t)] = -0,0817 t + 4,8828$ com coeficiente de determinação $R^2=0,987$. Através desses dados, a estimativa de duração do estágio I da vida útil da GM1 é de

51,2 meses ou 4,3 anos. Para a GM de maior espessura a regressão linear dos dados forneceu equação $Ln[OIT(t)] = -0,0655 t + 4,6419$ com coeficiente de correlação $R^2=0,630$. Aqui observa-se que menor correlação dos dados ao comportamento linear, comportamento que pode estar relacionado com a preparação da amostra para o ensaio de OIT, previamente discutido. A estimativa de duração do estágio I para a GM2 é de 60,2 meses ou 5 anos.

É importante lembrar que as geomembranas de 1 mm e de 2 mm foram fabricadas por empresas diferentes, bem como utilizaram distintas resinas de PEMD, cada qual com uma aditivação específica.

Rowe et al. [47] observaram a mesma tendência de que GM de maior espessura tem maior tempo para esgotamento dos antioxidantes. O aumento de espessura de GM de 1,5 para 2,5 mm quando submetido ao contato com chorume sintético na temperatura de 60°C resultou em um aumento de 1,2 anos na duração do estágio I das geomembranas. Esse comportamento foi principalmente atribuído ao maior caminho de difusão dos antioxidantes até a superfície da geomembrana.

É importante ressaltar que a estimativa de duração do primeiro estágio da vida útil da geomembrana tem por base a avaliação do esgotamento dos antioxidantes com base nas medições de OIT, em exposição à vinhaça fresca e quente em usina de etanol. Ela não considera efeitos de exposição à radiação ultravioleta nem os possíveis danos durante a instalação e manutenção da geomembrana.

Comparando os resultados da Tabela V com a taxa de decaimento do OIT para a GM2 do presente estudo, que foi de $0,0655 \text{ mês}^{-1}$, pode-se constatar que a exposição à vinhaça quente e fresca na condição de campo apresentou maiores taxas de decaimento de OIT do que a exposição ao fluxo de ar forçado em estufa a 70°C, mas inferior à taxa de decaimento de OIT da GM em contato com a água, a 70°C. Para comparação desses resultados, o cenário ideal seria a realização das medidas de OIT no mesmo equipamento, já que essas medições apresentam forte dependências das condições utilizadas e do procedimento operacional.

4.1.3 Quantificação dos antioxidantes

A fim de correlacionar o decaimento de OIT com os antioxidantes foram feitas medidas de cromatografia líquida de alto desempenho (HPLC). A quantificação de antioxidante primário IrganoxTM1010 retida nas amostras de geomembranas ao longo do tempo são apresentadas na Figura 4.5. Observa-se que há uma diminuição do antioxidante primário nas amostras ao longo do tempo.

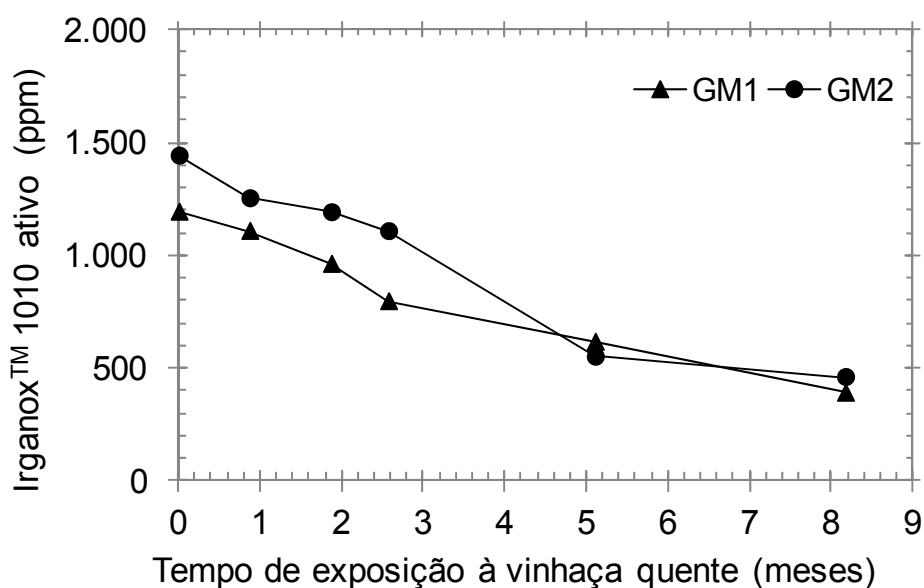


Figura 4.5 Decaimento do antioxidante primário IrganoxTM1010 ativo ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.

A GM2 apresentou maior taxa de decaimento do IrganoxTM1010 ao longo dos 8,2 meses de exposição em vinhaça quente, quando comparado à GM1. Esse comportamento não era esperado, pelos resultados de OIT observados e pela hipótese de a maior espessura dificultar a migração do antioxidante para fora do meio polimérico. A perda de IrganoxTM1010 ao final dos 8,2 meses foi de aproximadamente de 70%.

A quantidade de antioxidante secundário IrganoxTM168 retida nas amostras de geomembranas ao longo do tempo são apresentadas na Figura

4.6. Observa-se que há uma redução da quantidade de antioxidante secundário ao longo do tempo.

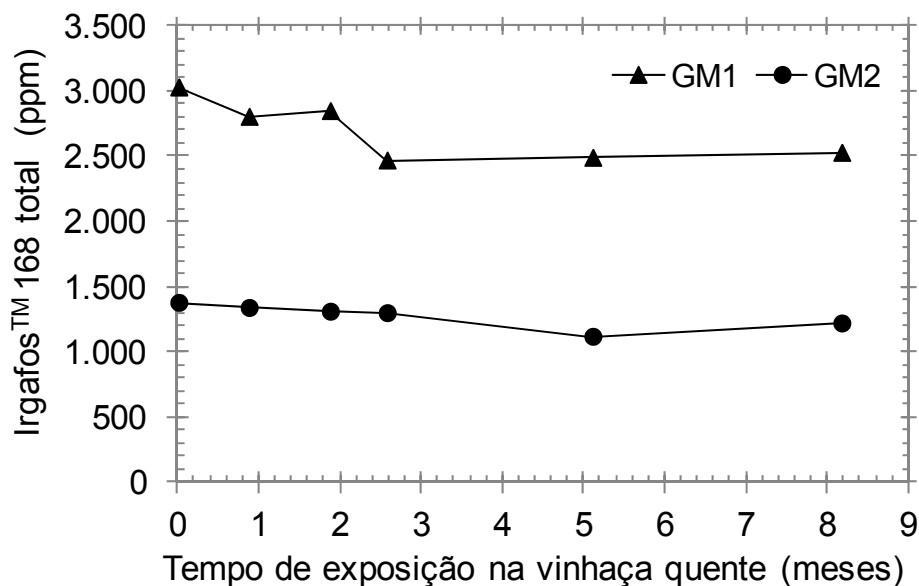


Figura 4.6 Decaimento do antioxidante secundário total ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.

O resultado apresentado na Figura 4.6 considera o conteúdo total de antioxidante secundário Irgafos™168. Isso significa que ele mede a presença tanto dos grupos fosfito, do antioxidante ativo, como também dos grupos fosfatos, que correspondem à fração do Irgafos™168 que já sofreu oxidação. Dessa forma, a perda de antioxidante secundário é devida principalmente à lixiviação em função do contato com a vinhaça. Observa-se que a GM1 tem maior decaimento de Irgafos™168 total ao longo do tempo, quando comparado com a GM2. A perda de Irgafos™168 total ao final dos 8,2 meses foi de aproximadamente de 17% para GM1 e de 11% para GM2.

Quando se observa o decaimento do Irgafos™168 ativo ao longo do processo de exposição das GM à vinhaça quente e fresca, a taxa de decaimento para a GM1 é maior do que para GM2. Esses resultados são apresentados na Figura 4.7.

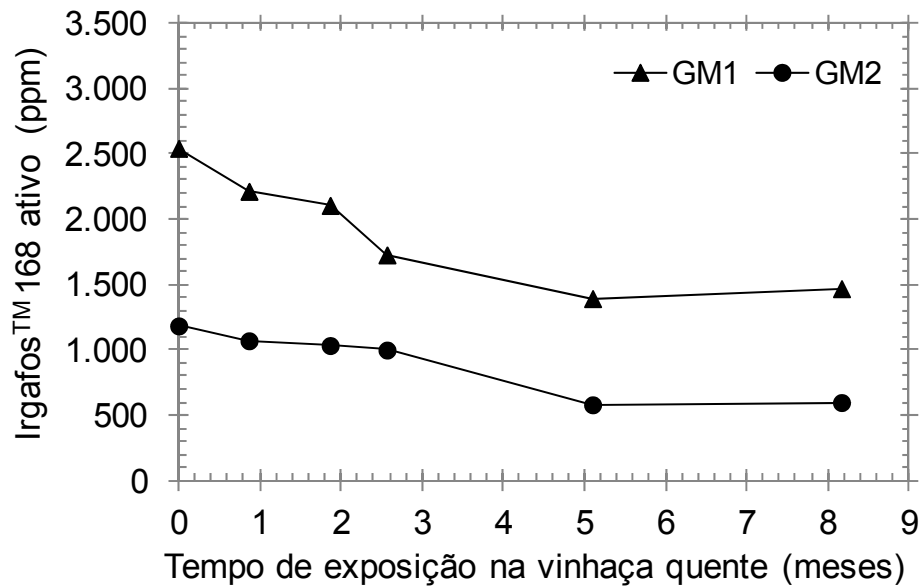


Figura 4.7 Decaimento do antioxidante secundário IrgafosTM168 ativo ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente e fresca para GM1 e GM2.

Além da lixiviação dos antioxidantes, ocorre a oxidação do mesmo em função do contato com a vinhaça à alta temperatura. A Figura 4.8 mostra a porcentagem do antioxidante secundário oxidado, em que se observa níveis de oxidação de aproximadamente 40 a 50%.

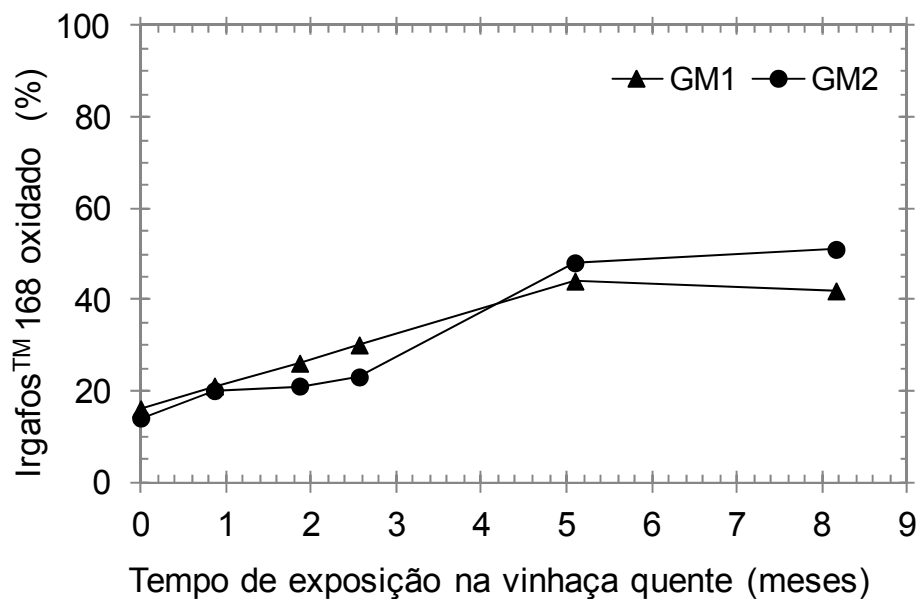


Figura 4.8 Oxidação do antioxidante secundário IrgafosTM168 ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.

Em função ao alto teor de material orgânico na vinhaça, e com isso altos valores de DBO e DQO, a disponibilidade de oxigênio em contato com a geomembrana é menor do que uma condição de exposição ao ambiente.

Constata-se que a perda de antioxidante primário ao longo do envelhecimento em vinhaça quente (67-68%) foi muito maior do que a antioxidante secundário (12-17%). Este resultado pode estar relacionado com a funcionalidade dos aditivos: o antioxidante primário tem a principal função de dar estabilidade ao longo da vida útil do produto, que de forma geral tem exposição a temperaturas muito menores do que as encontradas no processamento, que é domínio de atuação do antioxidante secundário, com a função de promover a estabilidade térmica durante essa etapa.

A correlação entre OIT e a quantidade de antioxidante primário Irganox™1010 ativo é apresentada na Figura 4.9. Observa-se correlação linear entre o OIT e o teor de antioxidante, apresentando maior coeficiente de determinação para a GM1 ($R^2=0,97$) do que a GM2 ($R^2=0,63$).

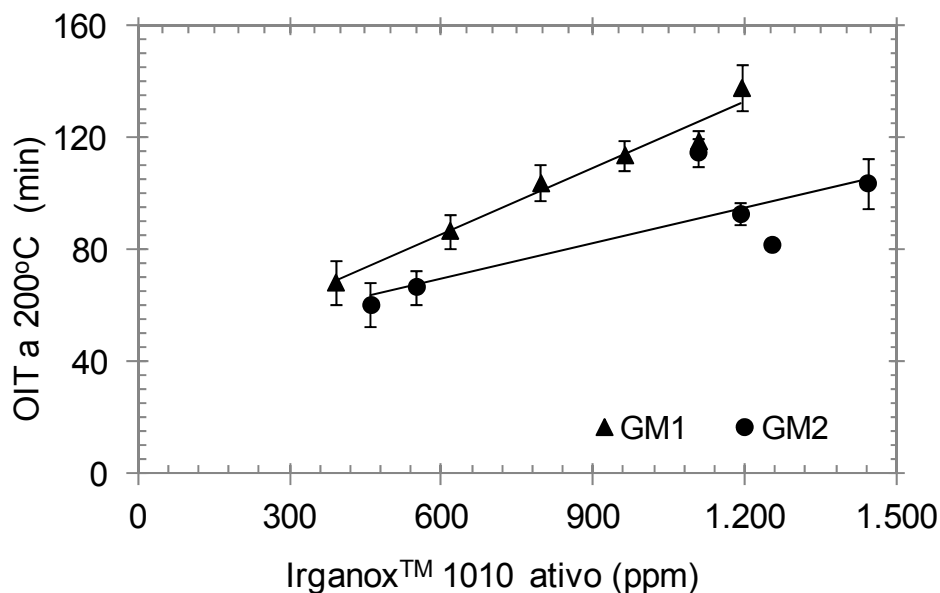


Figura 4.9 Correlação entre OIT e teor de Irganox™ 1010 ativo ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.

A correlação entre OIT e a quantidade de antioxidante secundário Irgafos™168 ativo é apresentada na Figura 4.10. Também é observada

correlação linear entre o OIT e o teor de antioxidante, apresentando maior coeficiente de determinação para a GM1 ($R^2=0,89$) do que a GM2 ($R^2=0,65$).

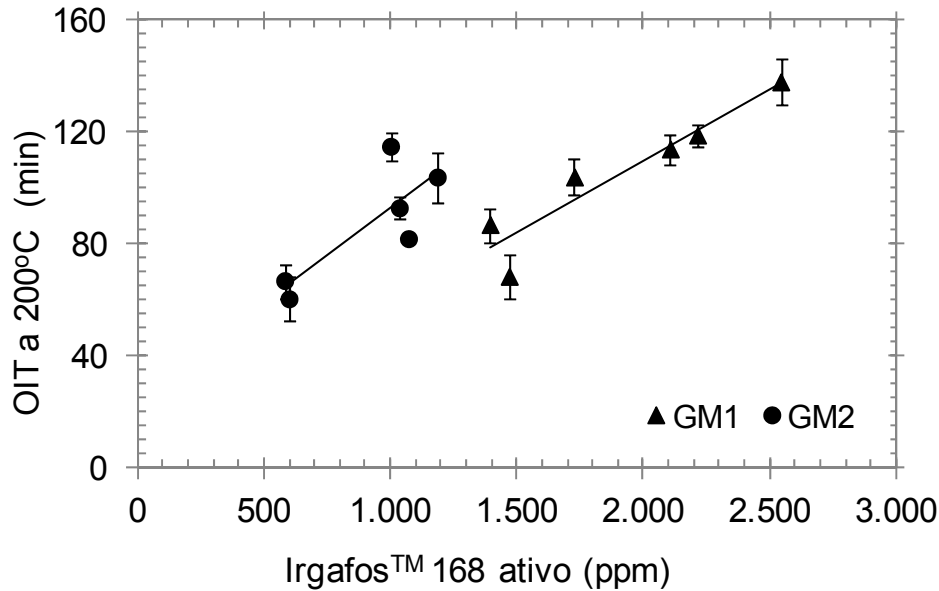


Figura 4.10 Correlação entre OIT e teor de Irgafos™ 168 ativo ao longo dos 8,2 meses de exposição à vinhaça quente para GM1 e GM2.

