

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DO TENSOFISSURAMENTO EM GEOMEMBRANAS DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDADE UTILIZADAS EM ATERROS DE RESÍDUOS**

Márcio José Oliveira Frangipani

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre
2018

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DO TENSOFISSURAMENTO EM GEOMEMBRANAS DE POLIETILENO DE
ALTA DENSIDADE UTILIZADAS EM ATERROS DE RESÍDUOS**

Márcio José Oliveira Frangipani

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre
2018

Esta Dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luis Catto (UNIVATES)

Prof. Dr. Edson Luiz Francisquetti (IFRS)

Prof. Dr. Jackson Muller (UNISINOS)

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

“O importante é ter sem que o ter te tenha.”

Millôr Fernandes (1923 a 2012)

DEDICATÓRIA,

Minha esposa e filhos

AGRADECIMENTOS

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana por toda sua dedicação e competência na orientação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Edson Francinqueti, ao LAPOL/UFRGS pelo apoio e utilização de seus laboratórios e equipamentos e aos meus colegas Gabriela Ritter, Mariana Cardoso, Arthur Segaspini, Roberto Rodrigues, Rafael Dalagnol e demais colegas do Lapol.

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul – IFRS Campus Sapucaia e Farroupilha, pelo apoio recebido e pelo uso dos laboratórios e seus equipamentos.

À Essencis Soluções Ambientais S. A. pelo material fornecido de sua unidade de Capela de Santana.

A todos que colaboraram, direta ou indiretamente, o meu reconhecimento.

À minha esposa, Marta e aos meus filhos, Marcelo, Caio e Luca pelo apoio, incentivo e estarem sempre ao meu lado.

Por fim agradeço principalmente a Deus pelo dom da vida e tantas bençãos que me concedeu entre as quais a possibilidade de ter realizado este trabalho.

Meu muito obrigado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	OBJETIVO	19
2.1	OBJETIVO GERAL.....	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1	RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS	20
3.1.1	Motivo de preocupação ambiental mundial	20
3.1.2	Geração de Resíduos Sólidos Urbanos	20
3.1.3	Composição dos resíduos sólidos urbanos	22
3.2	ATERROS SANITÁRIOS	23
3.2.1	Características ambientais no interior da célula do aterro.....	25
3.2.2	Composição do chorume.....	28
3.3	GEOMANTAS/GEOMEMBRANAS.....	29
3.3.1	Definições.....	29
3.3.2	Utilização na Engenharia.....	30
3.3.3	Uso de geomembranas em aterros sanitários.....	30
3.3.4	Esforços a que são submetidos às superfícies da célula do aterro e ambiente interior a célula do aterro	31
3.3.4.1	Esforços Mecânicos	31
3.3.4.2	Esforços devido à dilatação	34
3.3.5	Fabricação de geomembranas de PEAD	35
3.3.5.1	O Polietileno e o PEAD	35
3.3.5.2	Geomembrana de PEAD.....	39
3.3.5.3	Produção da geomembrana.....	41
3.4	DEGRADAÇÃO	43
3.4.1	O Fenômeno “ <i>Stress Cracking</i> ”.....	48
3.4.1.1	Características do Stress Cracking [49].	49
4	PARTE EXPERIMENTAL	51
4.1	MATERIAIS	51
4.2	METODOLOGIA.....	51
4.3	PREPARO DOS CORPOS DE PROVA	55
4.4	ENSAIOS DE TENSOFISSURAMENTO AMBIENTAL.....	57

4.4.1	Adaptação do ensaio: Tensofissuramento Ambiental – Corpo de prova dobrado (<i>Bent Strip Environmental Stress Cracking</i>)	57
4.5	ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO	61
4.5.1	Análises Térmicas	61
4.5.1.1	Análise Termogravimétrica – TGA	62
4.5.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial – DSC	62
4.5.2	Análises Físicas	62
4.5.2.1	Absorção de Água.....	62
4.5.3	Análises Mecânicas.....	62
4.5.3.1	Ensaio de Tração	62
4.5.3.2	Dureza.....	63
4.5.4	Análises Reológicas	63
4.5.5	Análises Morfológicas	64
4.5.5.1	Microscopia Óptica.....	64
4.5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura - MEV	64
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	65
5.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS	65
5.2	PROPRIEDADES FÍSICAS.....	68
5.2.1	Absorção de Água.....	68
5.3	PROPRIEDADES MECANICAS.....	70
5.3.1	Dureza.....	70
5.3.2	Propriedade de Tração.....	71
5.3.2.1	Tração da Etapa 1	71
5.3.2.2	Tração da Etapa 2: Amostras envelhecidas após tenso-fissuramento.....	74
5.4	PROPRIEDADES REOLÓGICAS	78
5.5	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS.....	82
5.5.1	Análise de Fissuras (Microscopia Óptica)	82
5.5.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	85
6	CONCLUSÃO	87
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	89
8	BIBLIOGRAFIA.....	90

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição de RSU no Brasil por tipo de destinação final (ton./dia)	21
Figura 2: (a) Aterro Positivo [23], (b) Aterro Negativo e (c) Aterro em Rampa	25
Figura 3: Esquema das reações de degradação da matéria orgânica no interior da célula de aterros de resíduos sólidos.....	27
Figura 4: Temperatura no interior da célula do aterro sanitário em função da idade dos resíduos e da profundidade	27
Figura 5: Monitoramento da temperatura no interior da célula do lixão da cidade de Maceió no período de 12 dias na época de seca, em dezembro de 2004.	28
Figura 6: Exemplificação das várias possibilidades de esforços que a geomembrana pode vir a sofrer nas várias fases de operação de um aterro sanitário.....	32
Figura 7: Forças atuantes na geomembrana instalada na parede lateral do aterro sanitário	32
Figura 8: Imagem de um talude com unclinação conforme considerado no desenho esquemático anterior. Talude com inclinação aproximada de 60° graus	33
Figura 9: Imagens de ondas formadas pelo efeito da dilatação (geomanta exumada)	34
Figura 10: Representação esquemática de uma macromolécula de PEAD (a) destacando o monômero etileno e (b) representação espacial	35
Figura 11: Representação esquemática da macromolécula do Polietileno de Alta Densidade PEAD e do Polietileno de baixa densidade PEBD.....	37
Figura 12: Representação da macromolécula polimérica constituinte da geomembrana.	40
Figura 13: Imagens ilustrativas da matriz de uma extrusora par filmes: (a) matriz plana, (b) funcionamento da matriz, (c) ajuste da matriz	41

Figura 14: Extrusora para filme plano	42
Figura 15: Produção de geomembrana – Calandras	42
Figura 16: Produção de filmes plásticos pelo processo de extrusão sopra	43
Figura 17: Cisão homolítica: cada elétron liga-se a um dos fragmentos	43
Figura 18: Cisão heterolítica: o par de elétron liga-se somente a um fragmentos.	43
Figura 19: Representação esquemática: (a) cisão das ligações da cadeia principal e (b) da cadeia lateral	44
Figura 20: Representação da reação de reticularização (a) ciclização (b).....	44
Figura 21: Reação do oxigênio com o macroradical alquila, formando radical peroxila.	45
Figura 22: Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido	45
Figura 23: Reação de decomposição do hidroperóxido formando os radicais alcoxila e hidroxila	45
Figura 24: Reação de terminação, reação entre um macroradical peroxido com água formando um grupo álcool e um hidroperoxido	45
Figura 25: Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxíla	46
Figura 26: Microfissura resultante de aplicação de tensão constante	48
Figura 27: Ampliação da fissura resultante de adsorção do fluído	49
Figura 28: Fluxograma da metodologia usada para desenvolvimento de esta pesquisa	52
Figura 29: Aterro Sanitário Essencis – Capela de Santana/RS.....	53
Figura 30: Processo de instalação da impermeabilização da ampliação da célula de deposição de resíduos.....	53
Figura 31: Operação de instalação da nova geomembrana na ampliação da célula de deposição de resíduos.....	54