Os valores de OIT são resultantes de medidas em amostras retiradas da superfície das geomembranas, enquanto que a quantificação dos aditivos utilizou amostras da seção transversal. Em função disso são observados menores coeficientes de determinação para GM2, que tem maior quantidade de material *bulk*, quando comparado à GM1.

4.1.4 Mudança na massa molar

As medidas de distribuição de massa molar para as geomembrans sem exposição ao efluente estão representadas na Figura 4.11

Observa-se distribuição de massa molar monomodal para os dois materiais avaliados. Os valores de massa molar ponderal média \overline{M}_w são de 168.000 e 209.000 para GM1 e GM2, respectivamente, medidas em amostras que não sofreram contato com a vinhaça quente..

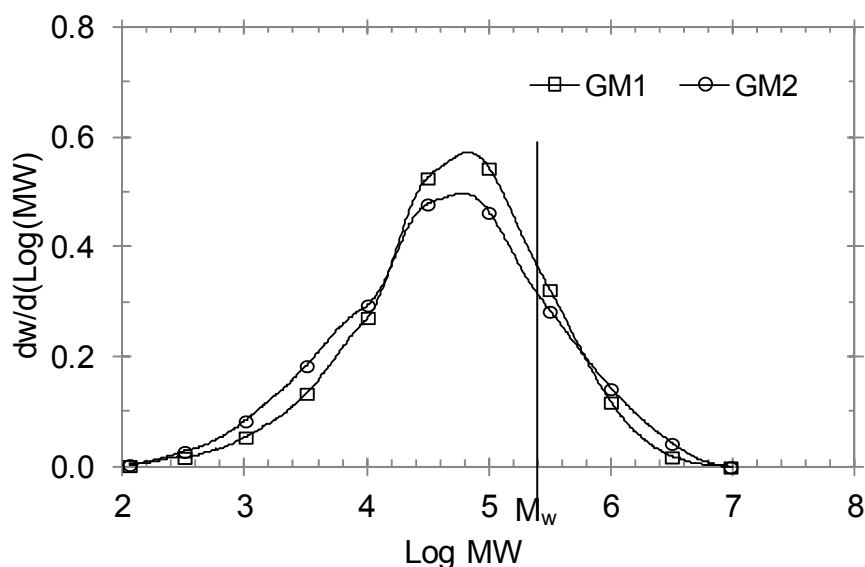


Figura 4.11 Curva de distribuição de massa molar para amostras de GM1 e GM2 que não sofreram o processo de envelhecimento em vinhaça.

Os resultados de determinação de massa molar numérica média \overline{M}_n , massa molar ponderal média \overline{M}_w e massa molar Z - média, \overline{M}_z , bem como a relação $\overline{M}_z / \overline{M}_n$ são apresentados na Tabela X. Em função do polietileno apresentar degradação por ramificação, utilizou-se a relação M_z/M_n para o cálculo da polidispersão, diferentemente do que é utilizado normalmente M_w/M_n . Essa nova proposta é mais sensível às mudanças observadas ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente.

Tabela X Valores de massa molar e polidispersão para as GM de PEAD ao longo da exposição à vinhaça quente e fresca.

Massa Molar	GM1					
	0 dia	26 dias	56 dias	77 dias	153 dias	245 dias
\overline{M}_n	9.600	9.500	8.700	8.400	11.000	16.600
\overline{M}_w	168.000	167.000	160.000	156.000	164.000	156.000
\overline{M}_z	1.100.00	1.000.00	1.000.00	900.000	1.000.00	800.000
$\overline{M}_z / \overline{M}_n$	115	105	115	107	91	48
Massa Molar	GM2					
	0 dia	26 dias	56 dias	77 dias	153 dias	245 dias
\overline{M}_n	7.000	7.500	7.000	7.000	8.800	10.800
\overline{M}_w	209.000	213.000	201.000	199.500	195.000	220.000
\overline{M}_z	1.600.00	1.800.00	1.500.00	1.600.00	1.500.00	2.000.00
$\overline{M}_z / \overline{M}_n$	229	240	214	229	170	185

Observa-se redução da polidispersão ao longo do tempo do envelhecimento em vinhaça quente para ambas geomembranas. Isso se deve à ocorrência simultânea dos mecanismos ramificação e reticulação com cisão de cadeia.

Através dos ensaios de SEC observou-se redução de recuperação de massa ao longo da coluna, em função da ocorrência de ramificação e reticulação. Os resultados são apresentados na Figura 4.12. A GM2 apresenta menores valores de recuperação de massa, que estão de acordo com o aumento observado de massa molar Z-média.

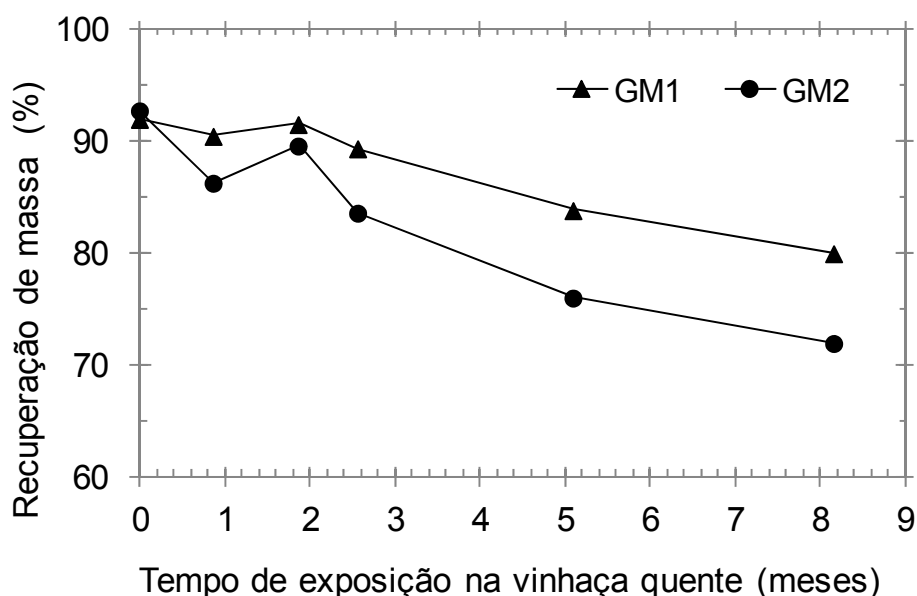


Figura 4.12 Recuperação de massa ao longo da coluna de de SEC para GM1 e GM2 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Os parâmetros que promovem a degradação sempre dão origem a mudanças na massa molar do polímero e em sua curva de DMM [30]. Canevarolo [64] propôs o método CSBDF para calcular o número de eventos de cisão de cadeia e ramificação. Os resultados calculados para GM1 e GM2 são apresentados na Figura 4.13.

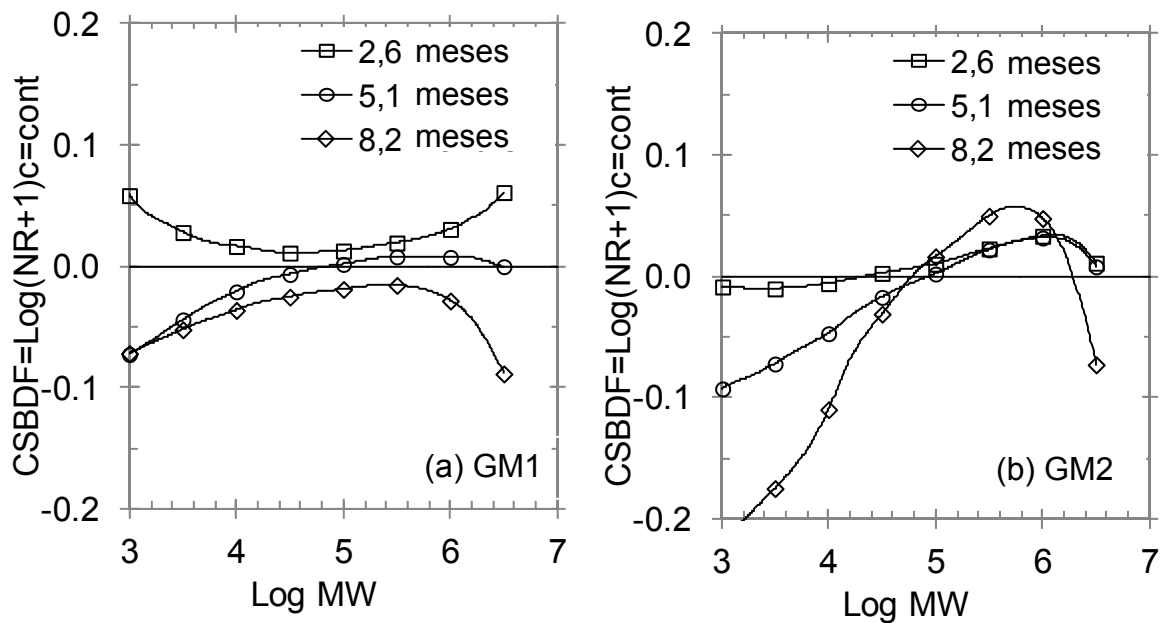


Figura 4.13 Função CSBDF para (a) GM1 e (b) GM2 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

A análise das curvas da Figura 4.13 fornecem informações relacionadas ao mecanismo de degradação termooxidativa do polietileno, tomando como referência as amostras sem exposição à vinhaça. Para as placas em contato com vinhaça quente e fresca por 2,6 meses, a GM1 apresentou indicativos de cisão de cadeia nas baixas e nas altas frações de MM. Para a GM2, pouca degradação foi observada, visto que a curva apresenta valores próximos ao zero para toda a região de massa molar. Após 5,1 meses na vinhaça, o polietileno começou a apresentar ramificação de cadeia nas frações de baixa massa molar, para ambas geomembranas. Para a GM1 após 8,2 meses de envelhecimento na vinhaça quente e fresca observa-se degradação por ramificação de cadeia nas frações de baixa e alta massa molar. Para a GM2 observa-se maior degradação por ramificação nas frações de baixa massa molar.

4.1.5 Análise da superfície

A Figura 4.14 mostra duas placas da geomembrana de 1 mm, antes da exposição à vinhaça e após 153 dias de contato com o efluente.

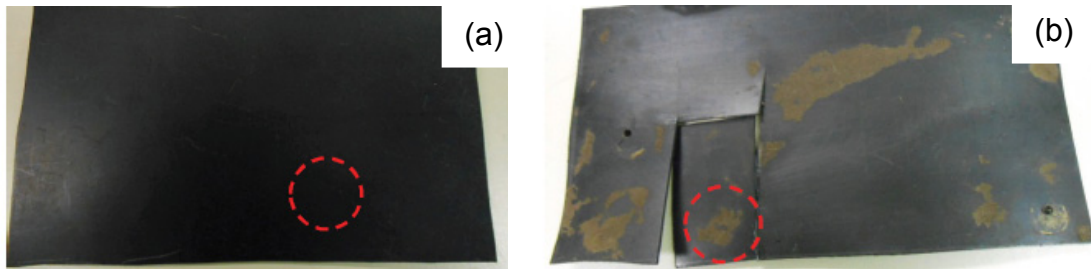


Figura 4.14 Regiões das placas de onde foram confeccionadas amostras para análise de MEV para a GM1 (a) sem contato com vinhaça e (b) após 153 dias de envelhecimento.

As regiões identificadas dentro do círculo na Figura 4.14 foram analisadas no microscópio eletrônico de varredura. Para a amostra após 153 dias de exposição na vinhaça foi escolhida uma região que ainda estava recoberta com resíduos de vinhaça, para garantir que a amostra não tenha sofrido abrasão na tentativa de remover os depósitos da superfície. Neste caso a amostra foi submetida à limpeza por ultrassom em álcool e água deionizada, para remover a sujeira sem danificar a superfície.

A Figura 4.15 mostra as micrografias da superfície da GM1 para amostras que não sofreram contato com a vinhaça, bem como após envelhecimento de 153 dias em diferentes magnitudes.

Na Figura 4.15 (a) observa-se a topografia de uma superfície mais áspera, que após o contato com a vinhaça quente por 153 dias, Figura 4.15 (b), apresenta perfil mais achatado, devido provavelmente à ocorrência de abrasão.

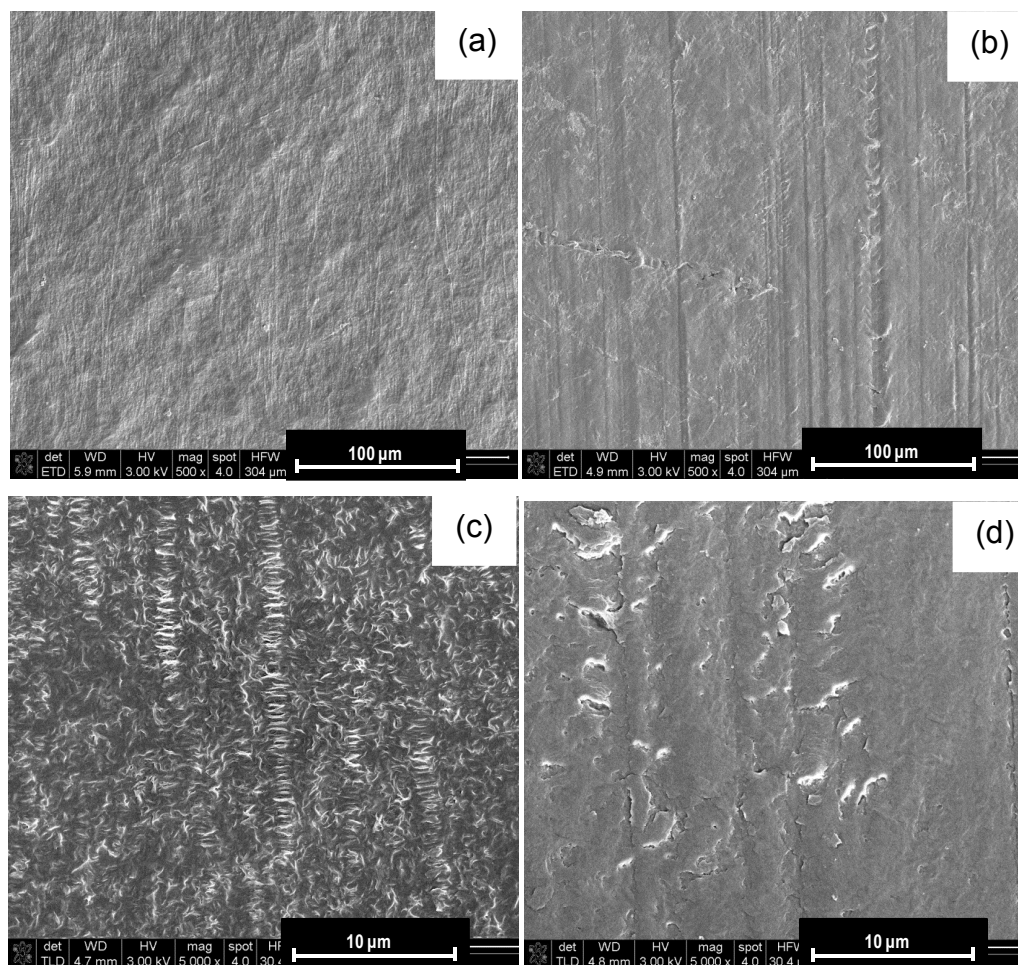


Figura 4.15 Micrografias da superfície da GM1 para amostras sem exposição à vinhaça (a e c) e após 153 dias de envelhecimento em vinhaça quente e fresca (b e d).