Figura 32: Localização dos pontos de retirada das amostras: Geomanta exumada F e L (a) e Geomanta nova (b)	54
Figura 33: Características e dimensões dos corpos do tipo IV.....	55
Figura 34: Características e dimensões dos corpos de prova conforme Norma ASTM D1693-01	56
Figura 35: Características e dimensões dos corpos de prova Tipo Vc.....	57
Figura 36: Corpo de prova com o chanfro	58
Figura 37: Corpos de prova inseridos no suporte	58
Figura 38: Imagens de Corpo de provas das amostras LE, LT, FE, FT, NE, NT (a) inseridos no suporte, e (b) o conjuntos imersos em solução de tensoativo	59
Figura 39: Imagens do local em que foi coletado o chorume, na entrada de chorume nas lagoas de tratamento (a), e (b) recipientes com os suportes de amostras na estufa à 60°C	59
Figura 40: Verificação quinzenal das amostras.....	60
Figura 41: Vista das amostras retiradas ao final do período de ensaio	60
Figura 42: Amostras providas de orifício central.....	61
Figura 43: Amostras no recipiente com solução de Igepal.....	61
Figura 44: Ensaio de tração	63
Figura 45: Curvas sobrepostas de TG e DTG das amostras avaliadas.	65
Figura 46: Curvas térmicas das amostras avaliadas: TG curvas (a) DTG curvas (b)	66
Figura 47: Curvas de DSC das amostras das geomembranas de PEAD.....	67
Figura 48: Resultado do ensaio de absorção de água das amostras no período de 96 horas.....	68
Figura 49: Resultado do ensaio de Dureza Shore D das amostras avaliadas após envelhecimento	70

Figura 50: Resultado do ensaio de tração nas amostras antes dos processos de envelhecimento	73
Figura 51: Módulo de Elasticidade das amostras envelhecidas transversal da máquina.....	75
Figura 52: Módulo de Elasticidade das amostras envelhecidas sentido da máquina.....	75
Figura 53: Resultado do ensaio de Tração após envelhecimento por tenso fissuramento de: a) Amostras do fundo; b) Amostras da lateral e c) Amostras da manta nova.....	76
Figura 54: Relações entre massa molar e distribuição da massa molar no ponto em que os módulos apresentam a mesma frequência	78
Figura 55: Curvas logarítmicas do módulo de armazenamento e de perdas em função da frequência do ensaio DRS: a) Amostras do fundo; B) Amostras da lateral e C) Amostras da manta nova.	79
Figura 56: Curvas do Modulo de Armazenamento G' e Módulo de Perdas G'' indicando em destaque dos pontos de cruzamentos das amostras: a) do fundo; b) da lateral e c) da manta nova.	81
Figura 57 a-c: Imagem da superfície das amostras envelhecidas (lateral e dorso) após ensaio de <i>stress-cracking</i>	83
Figura 58 a-c: Imagem da superfície das amostras envelhecidas e novas (lateral e dorso) após ensaio de <i>stress-cracking</i>	84
Figura 59: Imagem da superfície da amostra (dorso) após ensaio de stress-cracking, destacando a fratura	85
Figura 60: Imagem da amostra: (a) Vista da fratura (imagem 200x) e (b) extremidade da fratura (Imagem 6000x).	86

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade e tipos de aterros existentes no Brasil em 2015 e 2016	21
Tabela 2: Composição gravimétrica estimada média dos resíduos sólidos urbanos brasileiros	23
Tabela 3: Característica e composição média do chorume em fase ácida e metanogênica	29
Tabela 4: Principais propriedades do PEBD e PEAD	38
Tabela 5: Características mecânicas de filmes de PEBD e PELBD	39
Tabela 6: Valor energético característico de cada ligação entre átomos de carbono.....	46
Tabela 7: Características/localização das amostras da geomembrana	55
Tabela 8: Descrição dos corpos de prova dos ensaios de tração	55
Tabela 9: Descrição dos corpos de prova dos ensaios de corpo de prova dobrado .	56
Tabela 10: Descrição dos corpos de prova dos ensaios tração e propagação de fissura	57
Tabela 11: Resultados da análise térmica de TGA das amostras avaliadas.....	67
Tabela 12: Resultados da análise térmica de DSC das amostras avaliadas.	68
Tabela 13: Resultado do ensaio de absorção de água	69
Tabela 14: Módulo de Elasticidade e Tensão no Escoamento – Amostras logo após serem coletadas.....	72
Tabela 15: Modulo de Elasticidade e Tensão no Escoamento–Amostras envelhecidas e estressadas.	74

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABRELP: Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

ASTM: American Society Testing and Materials

CETESB: Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

CNUMAD: Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento

CSPE-R: Polietileno clorossulfonado reforçado

DSC: Calorimetria diferencial por varredura

EPDM: Terpolímero de etileno propileno e dieno

ESC: “*Stress cracking*” ambiental

GPC: Cromatografia por permeação em gel

HDPE: Polietileno de alta densidade

IPEA: Instituto de pesquisa econômica aplicada

LLDPE: Polietileno linear de baixa densidade

MEV: Microscopia eletrônica de varredura

MO: Mão de obra

MOD: Módulo

NBR: Norma Brasileira

NCTL: “*Single point notched constant tensile load test*”

ONU: Organização das Nações Unidas

PE: Polietileno

PEAD: Polietileno de alta densidade

PELBD: Polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM: Polietileno de ultra alta massa molecular

PEUBD: Polietileno de ultra baixa densidade

PVC: Policloreto de vinila

RSU: Resíduo sólido urbano

SCRS: Sistema de contenção de resíduos sólidos

SEC: Cromatografia por exclusão de tamanho

Tc: Temperatura de cristalização

TGA: Análise termogravimétrica

UFRJ: Universidade Federal do Rio de Janeiro

UHMWPE: Polietileno de ultra alta massa molecular

ULDPE: Polietileno de ultra baixa densidade

USP: Universidade de São Paulo

RESUMO

As geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) são amplamente utilizadas em obras na área de meio ambiente como barreira impermeabilizante para evitar a contaminação das águas subterrâneas, pelas suas características de alta resistência química, flexibilidade e baixa permeabilidade a líquido e gases. Baseando-se no fato de que o aterro sanitário é recomendado atualmente como a melhor alternativa para o destino final das milhares de toneladas de resíduos sólidos gerados diariamente nas cidades e que, geomembranas de PEAD são utilizadas como reforço de impermeabilização nestas estruturas, o presente trabalho tem como objetivo avaliar as perdas de propriedade causadas pelas condições as quais a geomembrana encontra-se submetida quando instalada na célula de um aterro sanitário. Para tanto foram retiradas amostras da geomembrana impermeabilizante de um aterro sanitário que se encontrava sob resíduos há aproximadamente 1 ano. Estas amostras, juntamente com amostra de uma geomembrana nova, disponibilizada no próprio aterro, foram submetidas a dois tipos de ensaios: o primeiro ensaio, tensofissuramento ambiental de corpo de prova dobrado (*Bent Strip Environmental Stress Cracking*). Neste ensaio algumas amostras foram banhadas em solução tensoativa, conforme preconiza a norma, enquanto outras foram ensaiadas banhadas em chorume, numa adaptação à metodologia normalizada. No segundo ensaio, corpos de prova obtidos das amostras das geomembranas foram submetidos a processo de envelhecimento parte em banho com solução tensoativa e parte com chorume. Após ambos os ensaios, as amostras e corpos de prova foram caracterizadas por ensaios térmicos, físicos, mecânicos, reológicos e morfológicos. No ensaio de tensofissuramento de corpo de prova dobrado não foi possível identificar a propagação de trinca ou fratura nas amostras porém foi possível identificar por MEV o início de microfissuras. Com base nos resultados reológicos e de tração modificado (gravatas) foi possível comprovar o processo de degradação química do polímero que ocorre pelas condições em que a geomembrana é submetida quando instalada em uma célula de aterro sanitário, notadamente sua porção localizada no talude lateral do aterro.