A observação em maior magnificação mostra a mesma tendência. Na Figura 4.15 (c) observa-se a estrutura Shish-Kebab, que na Figura 4.15 (d) parece ter sofrido o mesmo fenômeno de abrasão.

4.1.6 Avaliação de propriedade mecânica

Os resultados de resistência ao rasgo estão reportados na Figura 4.16. Observa-se que não há alterações significativas ao longo do envelhecimento. As geomembranas atendem o requisito da norma GM13, que especifica 125 N como resistência mínima ao rasgo para geomembranas de 1 mm de espessura e 249 N para as geomembranas de 2 mm de espessura.

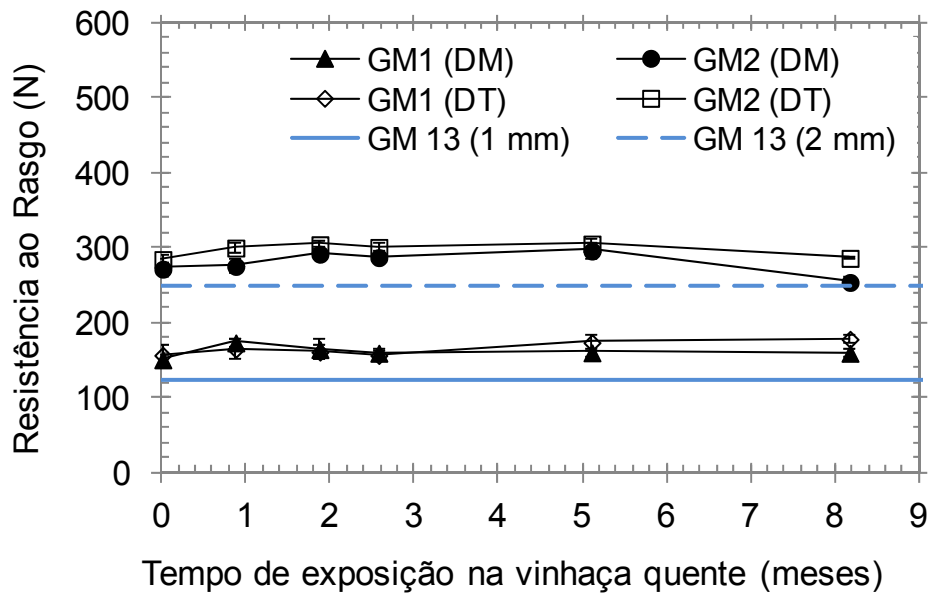


Figura 4.16 Resistência ao rasgo para GM1 e GM2 ao longo do envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

Os resultados de resistência à perfuração estão reportados na Figura 4.17. Observa-se que as geomembranas atendem o requisito na norma GM13 e não apresentam alteração ao longo do tempo.

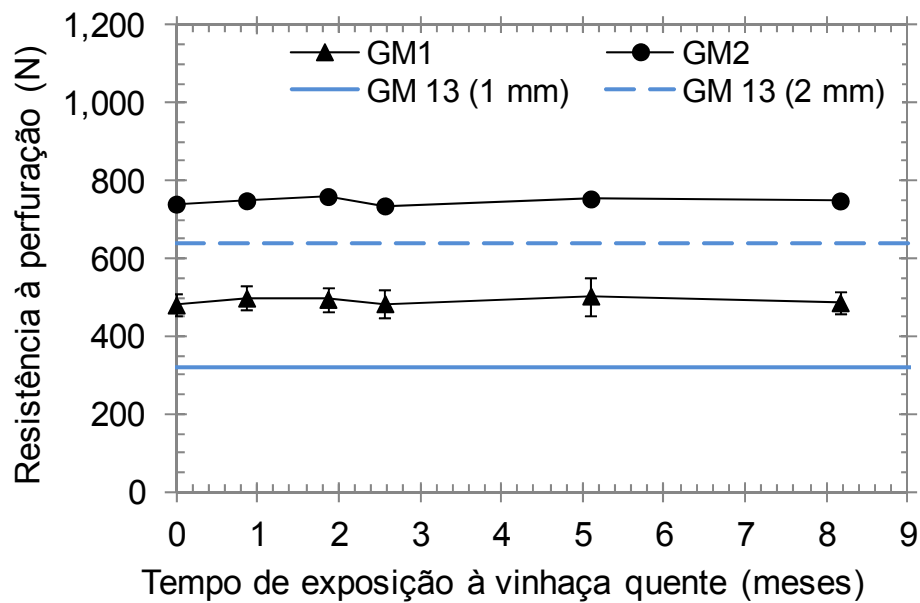


Figura 4.17 Resistência à perfuração para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

Os resultados de tensão no escoamento, direção máquina e direção transversal, longo do envelhecimento das geomembranas de 1 e 2 mm em vinhaça são apresentados na Figura 4.18, bem como o requisito da norma técnica GM 13.

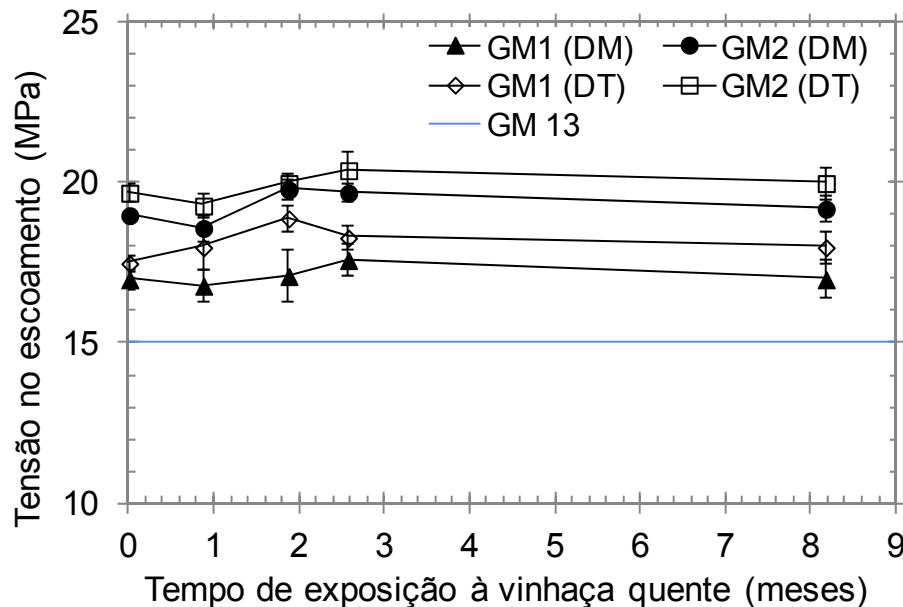


Figura 4.18 Tensão no escoamento para GM1 e GM2 ao longo da exposição em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

Observa-se que não há variação da tensão no escoamento ao longo dos 8,2 meses de envelhecimento em vinhaça, e que o desempenho das geomembranas atende o requisito da norma, de 15 MPa, equivalente a 15 kN/m para a geomembrana de 1 mm e 29 kN/m para a geomembrana de 2 mm de espessura. Esse comportamento está de acordo com os resultados de decaimento de OIT, que mostraram que as geomembranas encontram-se no estágio I da sua vida útil, e que conceitualmente não prevê variação de propriedade mecânica durante essa etapa.

Os dados de alongamento no escoamento estão representados na Figura 4.19. Observa-se que o alongamento no escoamento não apresentou variação ao longo do tempo, seguindo a mesma tendência da tensão no escoamento. As geomembranas atenderam o requisito da norma técnica GM13, que é de 12%.

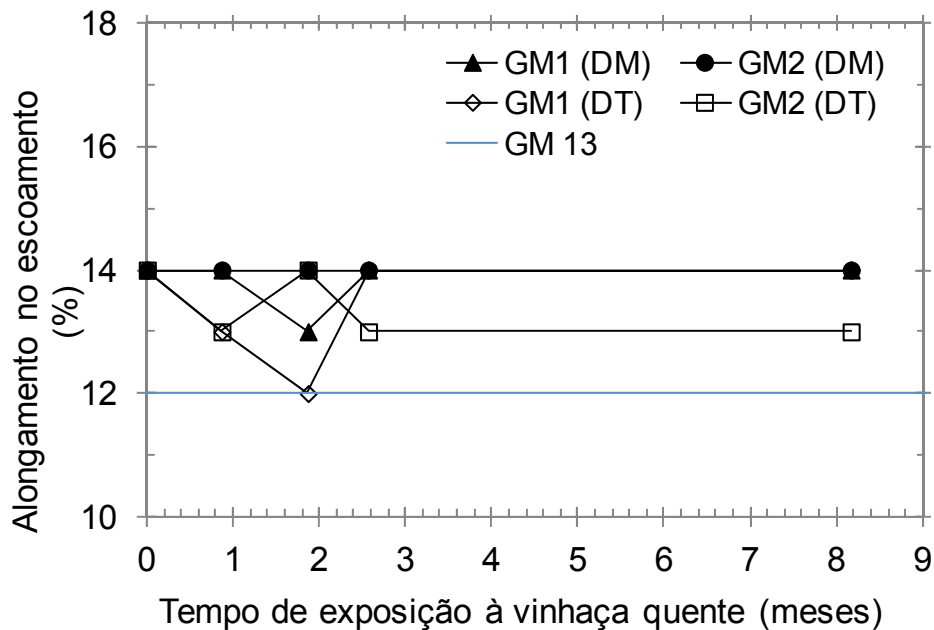


Figura 4.19 Alongamento no escoamento para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

De acordo com Mueller e Jakob [50], o alongamento no escoamento é a propriedade de maior sensibilidade à degradação oxidativa. Com base nesses resultados, conclui-se que esse tipo de degradação não afetou as geomembranas de forma significativa durante os 8,2 meses de exposição.

Rowe et al. [47] observaram aumento de 10% na tensão de escoamento e no alongamento no escoamento após os primeiros 5 meses de envelhecimento de geomembranas de 1,5; 2,0 e 2,5 em chorume sintético a 85°C, e após permaneceram constante até o final da exposição, após 30 meses. Comportamento similar foi observado para a condição de 70°C, sendo o aumento de 7%.

A Figura 4.20 mostra os resultados de tensão na ruptura para as geomembranas de 1 e 2 mm, onde observa-se que não houve variação ao longo do tempo. Nota-se que a geomembrana de 1 mm atende o especificado pela GM 13, de 27 kN/m ou 27 MPa, no limite inferior da especificação. Já a geomembrana de 2 mm de espessura não atende os requisitos da norma técnica GM 13, que estabelece o desempenho de resistência na ruptura por metro linear de 53 kN/m, correspondendo à 27 MPa.

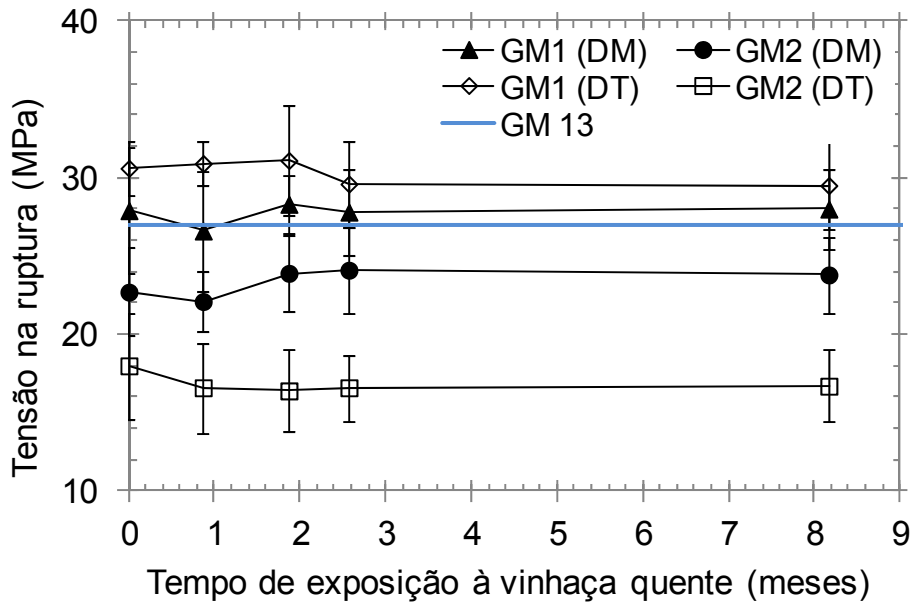


Figura 4.20 Tensão na ruptura para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

Comportamento similar foi observado para o alongamento na ruptura, conforme apresentado na Figura 4.21.

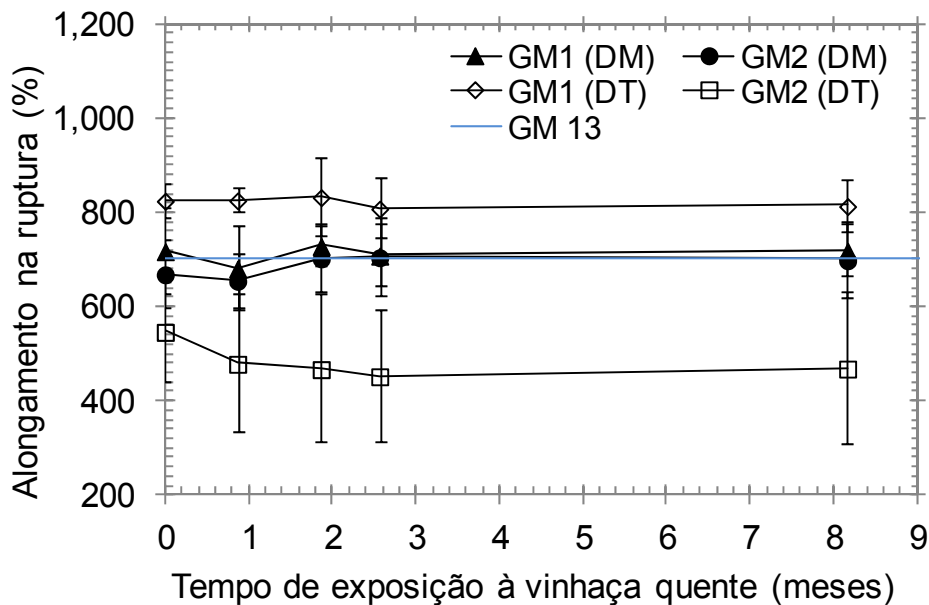


Figura 4.21 Alongamento na ruptura para GM1 e GM2 ao longo da exposição à vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

O não atendimento da norma GM13 pela GM2 atribui-se a alguma deficiência durante o processo de fabricação da manta, já que as repetições do ensaio de tração mostrou resultados repetitivos e abaixo do especificado pela norma técnica.

Durante o processo de envelhecimento em chorume sintético de geomembranas de 1,5; 2,0 e 2,5 mm de espessura, Rowe et al. [47] observaram redução nas propriedades de ruptura após 8,5 meses para a geomembrana de 1 mm e após 10,5 meses para as geomembranas de 2,0 e 2,5 mm, sendo que a maior queda de propriedade foi para a geomembrana de maior espessura. Esse comportamento foi atribuído à delaminação dos corpos-de-prova ao longo do ensaio de tração, que é mais severo para as geomembranas de maior espessura em função do maior gradiente de resfriamento sofrido durante o processo de extrusão. Observou-se também que as propriedades na direção transversal sofreram maior redução do que na direção máquina. Mueller e Jakob [50] observaram uma drástica queda no valor de tensão e alongamento na ruptura após 19 meses de contato do geomembranas pretas lisas de 2,5 mm de espessura com água a 80°C. Isso foi devido ao processo de degradação, visto que os antioxidantes já tinham sido lixiviados, e o valor de OIT era praticamente zero.

4.2 ENVELHECIMENTO DE PLACAS INJETADAS EM VINHAÇA QUENTE E FRESCA

Nessa seção são mostrados os resultados de caracterização das placas injetadas de 1 mm de espessura antes do contato com a vinhaça e ao longo do processo de envelhecimento.

4.2.1 Composição e grau de cristalinidade

Durante a compostagem das resinas naturais, foi utilizado 6,25% de concentrado de negro de fumo, contendo 40% do aditivo. Dessa forma cada

composto tinha 2,5% de negro de fumo, em atendimento à norma GM13. Através do ensaio de DSC obtiveram-se os dados apresentados na Tabela XI.

Tabela XI Características dos compostos de PE medidas na primeira curva de fusão nas placas injetadas: temperatura de fusão (T_f) e grau de cristalinidade (X_c) antes e após contato com vinhaça.

Material	Sem exposição à vinhaça		Após 26 dias de exposição em vinhaça	
	T_f (°C)	X_c (%)	T_f (°C)	X_c (%)
PE9-PT	125,0	59	124,4	63
PE17-PT	125,8	63	125,6	62
mPE32-NT	126,2	55	126,8	60
mPE32-PT	126,0	63	125,9	57

Observa-se que a exposição à vinhaça quente e fresca não provocou alteração na cristalinidade das placas, já que as diferenças de a 1 a 6% estão dentro do erro de medição da integração da curva de calor de fusão. Esse comportamento indica que a degradação física ainda não está ocorrendo de forma expressiva. Além disso, as tensões congeladas nas placas de polietileno que foram geradas durante o processo de injeção não foram relaxadas. Em função disso, conclui-se que a temperatura no tanque de vinhaça não estava suficientemente alta para provocar relaxação, e não se observou recristalização.

O valor de cristalinidade observado para a resina sem negro de fumo, mPE32-NT apesar de apresentar o menor valor de cristalinidade para as placas sem exposição tem resultado bastante próximo à resina mPE32-PT. Isso era previsto pela literatura, que reporta que a incorporação de negro de fumo não altera a estrutura ortorrômbica do PE [71, 72], e que o grau de cristalinidade não é afetado em função de o negro de fumo se concentrar preferencialmente nas regiões amorfas [37].

Em função das densidades das resinas serem similares, além de semelhantes graus de cristalinidades estimados, espera-se que a difusão do oxigênio dentro da estrutura dos diferentes materiais tenha comportamento

semelhante, não sendo esse o fator responsável pelas diferenças observadas na taxa de esgotamento dos antioxidantes.

4.2.2 Decaimento do OIT ao longo do envelhecimento

As medidas de OIT para as placas injetadas de polietileno ao longo do envelhecimento em vinhaça quente e fresca são apresentadas na Figura 4.22.

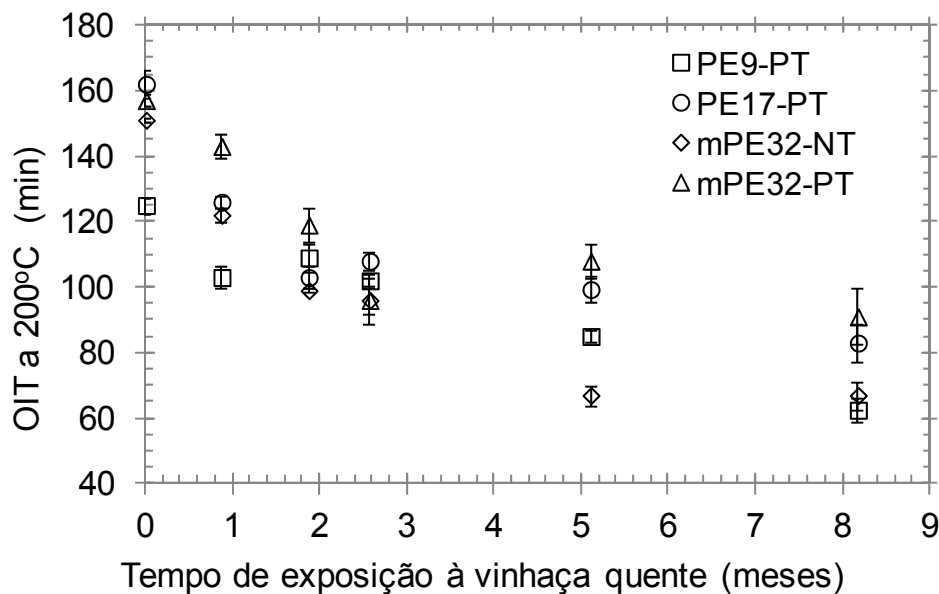


Figura 4.22 Decaimento do OIT dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de contato com vinhaça quente.

O tempo zero representa os valores de tempo de indução à oxidação para as placas que não sofreram contato com vinhaça. Pode-se observar que todos os materiais apresentam valores superiores a 100 minutos, que é o valor exigido pela norma GM13 [13]. Essa norma estabelece requisitos mínimos de desempenho para geomembranas, e será utilizada como referência para a avaliação das placas de polietileno. Observa-se que a retenção do OIT é de 50, 51, 44 e 58% do valor inicial para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT, respectivamente, após 8,2 meses de contato com a vinhaça quente e fresca. O OIT foi utilizado como forma indireta de medir a estabilidade termooxidativa das diferentes resinas de polietileno, valor que está relacionado com a quantidade e a efetividade de atuação dos antioxidantes. Dessa forma,

redução nos valores de OIT era esperado ao longo do envelhecimento, devido à oxidação e lixiviação dos antioxidantes [73].

Da mesma forma que aplicado para as geomembranas, a linearização do decaimento do OIT conforme equação 5.2 é apresentada na Figura 4.23.

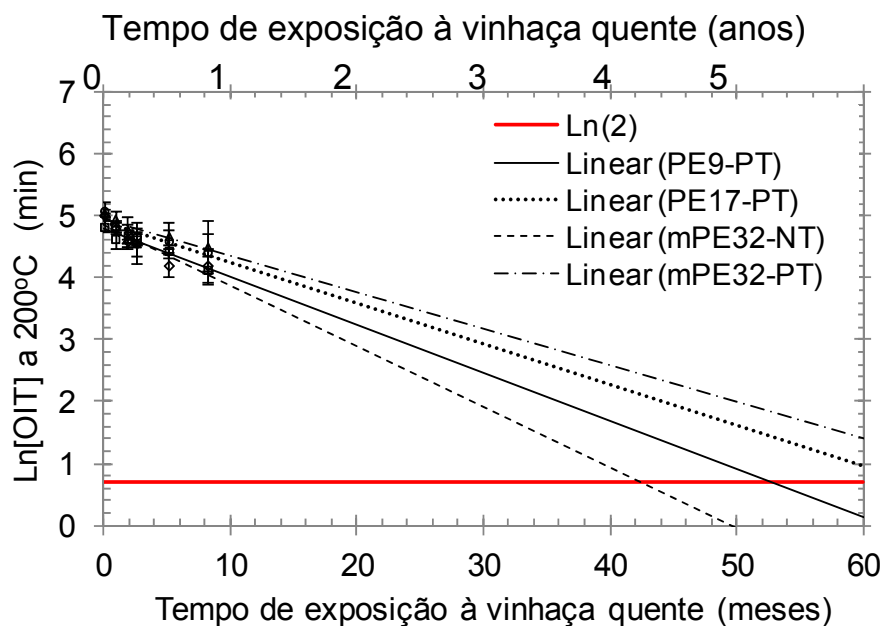


Figura 4.23 Decaimento do OIT para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT e extrapolação linear até esgotamento do OIT.

As extrapolações lineares para cada material são apresentadas na Tabela XII. O coeficiente angular das equações correspondem à taxa de decaimento do OIT, que são de 0,078; 0,066; 0,09 e 0,059 mês^{-1} para PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT, respectivamente.

Tabela XII Extrapolação linear dos valores de OIT ao longo do tempo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT.

Material	Extrapolação linear	R ²	Duração do estágio I (anos)
PE9-PT	$\text{Ln}[OIT(t)] = -0,078 t + 4,8001$	0,95	4,4
PE17-PT	$\text{Ln}[OIT(t)] = -0,066 t + 4,9141$	0,77	5,3
mPE32-NT	$\text{Ln}[OIT(t)] = -0,098 t + 4,8685$	0,85	3,5
mPE32-PT	$\text{Ln}[OIT(t)] = -0,059 t + 4,9412$	0,68	6,0

O valor do coeficiente de determinação R^2 para o material PE9-PT próximo a um significa boa correlação linear. Para os outros materiais essa correlação é menor, e acredita-se que para obtenção de melhores valores seria necessário continuar o envelhecimento por períodos mais longos.

De acordo com a Figura 4.23 e a Tabela XII observa-se que a maior taxa de esgotamento dos antioxidantes ocorre para a resina mPE32-NT, que foi a única não compostada com negro de fumo. De acordo com Gilroy et al. [74], o negro de fumo acelera a oxidação através da catalise da decomposição dos peróxidos, adsorção dos antioxidantes e aumento da acessibilidade do oxigênio no sistema. Por outro lado, Hawkins et al. [75] observaram o efeito de inibição da oxidação do negro de fumo, em função da sua atividade como sequestrante de radicais e sua habilidade para decompor os peróxidos e formar produtos estáveis. No presente trabalho observou-se que o uso de 2,5% de negro de fumo reduziu a taxa de esgotamento de antioxidantes. A efetividade desse aditivo de proteção UV na captura de radicais também está relacionada com a presença de grupos quinona e estruturas de poli-anéis aromáticos [75-76], ajudando na estabilização.

Com base nas taxas de esgotamento de OIT, e seguindo a mesma metodologia utilizada para as GM, a duração do estágio I de degradação das diferentes resinas de polietileno foram estimadas em 4,4; 5,3; 3,5 e 6,0 anos, para PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT, respectivamente. A maior durabilidade foi observada para o metaloceno bimodal mPE32, polimerizado através do processo de Solução com comonômero octeno-1, e que continha 2,5% de negro de fumo. Esse comportamento pode estar relacionado com o uso de diferentes catalisadores, cujos resíduos podem afetar a taxa de oxidação. A influência do comonômero precisa ser investigada

4.2.3 Quantificação dos antioxidantes

O pacote de aditivação dos diferentes materiais foi indiretamente avaliado através de medidas de OIT. Contudo, não é possível avaliar a presença

individual dos antioxidantes. Dessa forma, foram feitas medidas de HPLC para quantificação do antioxidante primário IrganoxTM1010 e antioxidante secundário IrgafosTM168, e os resultados são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII Teor de antioxidantes primário e secundário para as placas não submetidas à exposição em vinhaça quente.

Material	IrganoxTM1010 (ppm)	IrgafosTM168 total (ppm)	IrgafosTM168 oxidado (ppm)
PE9-PT	1.362	1.454	12
PE17-PT	1.856	2.671	14
mPE32-NT*	253	1.075	20
mPE32-PT*	978	2.175	20

*Contém também IrganoxTM1076.

Antioxidantes primários com grupos fenólicos estericamente impedidos, como por exemplo o IrganoxTM1010, desativam os radicais livres formados durante a oxidação térmica e interrompem as reações de cisão de cadeia via mecanismo cinético. Eles são principalmente utilizados para dar estabilidade térmica ao longo da vida útil do produto. Os antioxidantes secundários decompõem os peróxidos formados durante o processo de auto-oxidação, e também atua em sinergia com o antioxidante primário [77]. Fosfitos, como por exemplo o IrgafosTM168, são os antioxidantes secundários mais utilizados para a estabilização durante o processamento dos polímeros.

Na Tabela XIII observam-se diferentes níveis de antioxidante para cada resina. O material PE17-PT tem o maior teor de IrganoxTM1010 e IrgafosTM168, o que resultou no maior valor de OIT observado. Phease et al. [78] determinaram a concentração efetiva para estabilização e detecção no OIT de 1.690 e 1.580 ppm de IrganoxTM1010 e IrgafosTM168, respectivamente, e de 2,5% de teor de negro de fumo. Esses valores estão bastante próximos aos encontrados nas formulações PE9-PT e PE17-PT do presente trabalho. A resina mPE32-NT tem menor quantidade de IrganoxTM1010 e IrgafosTM168, em função da não incorporação extra de antioxidantes via concentrado de pigmento. O valor de 151 minutos de OIT medido é devido à presença de outro

antioxidantes primário, no caso de IrganoxTM1076. A comparação dos valores de OIT para a resina mPE32 com e sem negro de fumo mostra resultados bastante semelhantes, mesmo com diferente pacote de aditivação. Isso está relacionado com a sinergia dos antioxidantes primários e secundários, conforme já reportado na literatura [77,79]. A efetividade dos antioxidantes e estabilizador UV contra a degradação termo-foto-oxidativa são determinadas pela solubilidade e compatibilidade com o polímero, atividade intrínseca de estabilização ao antioxidante e tendência de migração do polímero para fora do meio [77].

Os níveis de oxidação do IrgafosTM168 de 12 a 20%, reportados na Tabela XIII, são resultado do processo de peletização da resina ainda na petroquímica, bem como devido à oxidação durante o processo de compostagem.

O decaimento do IrganoxTM1010 ao longo do processo de envelhecimento em vinhaça quente e fresca é mostrado na Figura 4.24. Após 8,2 meses de exposição, observa-se queda do antioxidante primário ativo está na faixa de 66 a 80% do valor inicial. Isso se deve em função da oxidação que ocorreu, bem como da lixiviação [73] pela vinhaça quente.

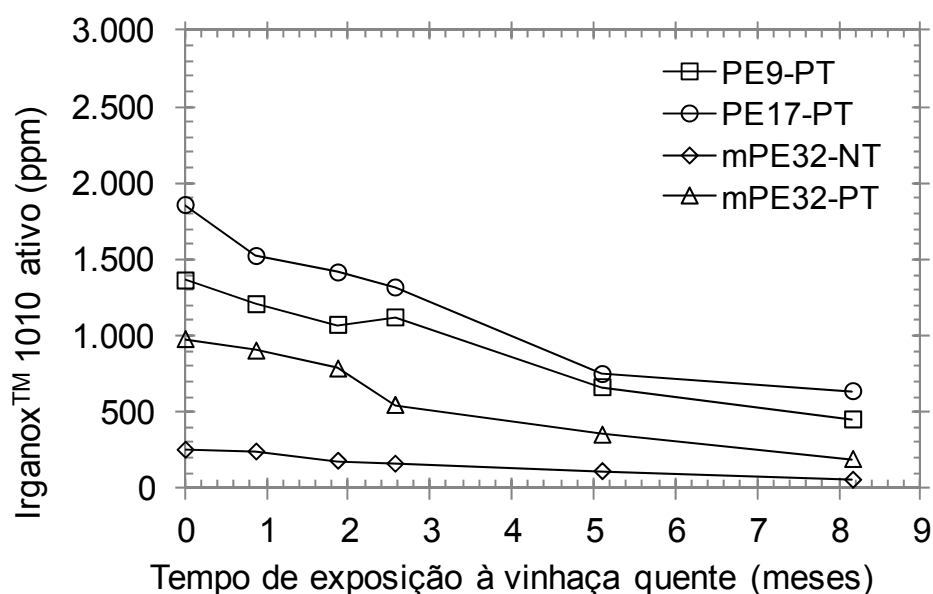


Figura 4.24 Decaimento do antioxidante primário IrganoxTM1010 ativo ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.

O decaimento do antioxidante IrgafosTM168 ao longo do tempo é apresentado na Figura 4.25. Após 8,2 meses de exposição observa-se redução de 36 a 54% do antioxidante secundário ativo, também devido à oxidação e lixiviação.