ABSTRACT

High-density polyethylene geomembranes (HDPE) are currently widely used in environmental work as a waterproofing barrier to prevent contamination of groundwater, due to its characteristics of high chemical resistance, flexibility and low permeability to liquid and gases. Based on the fact that the landfill is currently recommended as the best alternative for the final destination of the thousands of tons of solid waste generated daily in our cities and that HDPE geomembranes are widely used as waterproofing reinforcement in these structures, the present work has as objective to evaluate properties losses caused by the conditions to which the geomembrane is submitted when installed in a cell of a landfill. For that purpose, exhumed samples from the cell of a sanitary landfill that had been under residues for approximately 1 year were obtained. These samples, together with a sample of a new geomembrane, made available in the own landfill, were submitted to two types of tests: The first one was bent strip environmental stress cracking test. In this test, some samples were bathed in a surfactant solution, according to the norm, while others were bathed in landfill leachate in an adaptation to the standard methodology. In the second test, test bodies obtained from the geosynthetics samples were submitted to aging process, part in a bath with surfactant solution and part with landfill leachate. After both tests, the test bodies, obtained from the geosynthetics samples, were characterized by thermal, physical, mechanical, rheological and morphological tests. In the bent strip environmental stress cracking test there was no possible to identify the propagation of crack or fracture in the samples; however it was possible to identify with scanning electron microscopy the beginning of microcracks. Based on the rheological and modified traction (ties) results it was possible to prove the chemical degradation process of the polymer that occurs due to the conditions in which the geomembrane is submitted when installed in a landfill cell, especially in its portion installed in the side embankment of the landfill.

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional junto ao alto consumo de embalagens descartáveis, tem como consequência a geração de volumes crescentes de resíduos, causando grande impacto ambiental que tem-se acentuado durante os últimos anos. Problemas relacionados com a degradação que as atividades humanas têm causado ao meio ambiente, que até pouco tempo eram ignorados, são uma das preocupações atuais, não só do meio técnico, mas também da população em geral e do poder público [1].

A correta disposição final das 71,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos gerados no Brasil somente no ano de 2016 [2] desponta como sendo um verdadeiro desafio aos órgãos públicos e à sociedade, já que sua má gestão proporciona enormes gastos e severos impactos ambientais como poluição do ar, do solo e das águas superficiais e subterrâneas.

O aterro sanitário é um aprimoramento de uma das técnicas mais antigas utilizadas pelo homem para descarte de seus resíduos, o aterramento. Modernamente, é uma obra de engenharia que tem como objetivo acomodar resíduos no solo em menor espaço, causando o menor dano possível ao meio ambiente ou à saúde pública [3]. Essa técnica consiste basicamente na compactação dos resíduos no solo, na forma de camadas que são periodicamente cobertas com terra ou outro material inerte. Ainda que seja o método sanitário mais simples de destinação final dos resíduos sólidos urbanos, o aterro sanitário exige cuidados especiais e técnicas específicas a serem seguidas [4]. Entre os cuidados especiais, um dos mais importantes é confinar os resíduos com barreiras impermeáveis, evitando assim a contaminação das águas subterrâneas. De modo a garantir mínimas taxas de permeabilidade do solo foi disseminado no Brasil, a partir da década de 80, a utilização de geomembranas, sendo a mais utilizada a manta de polietileno de alta densidade (PEAD), por suas características de alta resistência química, flexibilidade e baixa permeabilidade a líquidos e gases [5].

Estima-se que a massa de resíduos depositada gere ao longo de 20 anos gás metano, o que indica ainda estar havendo, no interior da célula, os processos bioquímicos de degradação da porção orgânica dos resíduos, gerando também,

além da fase gasosa, fase líquida, composta principalmente de ácidos orgânicos e nitrogênio na forma de amônia no chamado chorume [4].

Dos 2.518 depósitos de resíduos existentes em todo o território nacional no ano de 2016, 687 depósitos (27%) utilizam processos de impermeabilização de sua base [6], no entanto, a eficiência da geomembrana como controle e desvio de fluxo esta diretamente relacionada com a integridade de sua superfície.

Há ainda uma grande defasagem entre o conhecimento técnico científico do funcionamento das geomantas e a manutenção de suas propriedades ao longo do tempo. Uma das questões mais pertinentes nas estruturas em que os geossintéticos estão presentes é a possibilidade de redução da resistência em função da degradação destes materiais [7].

Entre as causas desta degradação destacam-se o calor, tensões mecânicas, ataques químico ou biológico [8]. Todos estes fatores encontram-se presentes no interior de uma célula de aterro de resíduos sólidos. Ataques químicos e biológicos podem ocorrer pelas substâncias resultantes do processo de decomposição bioquímica dos resíduos [4,9,10], e solicitações mecânicas estarão sempre presentes, resultantes dos esforços de compressão e abrasão pela massa dos resíduos depositados dos esforços de tração e cisalhamento que ocorrem nos taludes laterais da célula do aterro. O calor também está presente, resultado das reações de degradação dos resíduos, em geral reações exotérmicas, podendo atingir temperaturas próximas a 60°C [11-13]. Importante considerar, neste ambiente de esforços e presença de agentes agressivos, a possibilidade de haver o início prematuro de rachaduras e fragilização do material, num processo degradativo conhecido como “*environmental stress cracking*” (tensofissuramento ambiental) ou ESC, fenômeno responsável, segundo Jansen [14], por 15% das falhas de peças plásticas.

No presente trabalho buscou-se realizar a avaliação do tensofissuramento em geomembranas utilizadas em aterros sanitários. Foram obtidas amostras de geomantas exumadas de um aterro de resíduos industriais que, durante o período aproximado de 1 (um) ano ficaram submetidas à esforços de compressão e abrasão pela massa de resíduos (espécime retirada da manta do fundo do aterro) e esforços de tensão e cisalhamento (espécie retirada da manta do talude lateral), além de

espécime retirada do rolo de geomanta nova que seria utilizada nas obras de ampliação do aterro. Inicialmente amostras da geomembrana, de acordo com sua origem (Fundo, Lateral e Nova) foram submetidas a ensaios térmicos e ensaio de tração. Posteriormente parte das amostras foram submetidas ao ensaio de tensofissuramento em ambiente agressivo, com agentes líquidos agressivos (tensoativo e chorume) e temperatura de 60°C por um período de 1.500 horas. O restante das amostras foram submetidas somente ao processos de envelhecimento agressivo e posteriormente submetidas a ensaios de tração. Após avaliou-se as alterações em suas propriedades térmicas, físicas, mecânicas, morfológicas e reológicas devidas à fenômenos de degradação.

2 OBJETIVO

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as modificações de propriedades que podem ocorrer em geomembranas de PEAD, comumente utilizadas em aterros sanitários, após envelhecimento acelerado em ambiente simulado de tensofissuramento.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Avaliar a interferência do tipo de líquido (tensoativo e chorume) usado no teste de “*stress cracking*” nas propriedades físicas, mecânicas e reológicas das geomembranas;
- Avaliar influencia do posicionamento das geomembranas (paredes ou base) no aterro sanitário e as alterações de suas propriedades;
- Avaliar a influência da composição e/ou lote do PEAD usado nas geomembranas em relação à degradação por “*stress cracking*”.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS URBANOS

3.1.1 Motivo de preocupação ambiental mundial

A Organização das Nações Unidas – ONU, realizou em 1992, no Rio de Janeiro, a Conferência das Nações Unidas sobre o Meio Ambiente e o Desenvolvimento – CNUMAD, que veio popularmente a ser conhecida como RIO 92, tendo contado com a participação de 172 países, dos quais, 116 chefes de estado [15].