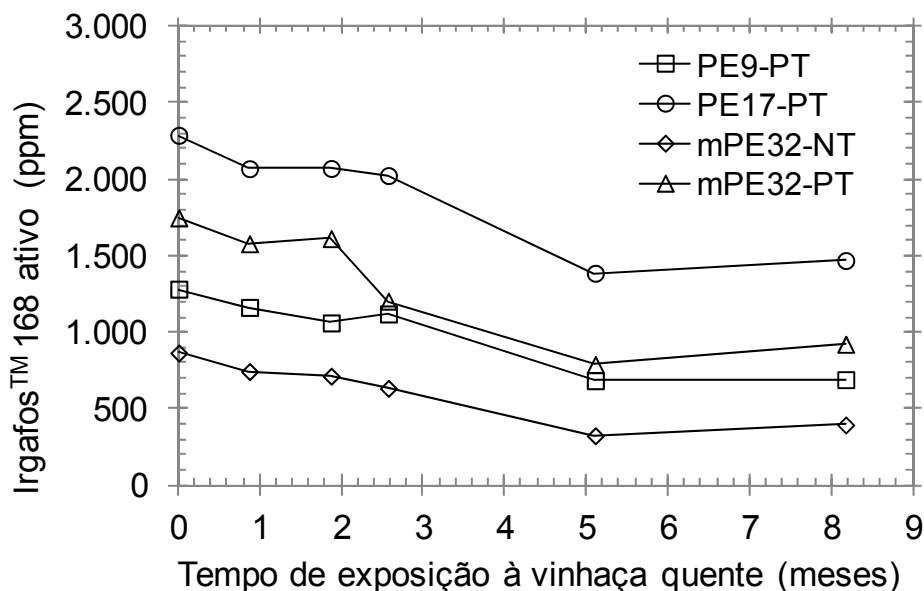


Figura 4.25 Decaimento do antioxidante secundário IrgafosTM168 ativo ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.

A Figura 4.26 mostra graficamente a porcentagem do antioxidante secundário oxidado, que é maior para a resina mPE32 sem negro de fumo. Isso tem relação à ausência do pigmento, que atua também como estabilizante térmico, conforme discutido previamente. Observa-se que o nível de oxidação do IrgafosTM168 que estava entre 12 e 20% para as placas sem exposição à vinhaça aumentou para níveis de 37 a 62% após 8,2 meses de envelhecimento. Entre os fatores que contribuíram para essa oxidação estão o contato com a vinhaça quente.

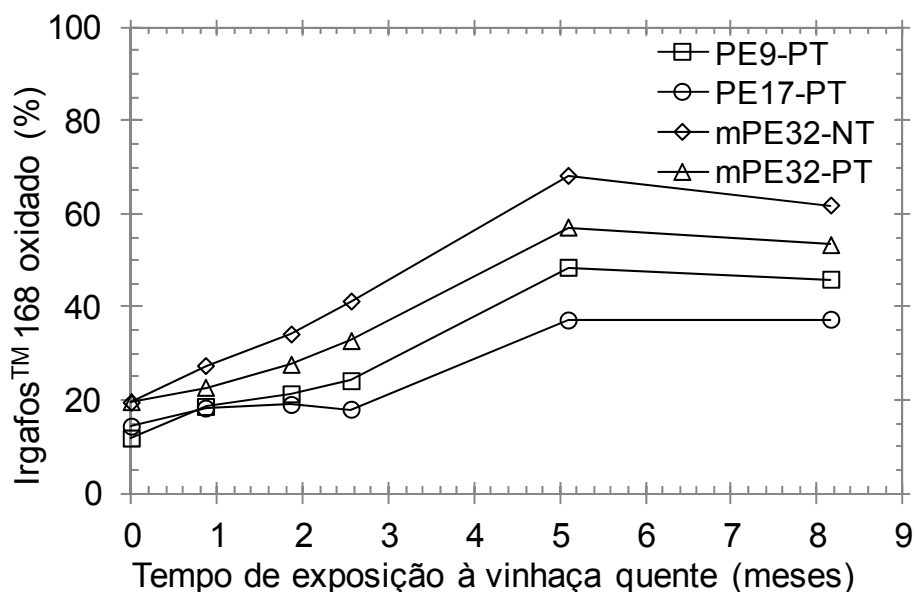


Figura 4.26 Oxidação do antioxidante secundário Irgafos™168 ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente para as placas injetadas.

A taxa de esgotamento dos antioxidantes medidos por HPLC são apresentadas na Tabela XIV, bem como as taxas de decaimento de OIT, para as placas injetadas. Pode-se concluir que para as resinas que contêm somente Irganox™1010 como antioxidante primário, como no caso das resinas PE9-PT e PE17-PT, a taxa de decaimento é maior do que a perda de antioxidante secundário. Para as resinas que são estabilizadas com outro antioxidante primário além do Irganox™1010, a taxa de decaimento do AO primário foi menor do que o decaimento do Irgafos™168.

Tabela XIV Estimativa da vida útil com base em HPLC e OIT para as placas.

Material	Vida útil com base no decaimento de Irganox™1010 (anos)	Vida útil com base no decaimento de Irgafos™168 (anos)	Vida útil com base no decaimento de OIT (anos)
PE9-PT	1	1,3	4,4
PE17-PT	1	1,7	5,3
mPE32-NT	0,8	1,1	3,5
mPE32-PT	0,8	1,2	6,0

O IrganoxTM1010 apresenta maior massa molar do que o IrgafosTM168, que é de 1.178 e 647, respectivamente, o que poderia dificultar a migração ao longo do polietileno. Contudo, a natureza polar dos grupos fenólicos contribui para a migração para fora do polietileno, resultando em uma maior taxa de esgotamento. Os antioxidantes fenólicos apresentam uma relação linear entre sua quantidade e o resultado de OIT [78]. Já os antioxidantes com base fosfito, sozinhos na formulação, não contribuem para aumento do OIT na faixa de temperatura de 180 a 210°C [38].

A comparação das taxas de decaimento de antioxidantes medidos por HPLC e esgotamento de OIT, apresentados na Tabela XIV, mostra valores muito menores para esse último. Esse comportamento se deve à sinergia entre os antioxidantes primário e secundário. Se compararmos a taxa de decaimento de OIT da resina mPE32 com e sem negro de fumo, é possível notar também a interação do pigmento e protetor UV com os antioxidantes, resultando em menores taxas.

Com base no desempenho das geomembranas em campo, os valores de decaimento de OIT devem ser considerados para a estimativa do tempo de vida útil.

4.2.4 Mudança na massa molar

As medidas de distribuição de massa molar para as resinas PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT sem exposição ao efluente estão representadas na Figura 4.27.

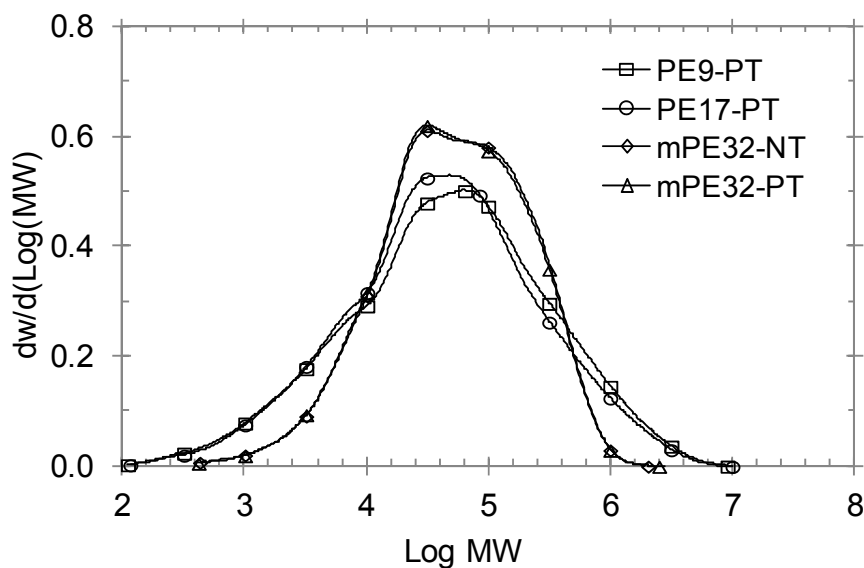


Figura 4.27 Distribuição de massa molar para as placas sem exposição à vinhaça quente e fresca

Observa-se que as resinas PE9-PT e PE17-NT tem distribuição de massa molar monomodal, enquanto que a resina mPE32 tem distribuição bimodal, além de frações mais baixa de baixa e alta massa molar. Os valores de massa molar ponderal média \overline{M}_w são de 200.000, 174.000, 108.000 e 106.000 para PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT, respectivamente. Os resultados de determinação de massa molar Z - média, \overline{M}_z , bem como a relação $\overline{M}_z / \overline{M}_n$ são apresentados na Tabela X, para amostras sem e com exposição à vinhaça. Sabendo-se [30,59] que a degradação do polietileno ocorre preferencialmente por ramificação, são apresentados dados de massa molar Z - média, \overline{M}_z , por ser o parâmetro de maior sensibilidade.

Tabela XV Massa molar Z-média das resinas antes e após exposição em vinhaça quente e fresca e polidispersividade $\overline{M}_z / \overline{M}_n$

Material	Placas sem exposição à vinhaça		Após 245 dias de exposição à vinhaça	
	\overline{M}_z	$\overline{M}_z / \overline{M}_n$	\overline{M}_z	$\overline{M}_z / \overline{M}_n$
PE9-PT	1.500.000	192	1.700.000	151
PE17-PT	1.300.000	166	1.500.000	133
mPE32-NT	311.000	17	310.000	14
mPE32-PT	313.000	17	308.000	13

Observa-se aumento de \overline{M}_z para os materiais PE9-PT e PE17-PT, o que indica a ocorrência de ramificação. Para as amostras mPE32-NT e mPE32-PT não foi observada variação \overline{M}_z .

Os resultados da função distribuição de ramificação e cisão de cadeia são apresentados na Figura 4.28.

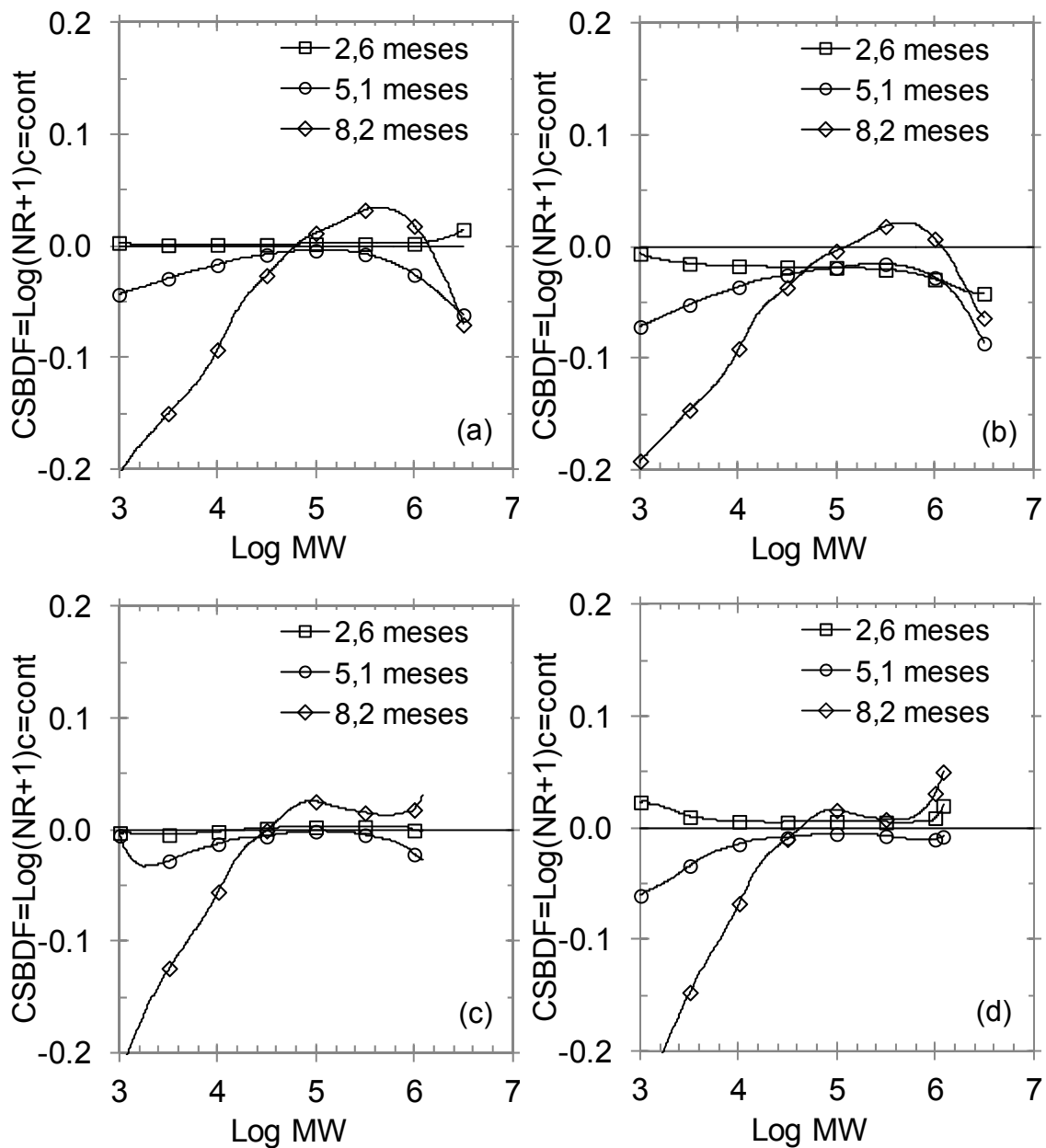


Figura 4.28 Função CSBDF para (a) PE9-PT, (b) PE17-PT, (c) mPE32-NT e (d) mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Para as placas em contato com vinhaça quente e fresca por 2,6 meses, pouca degradação foi observada, visto que a curva apresenta valores próximos ao zero para toda a região de massa molar. Após 5,1 meses na vinhaça, o polietileno começou a apresentar ramificação de cadeia nas frações de baixa e alta massa molar. Essa conclusão é em função do comportamento linear da curva e com inclinação (dependência da massa molar) para a fração de baixa MM e por esses valores da função CSBDF serem negativos, caracterizando ramificação. Esse comportamento é mais evidente após 8,2 meses de envelhecimento das placas na vinhaça quente e fresca. A degradação é devida principalmente à reação das cadeias que sofreram cisão devido ao contato com a vinhaça quente e com as regiões contendo insaturações vinílicas, produzindo ramificações e aumento de massa molar. Os valores de CSBDF mostram transição para valores positivos após a metade da escala de MM. Isso representa que as cadeias de PE nessa região são mais sujeitas à cisão, devido à maior probabilidade de entrelaçamentos. Para MM acima de 10^6 Daltons é observada ramificação.

4.2.5 Caracterização da superfície

Os resultados das análises de FTIR-ATR para as amostras de geomembranas e de placas após 153 dias de exposição à vinhaça quente e fresca são apresentados na Figura 4.29.

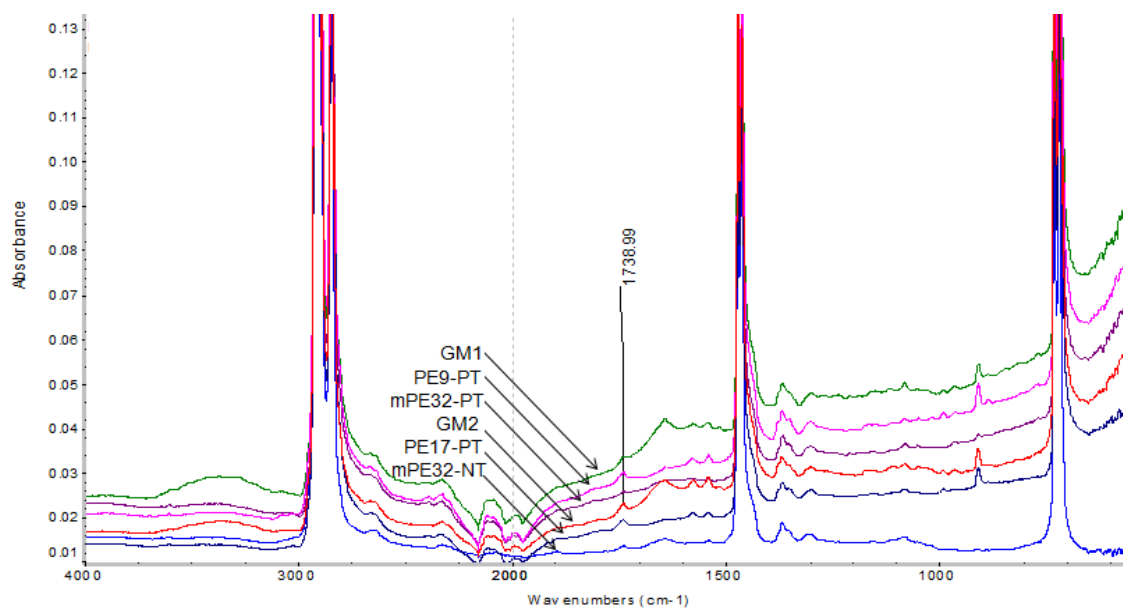


Figura 4.29 Espectro de FTIR modo ATR para as geomembranas e placas injetadas após 153 dias de exposição à vinhaça quente e fresca.