Entre os acordos assinados encontra-se a AGENDA 21 Global. Trata-se de um programa de ações baseado em um documento de 40 capítulos, em uma tentativa abrangente de promover um novo padrão de desenvolvimento, denominado de “desenvolvimento sustentável”, termo sido primeiramente utilizado em uma das comissões realizadas antecedendo a conferência, sendo definido como “o desenvolvimento que satisfaz as necessidades presentes, sem comprometer a capacidade das gerações futuras de suprir suas próprias necessidades” [16].

Dentre vários assuntos, a AGENDA 21 trata da problemática dos resíduos sólidos urbanos: manejo ambientalmente saudável, redução, potencialização de reuso, reciclagem, destino final ambientalmente adequado e ampliação da cobertura do serviço. Como diretriz científica e tecnológica, a Agenda 21 indica a formatação de materiais sobre questões como a integração do planejamento do uso das terras para estabelecimento humano com o depósito de resíduos, evidenciando as relações entre planejamento urbano, meio ambiente e resíduos sólidos.

Além disso a AGENDA 21 trata também da proteção da qualidade e da oferta dos recursos de água doce, abordando e ressaltando temas que tem influência no trato dos resíduos sólidos [17].

3.1.2 Geração de Resíduos Sólidos Urbanos

No Brasil, no ano de 2016, foram gerados aproximadamente 78,3 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos dos quais 41,7 milhões (58,4%) seguiram

para aterros sanitários, uma destinação final tecnicamente indicada, restando, aproximadamente 30 milhões de toneladas que 3.331 municípios brasileiros ainda enviam a lixões ou aterros controlados que não possuem o conjunto de sistemas e medidas necessários para proteção do meio ambiente contra danos e degradações. Na Figura 1, apresenta-se qual o tipo de destinação final é dada à massa de resíduos sólidos geradas no Brasil, comparando-se os anos de 2015 e 2016, tendo como fonte a Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais – ABELP [2].

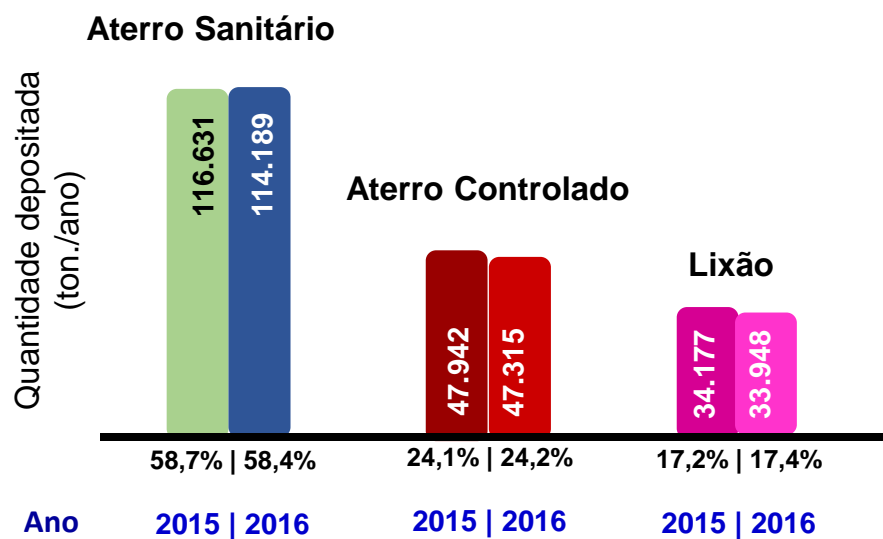


Figura 1 - Distribuição final de RSU no Brasil por tipo de destinação final (ton./dia) [2]

Verifica-se que, apesar dos esforços realizados na área com a implantação da Política Nacional de Resíduos Sólidos, no ano de 2010, observou-se um retrocesso na qualidade da destinação final de resíduos nos anos de 2015 e 2016 [6]. A Tabela 1 apresenta a quantidade de aterros existentes no Brasil no anos de 2015 e 2016.

Tabela 1: Quantidade e tipos de aterros existentes no Brasil em 2015 e 2016 [2]

Disposição Final	Brasil 2015	2016 - Regiões e Brasil					Brasil
		Norte	Nordeste	Centro-Oeste	Sudeste	Sul	
Aterro Sanitário	2.244	92	458	161	822	706	2.239
Aterro Controlado	1.774	112	500	148	644	368	1.772
Lixão	1.552	246	836	158	202	117	1.559
Brasil	5.570	450	1.794	467	1.668	1.191	5.570

Em média foram aplicados R\$ 9,92 mensais por habitante para realizar todo o gerenciamento dos resíduos sólidos e limpeza pública, um mercado que no ano de 2016 movimentou R\$ 27,3 bilhões, com a manutenção de aproximadamente 336 mil empregos diretos, sendo 144 mil na esfera pública e 192 mil em empresas privadas [2,6].

3.1.3 Composição dos resíduos sólidos urbanos

Resíduos sólidos urbanos (RSU) compreendem aqueles produzidos pelas atividades desenvolvidas nos aglomerados de áreas urbanas, de composição bastante diversificada compreendendo desde restos de alimentos, embalagens plásticas, papéis, metais, vidro, refis diversos, retalhos de borracha, de tecidos, madeira, couro, resíduos vegetais, terra, solo, além de compostos considerados perigosos como medicamentos, produtos químicos, lâmpadas, pilhas e baterias, além de resíduos provenientes de atividades comerciais e de pequenas indústrias [18].

Dada a grande diversidade da composição do RSU, inclusive havendo grande variação conforme a época do ano é aconselhada que a determinação da composição fosse realizada caso a caso e conforme a necessidade do estudo ou projeto a ser feito. O IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Avançada, no ano de 2012 [19], realizou um diagnóstico sobre as condições e perspectivas econômicas do gerenciamento dos RSU no Brasil, e entre as várias informações, descreve uma estimativa da composição gravimétrica dos resíduos, conforme a tabela 2.

Destaca-se que, embora seja elevada a participação de resíduos considerados recicláveis (31,9%) a realidade não permite este aproveitamento, uma vez que grande parte destes, ao chegar a usina de reciclagem não é reaproveitada por encontra-se contaminado por material orgânico [18].

Tabela 2: Composição gravimétrica estimada média dos resíduos sólidos urbanos brasileiros [19]

MATERIAIS		COMPOSIÇÃO (%)	
Orgânica	Restos de alimentos, vegetais, ...	51,4	
Reciclável	Metais (2,9%)	Aço	2,3
	Plásticos (13,5%)	Alumínio	0,6
		Plástico filme	8,9
		Plástico rígido	4,6
	Papel	Papel, papelão, Tetrapack	13,1
	Vidro	Vidro	2,4
Outros	Texteis, Couro, Madeira, ...	16,7	
TOTAIS		100	

3.2 ATERROS SANITÁRIOS

A disposição de resíduos sólidos deve ter como objetivo evitar ou minimizar os conhecidos impactos ambientais decorrentes: atração e proliferação de animais, insetos vetores transmissores de doenças, contaminação de solo, águas superficiais, subterrâneas e da atmosfera e suas consequências em longo prazo, além das deformações locais, desmoronamento, erosões e incêndios. São utilizadas três maneiras de disposição final dos resíduos sólidos urbanos (RSU):

- Lixão ou vazadouro;
- Aterro controlado e
- Aterro sanitário.

Lixão ou vazadouro são formas de disposição sobre o terreno sem nenhuma preparação anterior, ficando os resíduos a céu aberto. No aterro controlado os resíduos são dispostos em terreno previamente preparado (nivelado, ou em vala), sendo periodicamente cobertos, podendo ser também compactados. O aterro sanitário é uma obra de engenharia fundamentada em critérios técnicos e normas operacionais específicas que permite o confinamento seguro dos resíduos em termos ambientais e de saúde pública [20]

A Norma Técnica NBR 8419 – Apresentação de Projetos de Aterro Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos [21] define aterro sanitário como sendo: técnica de disposição de resíduos sólidos urbanos no solo, sem causar danos à saúde pública e à sua segurança, minimizando impactos ambientais, método este que utiliza princípios de engenharia para confinar os resíduos sólidos à menor área possível e reduzi-los ao menor volume permissível, cobrindo-os com uma camada de terra na conclusão de cada jornada de trabalho, ou a intervalos menores, se necessário.

A principal providência, essencial ao perfeito confinamento dos resíduos, refere-se à impermeabilização. Desde a seleção da área, este é o principal critério que deve reger a escolha. O aterro deve ser localizado em área com topografia, clima e hidrologia favorável e em área com subsolo de baixa permeabilidade [3-5,21]. A maioria das normas internacionais recomenda que a base do aterro tenha um coeficiente de permeabilidade na ordem de 10^{-7} cm/s. Este valor é baseado nos estudos publicados por Potter e Young [22] e refere-se ao valor de permeabilidade mínima que um solo deve ter para que qualquer fluido somente perpassasse uma barreira formada por 1 metro deste solo após 30 anos, tempo suficiente para que já não haja nenhuma emissão de poluentes pelos resíduos.

Além da impermeabilização o aterro deve contar com sistema de drenagem, coleta e tratamento de chorume; drenagem e queima/aproveitamento de gases; piezômetros de monitoramentos entre outros [3-5,21].

Os aterros sanitários podem ser classificados como: [20]

- Positivos: resíduos dispostos em camadas compactadas sobrepostas acima do nível do terreno, formando configurações típicas de “escada” ou “tronco piramidal”.
- Negativos: resíduos dispostos aproveitando escavações já existentes, antigas pedreiras, minas ou preenchendo valas especialmente feitas para esta finalidade (valas ou trincheiras).

Também há casos de aproveitarem-se encostas e depressões naturais do terreno para ser a célula do aterro, sendo um aterro em rampa. A Figura 2 mostra os três tipos de disposição de resíduos que caracterizam a classificação dos resíduos.

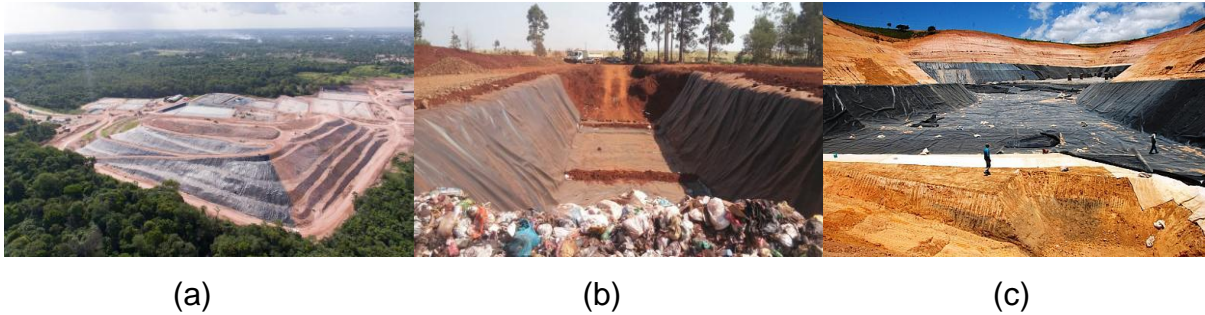
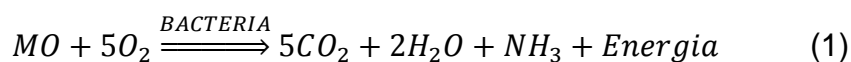


Figura 2: (a) Aterro Positivo [23], (b) Aterro Negativo [24] e (c) Aterro em Rampa [25]

3.2.1 Características ambientais no interior da célula do aterro

A fração orgânica dos resíduos é biodegradada através de uma sucessão de processos complexos nos quais microrganismos (especialmente bactérias) transformam a matéria orgânica em compostos minerais e orgânicos. A natureza dos microrganismos envolvidos e seus produtos permitem distinguir as várias etapas que ocorrem na degradação [26].

Logo após a deposição dos resíduos, inicia-se a atividade dos microrganismos aeróbios. O oxigênio contido nos poros da massa de resíduos é suficiente para suportar a grande proliferação destes organismos. Nesta fase o oxigênio é o receptor de elétrons em reações oxi-redutivas da matéria orgânica que ocorrem no processo de respiração endógena, que apresenta a seguinte reação apresentada na Equação (1):



Onde MO significa matéria orgânica [4,27]

O suprimento de oxigênio dura de uma semana a 30 dias após a deposição da massa de resíduos. Durante esta fase há grande liberação de energia podendo chegar entre 380 a 460 KJ por mol de O₂ consumido [11], podendo a temperatura atingir a 60°C. [12,13]. O pH nesta fase situa-se próximo à neutralidade [4,27,28].

Com o esgotamento do oxigênio inicia-se a etapa anaeróbica, a de mais longa duração e que se estende até a completa mineralização da matéria orgânica, durando dezenas de anos no ambiente interior da célula do aterro [11].

Esta etapa caracteriza-se por uma sucessão de complexas reações interativas entre si. Engloba quatro fases: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese, cada qual com microrganismos atuantes específicos, em ambientes característicos e com subprodutos necessários ao suporte da fase seguinte [4,27,29,30].

Na hidrólise, bactérias fermentativas convertem os compostos orgânicos em ácidos orgânicos complexos, que por sua vez são convertidos em ácidos orgânicos mais simples por bactérias fermentativas na fase acidogênese. Na sequência atuam bactérias capazes de produzir acetato e por fim, a fase metanogênica onde há a produção do gás metano. Ocasionalmente há produção de gás sulfídrico. Observa-se que bactérias sulfogênicas são concorrentes das bactérias metanogênicas na disputa pelo “consumo” dos ácidos orgânicos mais simples [29,30]. A Figura 3 apresenta esquematicamente as sucessivas reações degradativas que se processam a partir da matéria orgânica no interior da célula.

No interior da célula do aterro há um ambiente que pode-se considerar como vários diminutos “reatores biológicos” onde em cada um se processam desde a fase aeróbia até as várias fases das reações anaeróbicas em maior ou menor intensidade dependendo da disponibilidade inicial de matéria orgânica. Há, portanto, a criação de um ambiente que pode limitar-se a um pequeno espaço onde haverá a produção de ácidos orgânicos, oscilações de pH, indo do ácido ao neutro. A energia gerada (reações exotérmicas) elevam a temperatura no interior da célula do aterro.

Estudos realizados no aterro sanitário de Tóquio [11] demonstraram haver significativas variações de temperatura chegando a atingir valores próximos a 60°C como mostrado na Figura 4. Segundo pesquisa de Mariano [31], referente ao monitoramento realizado em época de seca no lixão de Maceió, tem-se temperaturas da massa de resíduos em torno de 54°C, conforme mostrado na Figura 5.