Observa-se que o pico na região de 1740 cm^{-1} , que é característico dos grupos carbonilas, tem baixa absorvância, indicando a ocorrência de degradação em pequena extensão. Esse resultado não era esperado, e entre os fatores que podem ter contribuído para a não observação dessa banda estão a presença de negro de fumo, e a preparação de amostra, que pode ter avaliado regiões mais internas das placas, sujeitas à menor degradação.

4.2.6 Avaliação de propriedade mecânica

O monitoramento das propriedades mecânicas fornece dados do desempenho do material ao longo do envelhecimento. A resistência à perfuração ao longo do envelhecimento é apresentada na Figura 4.30.

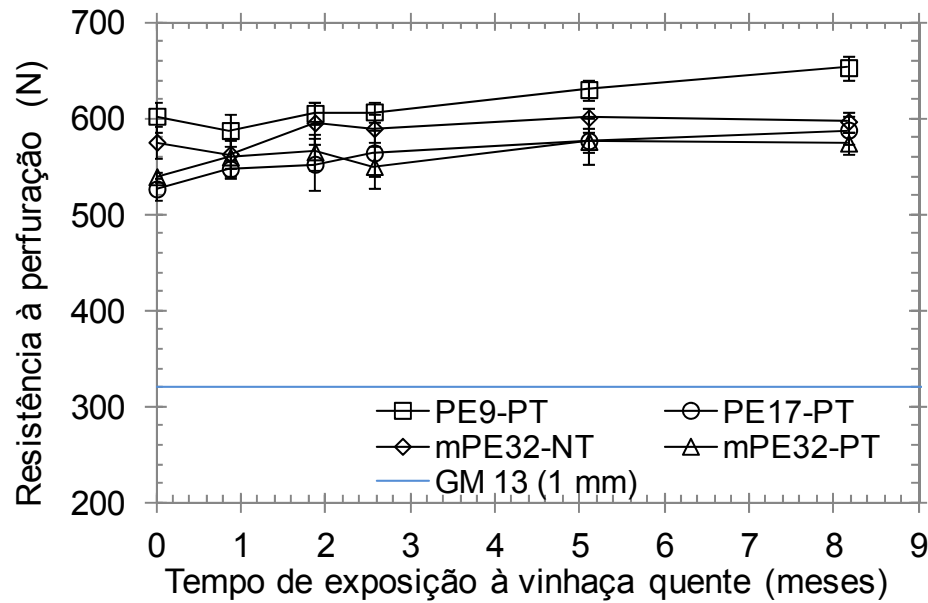


Figura 4.30 Resistência à perfuração dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

Os resultados mostram todos os materiais atendem o requisito da norma GM13, que especifica 320 N como resistência mínima à perfuração para geomembranas de 1 mm de espessura. Também observa-se que não ocorreu variação significativa ao longo do tempo. O ensaio de perfuração é um teste índice, já que as amostras utilizadas são relativamente pequenas e não tem correlação direta com o comportamento da geomembrana em campo. Contudo, esse ensaio é bastante utilizado para avaliar a resistência do material, e nesse caso teve por objetivo observar a ocorrência de modificações ao longo do contato com a vinhaça. Esse comportamento foi previsto pela teoria dos três estágios de degradação das geomembranas. Perda em propriedade mecânica será observada somente após o estágio de decaimento dos antioxidantes, que é a fase em que os materiais se encontram.

Além de medir a resistência à perfuração, foi observado o alongamento sofrido por cada uma das amostras, e os resultados são apresentados na Figura 4.31. A mesma tendência da força de perfuração é observada.

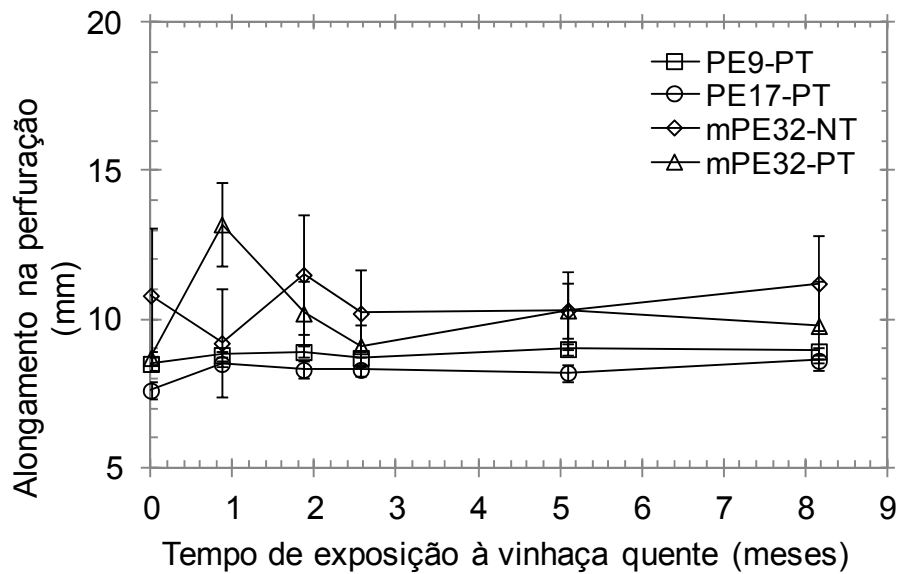


Figura 4.31 Alongamento na força máxima de perfuração dos materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Os resultados de resistência ao rasgo estão reportados na Figura 4.32 e mostram que não há mudança significativa dessa propriedade ao longo do envelhecimento. Os resultados mostram todos os materiais atendem ao requisito da norma GM13, que especifica 125 N como resistência mínima ao rasgo para geomembranas de 1 mm de espessura.

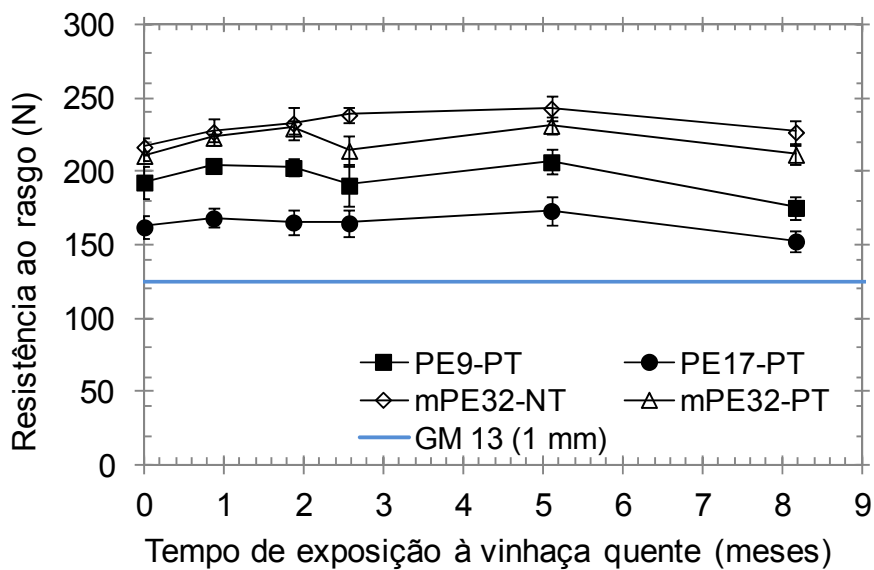


Figura 4.32 Resistência ao rasgo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente e requisito da norma técnica GM13.

O alongamento observado durante o ensaio de resistência ao rasgo é apresentado na Figura 4.33. Observa-se que as resinas PE9-PT e PE17-PT apresentaram baixo alongamento, diferentemente da resina mPE32 com e sem negro de fumo. Esse comportamento pode estar relacionado com a maior orientação das placas de PE injetadas, que em função do menor índice de fluidez são mais propensas à gerar maior orientação.

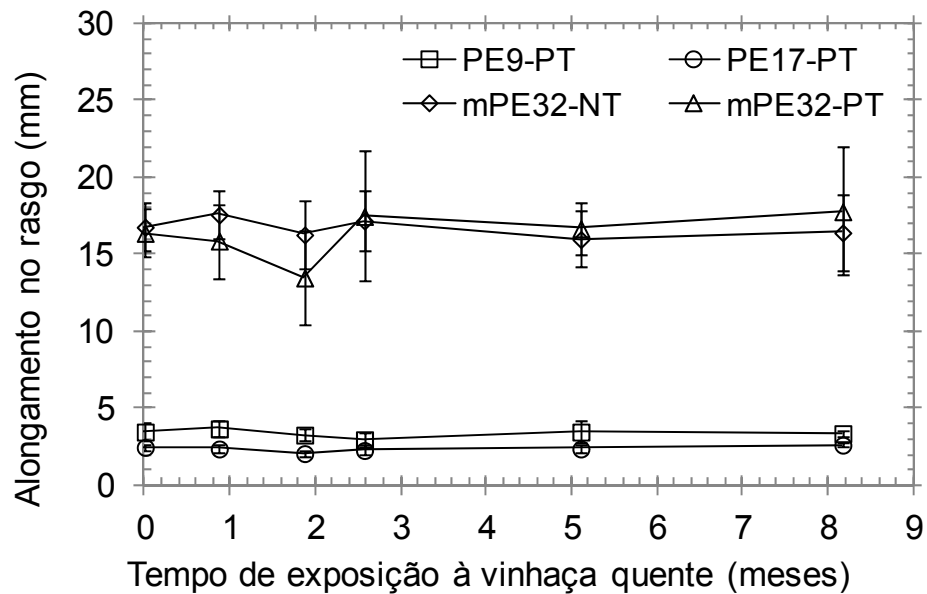


Figura 4.33 Alongamento na força máxima de rasgo para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

O ensaio de tração foi realizado com o objetivo de avaliar o resultado do processo termo-degradativo. As curvas de tração são apresentadas na Figura 4.34 para a amostra PE9-PT.

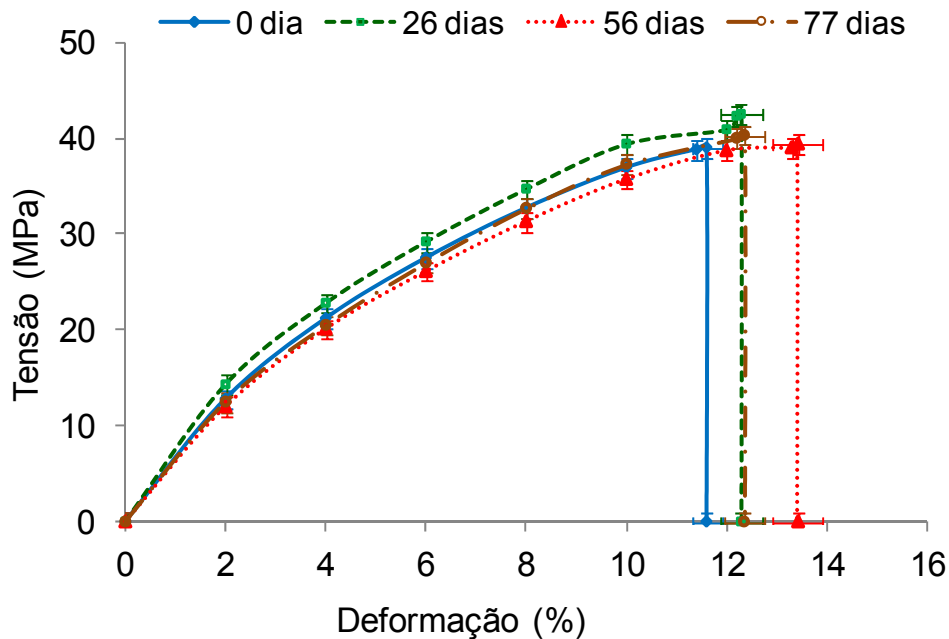


Figura 4.34 Curva de tensão em função da deformação para as placas injetadas de PE9-PT ao longo de 77 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Os resultados da Figura 4.34 não representam o comportamento típico de polietileno, que é um material dúctil e que por isso apresenta claramente ponto de escoamento e de ruptura. O comportamento observado é frágil, e pode ser função do uso do processo de moldagem por injeção para a confecção das placas. Peças moldadas por injeção apresentam estrutura conhecida como “pele-núcleo” “*skin-core*”, ou seja, durante a moldagem o polímero em contato com as paredes do molde resfria-se rapidamente formando a *camada congelada* onde o cisalhamento será máximo. Abaixo desta camada ou no *núcleo* as cadeias poliméricas se orientam na direção de fluxo. Comportamento semelhante foi observado para a estrutura PE17-PT, que são as resinas de menor fluidez, e por isso mais propensas à orientação e formação de amostras com comportamento frágil.

Com o objetivo de confirmar a hipótese de que a observação de um material frágil estava relacionada à orientação, e não ao polietileno utilizado, realizou-se o ensaio de tração em amostras confeccionadas por moldagem por compressão. As curvas de tensão-deformação para as placas injetadas e

moldadas por compressão de PE9-PT e PE32-PT são mostradas na Figura 4.35.

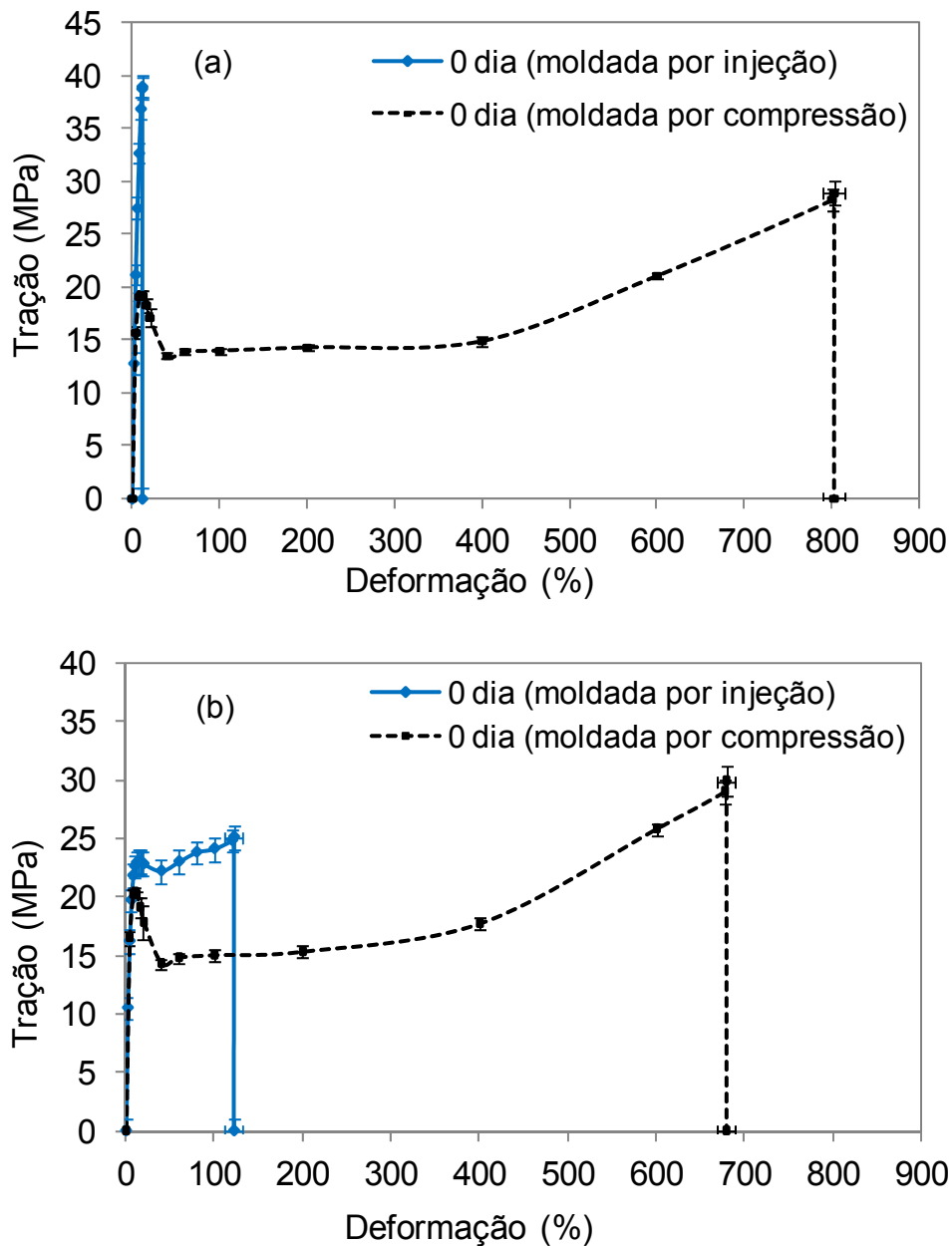


Figura 4.35 Curva de tensão em função da deformação para as placas injetadas e moldadas por compressão para (a) PE9-PT e (b) mPE32-PT sem exposição à vinhaça.