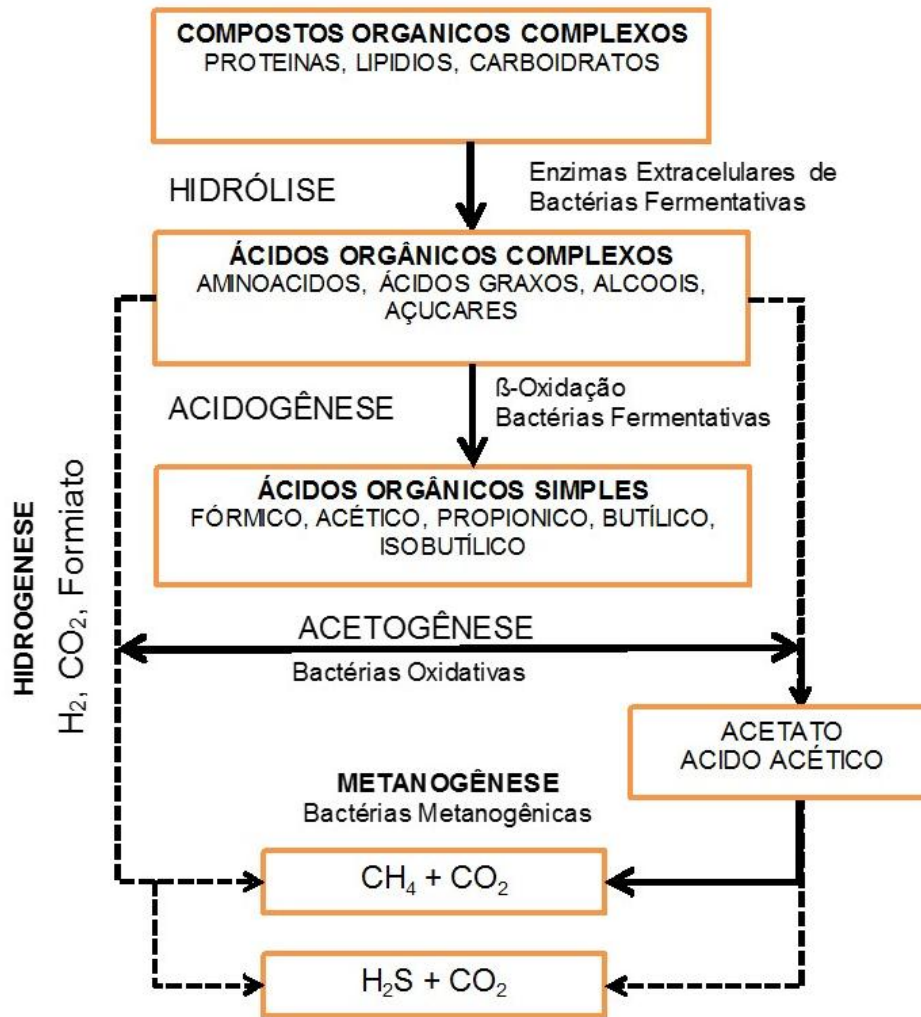


Figura 3: Esquema das reações de degradação da matéria orgânica no interior da célula de aterros de resíduos sólidos [30].

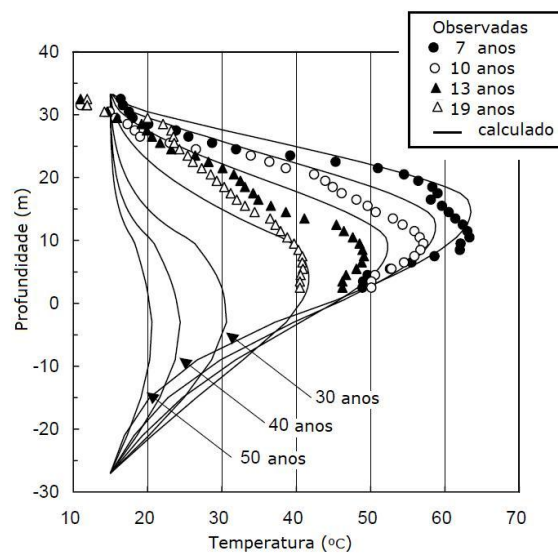


Figura 4: Temperatura no interior da célula do aterro sanitário em função da idade dos resíduos e da profundidade [11]

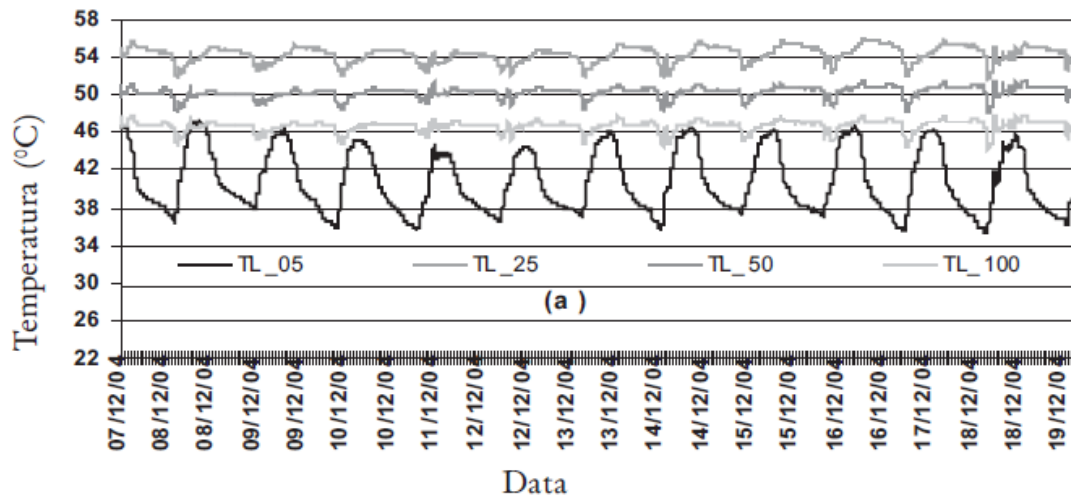


Figura 5: Monitoramento da temperatura no interior da célula do lixão da cidade de Maceió no período de 12 dias na época de seca, em dezembro de 2004 [31].

3.2.2 Composição do chorume

Chorume: Fase líquida da massa de resíduos aterrada, caracterizado principalmente por altas concentrações de matéria orgânica biodegradável, lentamente degradável e nitrogênio amoniacal. É gerado por aproximadamente 20 anos [9]. Contribui para a formação do chorume o teor de umidade do lixo coletado, e a lixiviação que as águas precipitadas no interior da célula do aterro executam ao percolar por entre a massa aterrada. Dada a enorme variedade de substâncias, elementos, valores precipitados, estado de degradação, a composição do chorume é extremamente variada [5].

Souto [27] avaliou análises de chorume de 56 aterros sanitários brasileiros que se encontravam predominantemente na fase de digestão anaeróbia ácida ou metanogênica. A Tabela 3 adaptada dos levantamentos do autor, demonstra os valores médios obtidos.

Tabela 3: Característica e composição média do chorume em fase ácida e metanogênica [27]

Parâmetro	Unid.	FASE	
		ÁCIDA	METANOGENICA
Ph		6,4	7,6
Alcalinidade total	mg/L	16.085	10.163
Turbidez	UNT	320	310
Condutividade	µS/cm	22.615	22.550
DBO5	mg/L de O ₂	27.501	8.602
DQO	mg/L de O ₂	50.045	17.510
NTK	mg/L de N	1.501	2.500
NAT	mg/L de N	1.000	1.500
Nitrito	mg/L de N	-	35
Nitrato	mg/L de N	23	135
Fosforo total	mg/L	130	40
Cloreto	mg/L	2.488	3.460
Sólidos totais	mg/L	22.700	14.600
Sólidos totais voláteis	mg/L	13.389	10.038
Sólidos totais fixos	mg/L	14.220	8.550
Sólidos suspensos fixos	mg/L	3.505	6.204
Ferro total	mg/L	700	360
Cádmio total	mg/L	0,1	0,3
Cobre total	mg/L	0,4	1,5
Cromo total	mg/L	0,6	0,5
Magnésio total	mg/L	58	15
Nitrogênio total	mg/L	3,3	0,7
Zinco total	mg/L	14	18
Chumbo total	mg/L	0,8	3,4
Coliformes totais	NMP/100mL	2,5E+07	1,E+08

3.3 GEOMANTAS/GEOMEMBRANAS

3.3.1 Definições

Geossintético, de acordo com a ASTM D4439-18 [32], é um produto planar, de pequena espessura, fabricado a partir de um material polimérico, que pode ser usado com solo, rocha ou outro material relacionado com a engenharia geotécnica como parte integrante de um projeto, estrutura ou sistema. A Geomembrana é um geossintético de baixíssima permeabilidade, essencialmente utilizada como elemento de barreira para controlar a percolação e o fluxo de líquido e em alguns casos, de gases. Mesmo possuindo funções limitadas quando comparada aos

geossintéticos, as geomembranas tem tido sua aplicação aumentada nas duas últimas décadas em função do maior rigor na regularização ambiental quanto à contaminação do solo e das águas subterrâneas [33].