Pode-se observar que a resina mPE32-PT, representada na Figura 4.35 (b) não apresenta o mesmo comportamento frágil observado na PE9-PT. Isso é

devido ao maior índice de fluidez, que resulta em menor orientação durante a injeção.

Amostras da sessão transversal das resinas PE9-PT e PE32-PT foram analisadas no microscópio ótico, e as micrografias são apresentadas na Figura 4.36. As camadas mais claras representam zonas de birrefringência de PE devido à orientação. Observa-se que a espessura da camada orientada, na Figura 4.36 (a), que é de aproximadamente 200 μm , apresenta regiões de delaminação parcial, conforme indicado dentro da área do retângulo branco. A imagem da Figura 4.36 (b) é para o mPE32-PT e também apresenta zona de orientação, que é de aproximadamente 110 μm , menor que no caso anterior.

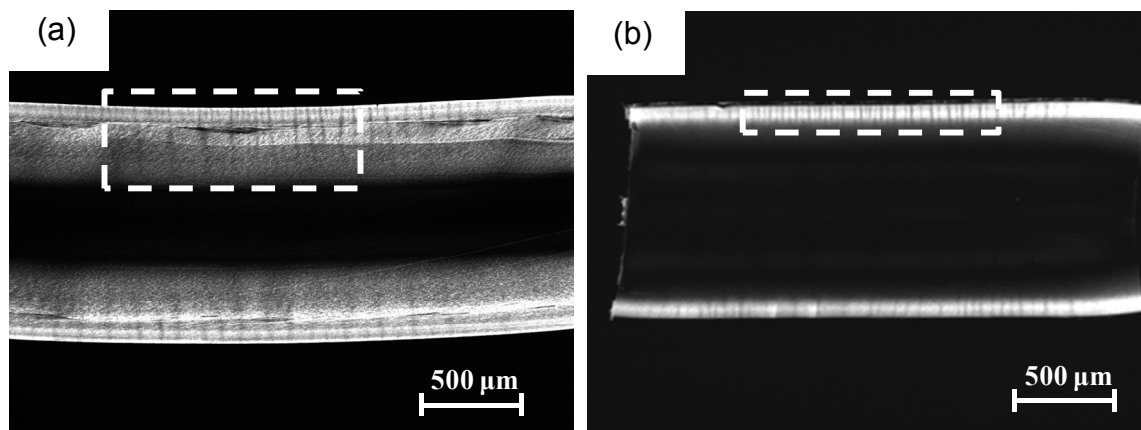


Figura 4.36 Imagens da sessão transversal das placas injetadas (a) PE9-PT e (b) mPE32-PT de amostras sem exposição à vinhaça quente.

Sabe-se que a cristalização, bem como a orientação das moléculas de polímeros semi-cristalinos que resulta da deformação dos materiais fundidos em processo de injeção, geram anisotropia, ou birrefringência. Outra causa importante de anisotropia em polímeros é a devido às tensões geradas durante o resfriamento do fundido no molde de injeção [59]. Com base nas curvas de tração apresentadas e nas imagens de microscopia ótica, observa-se que a orientação gerada durante o processo de injeção afeta o desempenho de resistência e alongamento no ponto de escoamento, assim como no ponto de ruptura. Dessa forma, o foco da avaliação nos resultados do ensaio de tração foi nas possíveis mudanças de propriedade ao longo do tempo, mais do que no valor absoluto em si.

A Figura 4.37 mostra a tensão no escoamento para a resina mPE32 com e sem negro de fumo. Observa-se manutenção da propriedade ao longo do tempo. Comportamento semelhante foi observado para o alongamento no ponto de escoamento. Para as amostras PE9-PT e PE17-PT não foi observado ponto de escoamento, em função da fragilidade das placas, conforme já discutido.

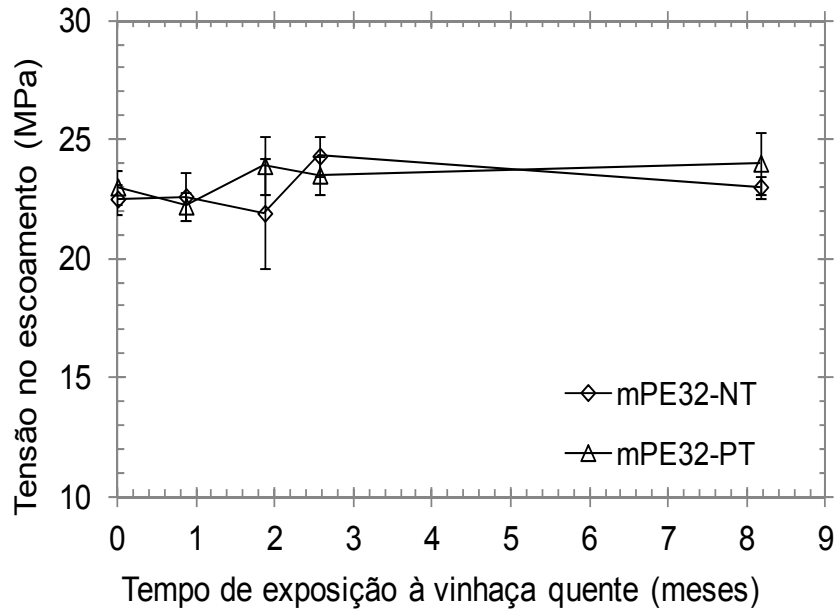


Figura 4.37 Tensão no escoamento para os materiais mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Os resultados de tensão na ruptura são apresentados na Figura 4.38. Os valores para os materiais PE9-PT e PE17-PT são mais alto do que o esperado e isso se deve à orientação das placas.

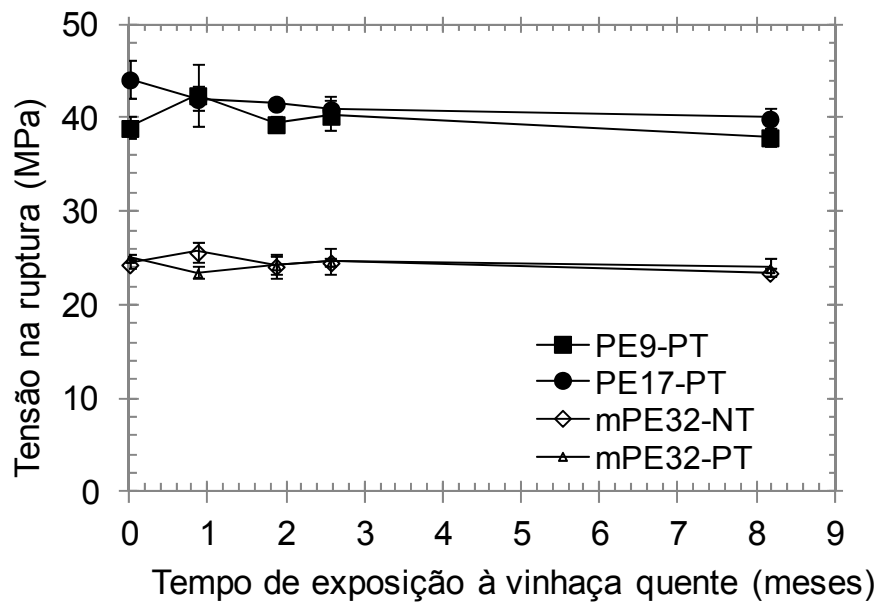


Figura 4.38 Tensão na ruptura para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

O alongamento no ponto de ruptura é apresentado na Figura 4.39.

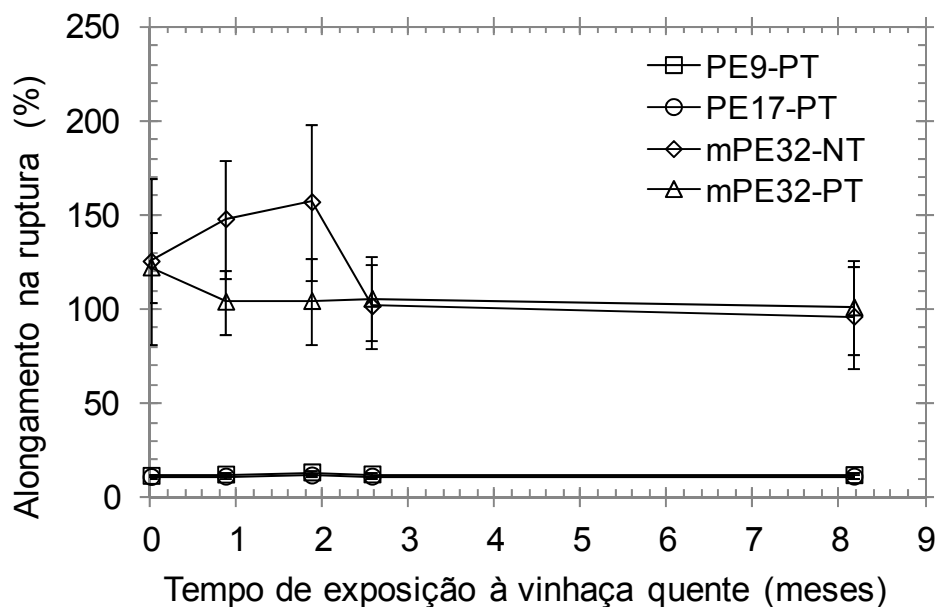


Figura 4.39 Alongamento na ruptura para os materiais PE9-PT, PE17-PT, mPE32-NT e mPE32-PT ao longo dos 245 dias de envelhecimento em vinhaça quente.

Observa-se grande desvio padrão para as amostras mPE32-NT e mPE32-PT, e os resultados observados mostram que não houve alteração do alongamento na ruptura. O baixo alongamento na ruptura para as placas PE9-PT e PE17-PT é devido à orientação molecular gerada durante a preparação das amostras.

4.3 COMPARATIVO ENTRE GEOMEMBRANAS E PLACAS INJETADAS

Observa-se que a duração da primeira fase da vida útil estimada para as placas moldadas por injeção apresentou valores muito semelhantes às geomembranas comerciais. Esse resultado nos permite validar o método de moldagem por injeção para comparar o desempenho de resinas de polietileno quando em contato com a vinhaça quente e fresca, previamente ao uso das resinas para fabricação da geomembrana. O tipo de degradação termo-oxidativa também apresentou a mesma tendência para as geomembranas e as placas, ocorrendo preferencialmente por ramificação nas frações de baixa massa molar.

É importante mencionar que, na prática, uma geomembrana de 2 mm de espessura utilizada no revestimento de lagoas de vinhaça, que trabalha a temperaturas na faixa de 20 a 40°C, tem durabilidade de aproximadamente três anos. Esse valor é inferior ao estimado neste experimento em função de que na utilização real, a geomembrana fica exposta à radiação do ambiente durante todo o período de entressafra, o que acelera a degradação do material. Além disso, durante a instalação da GM na lagoa bem como durante a operação, podem ocorrer danos físicos à manta, que também contribuem para redução do seu tempo de vida útil. Outro diferencial que precisa ser conhecido é que na aplicação real a GM tem somente um dos lados expostos à vinhaça, pois o outro está em contato com o solo.

5 CONCLUSÕES

O trabalho descrito nesse texto compreendeu duas principais etapas: inicialmente trabalhou-se na investigação do comportamento de geomembranas comerciais de polietileno, fabricadas pelo processo de extrusão, quando submetidas à exposição à vinhaça quente e fresca em usina de açúcar e álcool durante 245 dias, e em um segundo momento investigou-se a degradação de diferentes resinas de polietileno, avaliadas sob a forma de placas injetadas, quando submetidas ao mesmo processo de envelhecimento.

Os resultados mostraram que as geomembranas estão na primeira fase de sua vida útil, período durante o qual ocorre o esgotamento dos antioxidantes, sem modificação das propriedades mecânicas. Essa primeira fase da vida útil da geomembrana de 1 mm de espessura foi estimada em 4,3 anos, enquanto que para a geomembrana de 2 mm foi avaliada em 5 anos.

Para as placas moldadas por injeção com diferentes resinas de polietileno e que continham 2,5% de negro de fumo, a primeira etapa da vida útil foi avaliada em 4,4 até 6 anos. Entre as resinas de polietileno avaliadas, observou-se maior durabilidade para a resina bimodal polimerizada em processo de solução da The Dow Chemical Company, que utiliza catalizador metalocênico e comonômero octeno-1.

Após 153 dias de exposição à vinhaça quente e fresca observou-se princípio de degradação termo-oxidativa preferencialmente por ramificação nas frações de baixa massa molar, comportamento observado para as geomembranas bem como para as placas injetadas.

A metodologia proposta, com base no uso de placas moldadas por injeção e a exposição nas condições de campo, foi validada para a estimativa do estágio I da vida útil de geomembranas.

6 COMENTÁRIOS FINAIS

O desenvolvimento do projeto com exposição das amostras em campo envolveu uma série de desafios, desde a escolha da usina até fatores climáticos e sazonais, que foram levados em conta no planejamento do experimento.

O passo inicial foi a seleção da usina de açúcar e álcool para exposição das amostras. Embora todas as usinas tenham geração de vinhaça, muitas delas trabalham com sistema fechado no início do processo, o que significa que o contato com a vinhaça quente não é acessível. Após várias visitas, encontrou-se a usina com sistema que possibilitava o acesso ao tanque de recepção de vinhaça quente. Contudo, o seguimento do projeto não foi imediato, visto que era necessário conseguir a autorização da usina para exposição das amostras. Preparou-se um documento endereçado à usina, explicando o escopo do projeto, com detalhamento da parte experimental, e com croqui da caixa de amostras. Após avaliação da carta, a usina permitiu a imersão da caixa no tanque, estabelecendo a condição de não mencionar o nome da empresa.

O desafio seguinte foi adequar o cronograma do período de exposição das amostras ao efluente com a sazonalidade da safra da cana-de-açúcar, que vai geralmente de abril a dezembro. Isso envolveu a retirada da caixa de amostras ao término da safra, para evitar exposição ao sol, em função do tanque estar vazio. A recolocação da mesma foi feita no início da safra seguinte.

A retirada da caixa de amostras ao final do primeiro período de exposição, em função do término da safra, foi feita por um caminhão contratado. Pelo fato de o veículo ser do tipo baú, e de estar saindo do canavial em companhia de outro veículo, a caminho do laboratório, a situação levantou suspeita das autoridades rodoviárias que nos abordaram, sob suspeita de transporte de carga roubada.