3.3.2 Utilização na Engenharia

Geomembranas de policloreto de vinila (PVC) começaram a ser utilizadas na década de 40 em aplicações na agricultura e impermeabilização de canais. Na década de 50, principalmente nos EUA, Japão e Holanda, geotêxteis passaram a ser largamente utilizados como elementos de drenagem e filtração em obras contra erosão. Em 1965 foi realizado, na Europa o primeiro uso de geomembrana como contenção de resíduos [34].

Geomembranas de polietileno (PE) começaram a ser produzidas em 1943 na Alemanha e seu uso somente iniciou-se a partir da década de 60. Atualmente, por apresentarem baixa permeabilidade, na ordem de 10^{-10} a 10^{-13} cm/s, funcionam muito bem como barreira impermeável e possuem grande importância na área da engenharia ambiental [34].

No Brasil as primeiras aplicações de geomembranas iniciaram na década de 70, já nas obras ambientais para armazenamento e contenção de resíduos, sendo as mais utilizadas às mantas de PEAD e PVC [35]. Na década de 80 houve um grande impulso na utilização de geossintéticos, o que ensejou a criação de normas técnicas para o setor. Na década de 90, motivado por diversos estudos teóricos, novas aplicações surgiram bem como o lançamento de novos produtos. Em 1998, realizou-se em São Paulo o 1º Curso Sobre Aplicações de Geossintéticos em Geotecnia e Meio Ambiente. Já em 1999 realizou-se no Rio de Janeiro o 1º Simpósio Sul Americano de Geossintéticos [36].

3.3.3 Uso de geomembranas em aterros sanitários

De acordo com Koermer [34], a maioria dos geossintéticos encontra aplicação em obras de proteção ambiental, sendo que o Sistema de Contenção de Resíduos Sólidos (SCRS) o mais completo e complexo tipo de obra de proteção ambiental que os utiliza. Os principais tipos de geomembranas produzidas o são

dos seguintes polímeros:

- PEAD Polietileno de Alta Densidade
- PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade
- PVC - Policloreto de Vinila
- CSPE-R - Polietileno Clorossulfonado Reforçado
- EPDM – Terpolímero de Etileno Propileno, e dieno

A CETESB [5] recomenda, o que é seguido até hoje, que o fundo da célula do aterro seja impermeabilizado através de uma camada compactada de argila com espessura de 60 centímetros e coeficiente de permeabilidade de no máximo 10^{-9} m/s coberto por uma geomembrana de 2 mm de espessura com coeficiente de permeabilidade de 10^{-14} m/s.

Usualmente, para impermeabilização de aterros sanitários utiliza-se de geomembranas de PEAD. Esta preferência se deve principalmente a maior experiência adquirida na aplicação deste material e a sua resistência química [5]. Poucos autores reportam geomembranas compostas de outros polímeros em aterros sanitários no Japão e na França. No Estados Unidos, geomembrana de PVC somente é indicada para coberturas de caráter provisório devido a sua durabilidade e resistência a agentes químicos. Espera-se que com o desenvolvimento de novos aditivos, este polímero venha a ser mais utilizado [37].

3.3.4 Esforços a que são submetidos às superfícies da célula do aterro e ambiente interior a célula do aterro

3.3.4.1 Esforços Mecânicos

As forças que agem na geomembrana em um aterro sanitário incluem o peso da massa de resíduos, do solo de cobertura e a resistência oferecida pelo atrito do solo com a interface da geomembrana, resultando em esforços de tração e compressão [38], além da abrasão. A Figura 6 ilustra os vários tipos de esforços que a geomembrana pode vir a ser submetida nas várias fases possíveis de operação de uma célula de aterro sanitário.

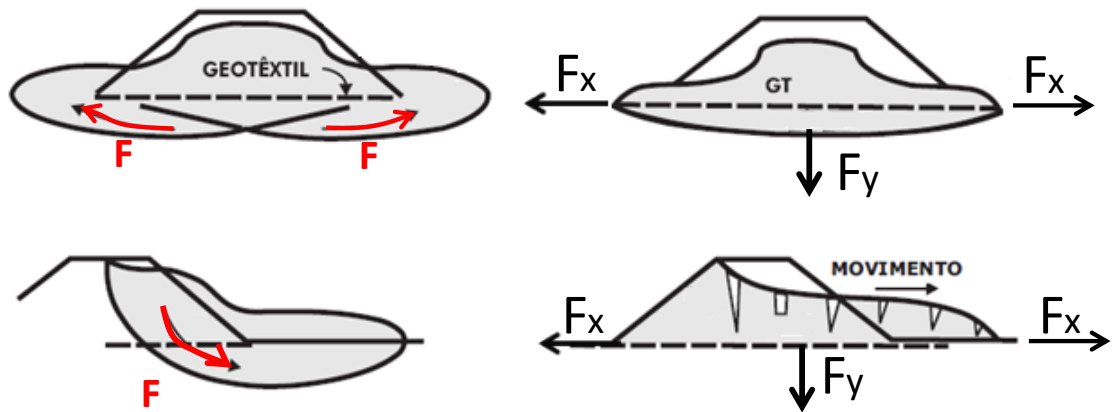


Figura 6: Exemplificação das várias possibilidades de esforços que a geomembrana pode vir a sofrer nas várias fases de operação de um aterro sanitário [36,38].

O contato da geomembrana com o solo não se dá de maneira homogênea, em função da irregularidade do solo (porosidade), assim, a superfície da interface geomembrana/solo não é homogênea e as forças atuantes não se distribuem uniformemente, havendo pontos com concentração de tensão. A Figura 7 ilustra as forças atuantes na geomembrana instalada na lateral do aterro e as equações 2 e 3 referem-se a determinação da tensão resultante em função da massa de resíduos depositada sob um determinado talude.

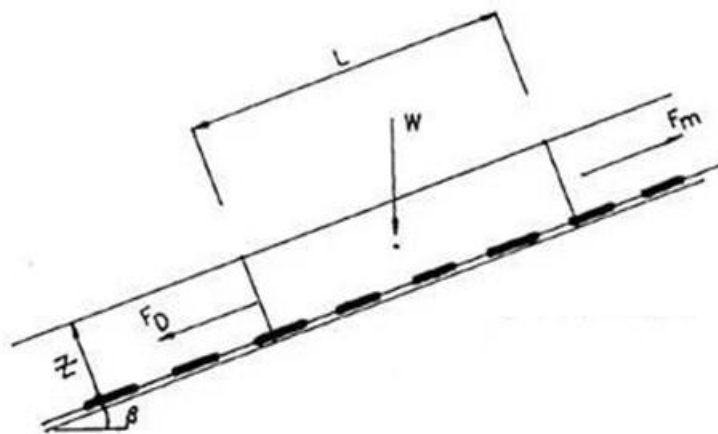


Figura 7: Forças atuantes na geomembrana instalada na parede lateral do aterro sanitário [38]

$$W = Z \times L \times \gamma \quad (2)$$

$$F_m = W \cdot \cos\beta \cdot \tan\phi \quad (3)$$

Onde:

W = densidade linear da massa de resíduos

Z = Altura da massa de resíduos

L = Comprimento da massa de resíduos considerada

γ = peso específico da massa de resíduos 9,1 a 19,7 KN/m³ [1]

β = ângulo do talude

ϕ = 18° a 26° ângulo de fricção interface PEAD/areia [21]

$F_m = F_d$ = Forças atuantes

Observa-se que há aterros construídos com a base formada por taludes de grande inclinação (Figura 8), e células que se iniciam com deposição de maneira negativa evoluindo para positiva, ou seja, células onde os resíduos são depositados em cotas negativas (valas), passando a cotas positivas. Isto provoca nas paredes da célula esforços consideráveis, devido à pressão de compressão exercida pela massa depositada por seu expressivo peso específico, com valores que oscilam entre 9,15 a 19,74 KN/m³, equivalente a densidades 0,92 a 1,97g/cm³, de acordo com a idade e grau de adensamento dos resíduos [1].