A localização do tanque de recepção de vinhaça quente era em meio ao canavial, e o acesso feito por estrada de terra. Dessa forma, a colocação da caixa e posteriores retiradas periódicas de amostras não podiam ser realizadas em caso de chuva, fato que complicou a logística do experimento. A

organização envolvia também o agendamento com a usina antes de cada visita, a fim de contar com a ajuda de funcionários para a operacionalização de colocação e retirada da caixa, para possibilitar a retirada das placas.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

O processo de degradação de polietileno em vinhaça poderia ser melhor explorado através de tempos mais longos de exposição ao efluente, a fim de observar os estágios II e III de degradação dos materiais. Dessa forma, a vida útil das geomembranas poderia ser avaliada tomando-se por base um maior número de dados experimentais ao longo do tempo, para fazer a correlação. Com um maior tempo de exposição também seria possível comparar mais extensivamente o desempenho das diferentes resinas de polietileno com relação à perda de propriedade mecânica no estágio III de degradação das placas injetadas, bem como correlacionar com a estrutura de cada uma.

Além da exposição à vinhaça quente, também poderia se explorar o contato com vinhaça a outra temperatura, a fim de possibilitar o uso da equação de Arrhenius para estimar a vida útil das geomembrana em diferentes temperaturas.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. GAMSKI, K. Geomembranes: Classification, Use and Performance. *Geotextiles and Geomembranes* 1: 85-117, 1984.
2. GIROUD, J. P. Geotextiles and Geomembranes. *Geotextiles and Geomembranes* 1: 5-40, 1984.
3. NBR ISO 10318:2003 – Geossintéticos: Termos e definições.
4. SCHEIRS, J.: A guide to polymeric geomembranes. John Wiley and Sons Ltda, 2009.
5. ASTM D4439: 2011 - Standard Terminology for Geosynthetics.
6. ABNT NBR 12553:2003 - Geossintético – Terminologia.
7. VERTEMATTI, J. C et al: Manual Brasileiro de Geossintéticos, Edgard Blucher, 2004.
8. VILAR, O. M. . Geossintéticos em Aplicações Ambientais. Anais do IV Simpósio Brasileiro de Geossintéticos e V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Porto Alegre, 203-218, 2003.
9. BREITENBACH, A. J.; SMITH, M. E., P.E. Overview of geomembrane history in the mining industry. In Proceedings of the 8th bi-annual meeting of the International Geosynthetics Society, Japan, 2006.
10. KOERNER, R. M.: Designing with Geosynthetics. Prentice-Hall, 1994.
11. DANIEL, D.E., KOERNER, R.M.: Technical Guidance Document: Quality assurance and quality control for waste containment facilities, U.S. Environmental protection agency, 1993.
12. BUENO, B. S. Propriedades, Especificações e Ensaio em Geossintéticos. IV Congresso Brasileiro de Geossintéticos e V Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental, Porto Alegre, 163-176, 2003.
13. GRI Test Method GM13: Standard Specification for Test Methods, Test Properties and Testing Frequency for High Density Polyethylene (HDPE) Smooth and Textured Geomembranes, 2011.
14. VIDAL, I. G.: Contrato turn-key de instalação de de geomembranas, Revista Engenharia, 2008.
15. Dados do setor sucroalcooleiro, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), <http://www.scalcool.com.br/>, consultado em Set/2013.

16. Dados do setor sucroalcooleiro, União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA), www.unica.com.br/, consultado em Set/2013.
17. BARROS, R. P.; VIÉGAS, P. R. A.; DA SILVA, T. L.; DE SOUZA, R. M., BARBOSA, L.; VIÉGAS, R. A.; BARRETTO, M. C. V.; DE MELO, A. S. Alterações em atributos químicos de solos cultivados com cana-de-açúcar e adição de vinhaça. In: Pesquisa Agropecuária Tropical 40, nº 3: 341-346, 2010.
18. GONÇALVES, D. B.: Workshop “Impactos da evolução do setor sucroalcooleiro no estado de São Paulo”, 2008.
19. DA SILVA, M. A. et al.: Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático, Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e ambiental, V.11 n. 1, 2007.
20. FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A.: Vinhaça de cana-de-açúcar. In: Guaíba Agropecuária, 2000.
21. GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. Energy Policy 36, 2086-2097, 2008.
22. GOMES, M. T. M. S.; EÇA, K. S.; VIOTTO, L. A. Concentração da vinhaça por microfiltração seguida de nanofiltração com membranas. Pesquisa agropecuária brasileira 46, 633-638, 2011.
23. NETO, A. E.; ZOTELLI, L. C. Caracterização das águas residuárias para uso agrícola. Centro de Tecnologia Canavieira. 31 p., 2008.
24. NETO, A. E. Produção Sucroalcooleira SMA-SP: Produção industrial e Resíduos Sólidos. IV Seminário do Centro de Tecnologia Canavieira, 2010.
25. RODRIGUES, D., Ortiz, L. Em direção à sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Brasil. Amigos da Terra and Vitae Civillis, 2006.
26. ZOLIM, C. A.; PAULINO, J.; BERTONHA, A.; DE FREITAS, P. S. L.; FOLEGATTI, M. V. Estudo exploratório do uso da vinhaça ao longo do tempo - I. Características do solo. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental 15, nº 1, 22-28, 2011.
27. UNESP Jaboticabal – Faculdade de Ciências Agrárias e Veterinárias, Departamento de Tecnologia: Termo de Referência para o Workshop Tecnológico de Vinhaça, 2007.

28. Norma CETESB P4.231: Vinhaça – critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola, 2006.
29. LUZ, P. H. C.: Nova tecnologias no uso da vinhaça e alguns aspectos legais. II Simpósio de Tecnologia de Produção de Cana-de-Açúcar, 2005.
30. PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. *Polymer Degradation and Stability* 86, 4450453, 2004.
31. HSUAN, Y.G. and KOERNER, R.M.: Long term durability of HDPE geomembranes: Part I – Depletion of Antioxidants, GRI Report 16, 1995
32. HSUAN, Y.G. and KOERNER, R.M.: Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes, *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE*, 1998.
33. PETERMANN, J. et al.: Growth of polymer crystals during annealing, *Journal of Macromoleclar Science-Physics B* 12 (3), 1976.
34. SCHNABEL, W.: *Polymer Degradation Principles and Practical Applications*. Hanser International, Toronto, 1981.
35. HU, X. Wavelength sensitivity of photo-oxidation of polyethylene. *Polymer Degradation and Stability* 55, 131-134, 1997.
36. ROWE, R.K. and SANGAM, H.P.: Durability of HDPE geomembranes. In *Geotextiles and Geomembranes* 20, 75-95, 2002.
37. MWILA, J., MIRAFTAB M, HORROCKS, A.R.: Effect of carbon black on the oxidation of polyolefins - An overview, *Polymer Degradation and Stability* 44, 351-356, 1994.
38. DE PAOLI, M.A.: *Degradação e Estabilização de Polímeros*. Chemkeys, 2008.
39. CELINA, M. C. Review of polymer oxidation and its relationship with materials performance and lifetime prediction. *Polymer Degradation and Stability*, 96, p. 1, 2013.
40. LAVOIE, F.L.: *Dissertação de mestrado em Geotecnia: Estudo do fenômeno de fissuramento sob tensão (stress cracking) em geomembranas de polietileno (PE) virgens e degradadas*. Universidade de São Paulo, 2006.

41. LODI, P. C.: Dissertação de doutorado em Geotecnia: Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade (PEAD) e de Poli(cloreto de vinila) (PVC). Universidade de São Paulo, 2003.
42. HSUAN, Y.G. and KOERNER, R.M.: Lifetime prediction of polyolefin geosynthetics utilizing acceleration tests based on temperature, Long Term Durability of Structural Material, GRI Report, 2001.
43. ROWE, R.K.; RIMAL, S. & SANGAM, H. Ageing of HDPE geomembranes exposed to air, water and leachate at different temperatures. *Geotextiles and Geomembranes* 27, 137-151, 2009.
44. DING., S.; KHARE, A.; LING, M. T. K.; SANDFORD, D.L WOO, L. Polymer durability estimates based on apparent activation energies for thermal oxidative degradation. *Thermochimica acta* 367-368, 107-112, 2001.
45. NETO, A. E. – IV Seminário – Produção Sucroalcooleira SMA-SP: Produção industrial e Resíduos Sólidos – Centro de Tecnologia Canavieira, 2010.
46. HINSKEN, H.; MOSS, S.; PAUQUET, J.R.; Degradation of polyolefins during melt processing. *Polymer Degradation and Stability* 34, 279-293, 1991.
47. ROWE, R. K.; ASCE, F.; ISLAM, M.Z; HSUAN, Y. G. Effect of thickness on the aging of HDPE geomembranes. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* February ed., 299-309, 2010.
48. Ficha técnica Ciba™ /BASF Irgafos™ 168 Processing Stabilizer, 2005.
49. Ficha técnica Ciba™ /BASF Irgafnox™ 1010 Phenolic primary antioxidant for processing and long-term thermal stabilization, 2010.
50. MUELLER, W.; JAKOB, I. Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes. *Polymer Degradation and Stability* 79: 161-172, 2003.
51. HSUAN, Y.G.; GUAN, Z. Evaluation of the oxidation behavior of polyethylene geomembranes using oxidation induction time tests. Oxidative behavior of materials by thermal analytical techniques, ASTM STP 1326, A.T. Riga G. H. Patterson, eds. ASTM, Philadelphia, PA, 76-90, 1997.
52. LAVOIE, F. L., BUENO, B. S., LODI, P. C. Desempenho de geomembranas de HDPE após degradação ultravioleta e térmica. Anais do VII Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental e VI Simpósio Brasileiro de Geossintéticos, Belo Horizonte, 2011.

53. TARNOWSKI, C; BALDAUF, S. Ageing resistance of HDPE-geomembranes – Evaluation of long-term behavior under consideration of project experiences. *Geosynthetics*, J., Millpress, Rotterdam, N.L.D., pp. 359-362, 2006.
54. JEON, H.; BOUAZZA, A.; LEE, K. Y. Depletion of antioxidants from an HDPE geomembrane upon exposure to acidic and alkaline solutions. *Polymer Testing* 27, 434-440. 2008.
55. ABDELAAL, F. B.; ROWE, R. K.; SMITH, M.; THIEL, R. OIT depletion in HDPE geomembranes used in contact with solutions having very high and low pH. *Proceedings of Pan-Am CGS Geotechnical Conference*, Toronto, Canadá, 2011.
56. EPA 9090A – Compatibility Test for Wastes and Membrane Liners. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1992.
57. Abramento, M. & Rizzoli, W. - “High-Temperature Durability Tests on HDPE Geomembrane and Ethanol Byproducts”. *Anais do 9º International Geosynthetics Conference*, p. 78, Guarujá, SP (2010).
58. ARNOUDSE, P. Characterization and Testing Training Course. Technical training at The Dow Chemical Company, 2013.
59. CANEVAROLO, S.V.: *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber, 2007.
60. KONG, Y.; HAY, J.N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polymer* 43, 3873-3878, 2002.
61. ASTM D3895-07 - Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry, 2007. *Book of Standards Volume: 08.02*.
62. NEEDHAM, A. D.; SMITH, J. W. N.; GALLAGHER, E. M. G. The service life of polyethylene geomembrane barriers. *Engineering Geology* 85, 82-90, 2006.
63. CANEVAROLO, S.V. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. Artliber, São Paulo, 2006.
64. CANEVAROLO, S.V. Chain scission distribution function for polypropylene degradation during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability* 709, 71-76, 2000.

65. ASTM D6693-04 (2010) - Standard Test Method for Determining Tensile Properties of Nonreinforced Polyethylene and Nonreinforced Flexible Polypropylene Geomembranes. Book of Standards Volume: 04.13.
66. ASTM D1004-09 - Standard Test Method for Tear Resistance (Graves Tear) of Plastic Film and Sheeting. Book of Standards Volume: 08.01.
67. ASTM D4833-07 (2013) - Standard Test Method for Index Puncture Resistance of Geomembranes and Related Products. Book of Standards Volume: 04.13.
68. CANTU, M. – Técnicas Analíticas Instrumentais para caracterização de polímeros. Relatório Interno The Dow Chemical Company, 2009.
69. KOERNER, R.M.; LORD, A. E & HSUAN, Y.H. Arrhenius Modeling to Predict Geosynthetic Degradation. Geotextiles and Geomembranes 11, 151-183, 1992.
70. Schmid, M. & Affolter, S. Interlaboratory tests on polymers by differential scanning calorimetry (DSC): determination and comparison of oxidation induction time (OIT) and oxidation induction temperature (OIT*). Polymer Testing, 22, 419-428, 2003.
71. PEACOCK, A. J. Handbook of polyethylene: Structures, Properties and Applications. Marcel Dekker, Inc, New York-Basel, 2000.
72. PARVIN, N.; ULLAH, S.; MINA, F. & Gafur, A. Structures and mechanical properties of talc and carbon black reinforced high density polyethylene composites: effects of organic and inorganic fillers. Journal of Bangladesh Academy of Sciences, 37/1, 11-20, 2013.
73. LUNDBACK, M; STRANDBERG, C; ALBERTSSON, A. C; HEDENQVIST, M. S; GEDDE, U. W. Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. Polymer Degradation and Stability 91, 1071-1078, 2006.
74. GILROY, H. M.; CHAN, M. G. Effect of pigments on the ageing characteristics of polyolefins. Polymer Science and Technology 26, 273-287, 1984.
75. HAWKINS, W. L. Polymer Stabilization. Wiley-Interscience, New York, p. 91, 1974.

76. ALLEN, N. S.; EDGE, M.; CORRALES, T.; CHILDS, A., LIAUW, C. M.; CATALINA, F.; PEINADO, C.; MINIHAN, A. & ALDCROFT, D. Ageing and stabilization of filled polymers: an overview. *Polymer Degradation and Stability*, 61, 183-199 , 1998.
77. DOERNER, G.; LANG, R. W. Influence of various stabilizer systems on the ageing behavior of PE-MD-II. Ageing of pipe specimens in air and water at elevated temperatures. *Polymer Degradation and Stability* 62, 431-440 , 1998.
78. PHEASE, T.L.; BILLINGHAM, N.C. & BIGGER, S.W. The effect of carbon black on the oxidative induction time of medium-density polyethylene. *Polymer* 41, 9123-9130, 2000.
79. KRISTON, I.; FOLDES, E.; STANIEK, P. & PUKÁNSZKY, B. Dominating reactions in the degradation of HDPE during long term ageing in water. *Polymer Degradation and Stability*, 93, 1715-1722, 2008.

APÊNDICE A

Tabela I Valores de OIT para as geomembranas de PEAD utilizadas no experimento, antes e após exposição à vinhaça quente.

Material	OIT (min) ao longo do envelhecimento					
	0 dia	26 dias	56 dias	77 dias	153 dias	245 dias
GM1	138 ± 8	119 ± 4	114 ± 6	104 ± 6	87 ± 6	69 ± 8
GM2	104 ± 9	82 ± 2	93 ± 4	115 ± 5	67 ± 6	61 ± 8

Tabela II Valores de antioxidante primário IrganoxTM1010 para as geomembranas de PEAD utilizadas no experimento, antes da exposição à vinhaça e ao longo do envelhecimento.

Material	Irganox TM 1010 (ppm)					
	0 dia	26 dias	56 dias	77 dias	153 dias	245 dias
GM1	1.193	1.108	962	796	616	390
GM2	1.442	1.253	1.191	1.107	550	460

Tabela III Valores de antioxidante secundário IrgafosTM168 total para as geomembranas de PEAD utilizadas no experimento, antes da exposição à vinhaça e ao longo do envelhecimento.

Material	Irgafos TM 168 total (ppm)					
	0 dia	26 dias	56 dias	77 dias	153 dias	245 dias
GM1	3.027	2.802	2.846	2.467	2.488	2.526
GM2	1.377	1.338	1.309	1.298	1.117	1.219