Figura 8: Imagem de um talude com unclinação conforme considerado no desenho esquemático anterior. Talude com inclinação aproximada de 60° graus. [39]

3.3.4.2 Esforços devido à dilatação

Devido à grande dilatação que ocorre em função das extensas áreas que são cobertas por geomembranas em aterros, há formação de ondas (rugos) na superfície, que pode ser estimada conforme a equação 4 proposta por Koerner [40]:

$$\Delta L = \Delta T \times L \times \alpha \quad (4)$$

Onde:

ΔL = expansão ou contração

ΔT = diferencial de temperatura

L = distância entre as emendas

α = coeficiente de expansão térmica linear. Para o PEAD $\alpha = 15 \cdot 10^{-5} / ^\circ\text{C}$

Com efeito de comparação, para uma geomembrana de PEAD, em uma área com comprimento de 5 metros, em um diferencial de temperatura de 30°C (ΔT), haverá uma expansão aproximada de 22 mm.

Estas ondas, quando soterradas e com aplicação de pressão, tendem a contorcer-se, afinando, formando curvas acentuadas, surgindo pontos de altas concentrações de tensões, como mostradas Figura 9.

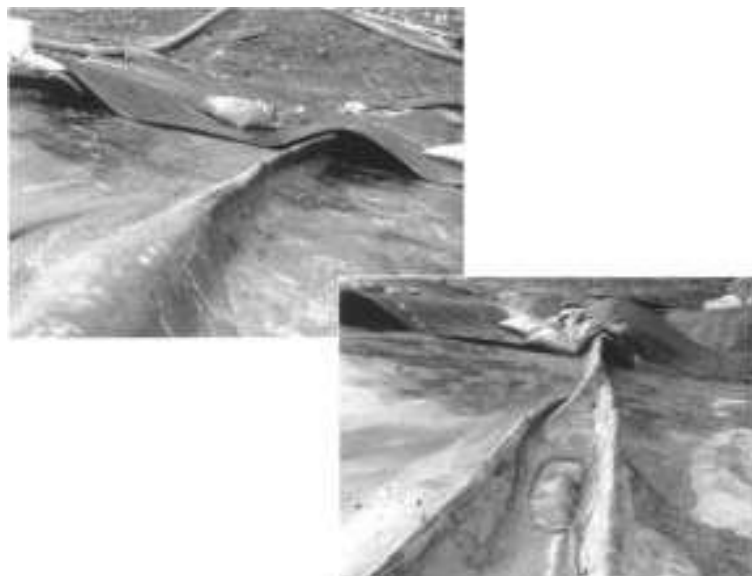


Figura 9: Imagens de ondas formadas pelo efeito da dilatação (geomanta exumada) [40].

3.3.5 Fabricação de geomembranas de PEAD

3.3.5.1 O Polietileno e o PEAD

Polietileno: Polímero originário de processos de catalisação do gás etileno ou do álcool etílico, formando macromoléculas que “enovelam-se” de maneira a criar fases cristalinas e amorfas cuja relação influi diretamente em suas propriedades físicas [41]. Dependendo das condições impostas nas reações e na catalisação na produção do polímero, polietilenos de diferentes características podem ser produzidos:

- Polietileno de Baixa Densidade: PEBD ou LDPE
- Polietileno Linear de Baixa Densidade: PELBD ou LLDPE
- Polietileno de Ultra Baixa Densidade: PEUBD ou ULDPE
- Polietileno de Alta Densidade: PEAD ou HDPE
- Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular: PEUAPM ou UHMWPE

A Figura 10 ilustra esquematicamente a molécula do PEAD e seu monômero formador.

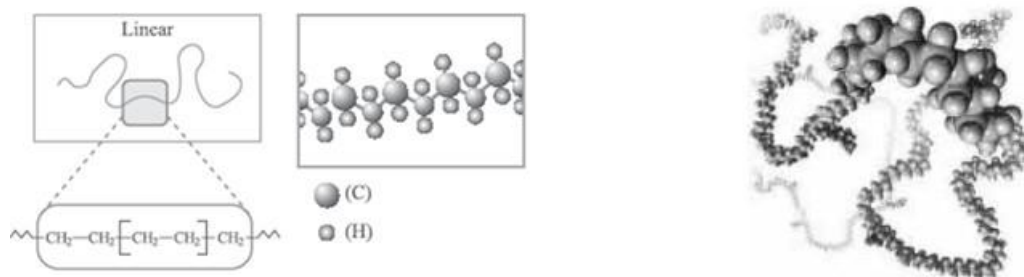


Figura 10: Representação esquemática de uma macromolécula de PEAD (a) destacando o monômero etileno e (b) representação espacial [41]

Cada um dos polietilenos apresentados, em decorrência da variação de sua massa molar média e de sua densidade, apresentam características diferenciadas, a qual podem ser descritas:

a) PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

Sintetizado em reações a altas pressões (1.000 a 3.000 atmosferas) e

temperatura entre 100 a 300°C, usando como inicializador (catalisador) principalmente o oxigênio. Apresenta cadeia altamente ramificada, com cadeias tão longas quanto a cadeia principal. Isto afeta a cristalização do polímero, formando cristalitos de menores proporções e desordenados [41].

Este polímero apresenta uma combinação única de propriedades, aliando tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e notáveis propriedades elétricas. Altamente resistente a água, é atacado lentamente por agentes oxidantes. Solventes alifáticos, aromáticos e clorados causam inchamento à temperatura ambiental [41].

Pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro ou por injeção. É utilizado na confecção de filmes para embalagens, brinquedos e utilidades domésticas, revestimentos de fios e cabos, tubos e mangueiras [41].

b) PEAD – Polietileno de Alta Densidade

Atualmente existem três processos utilizados para a síntese do PEAD [42]:

- Processo Ziegler-Natta: A reação é feita na pressão entre 10 e 15 atm. e temperatura entre 20 a 80°C, tendo como catalizador trietilalumínio e tetracloreto de titânio.
- Processo Phillips: A reação é realizada na pressão de 50 atmosferas e temperatura inferior a 100°C tendo como catalisador óxido de cromo suportado em sílica ou alumina.
- Processo Standard Oil Indiana: Processo menos utilizado, tem como catalisador óxido de níquel suportado em carvão.

O PEAD é um polímero com baixo teor de ramificações (menos de 1 cadeia a cada 200 átomos da cadeia principal). A linearidade de suas cadeias, a maior densidade, faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes. As forças intermoleculares agem mais intensamente, o que permite um melhor empacotamento, portanto, uma mais ordenada cristalinização, com formação de cristalitos uniformes e bem empacotados. Este polímero apresenta elevado peso molecular, na ordem de 50.000 a 250.000 g/mol,

demonstrando haver em sua estrutura extensas moléculas que propiciam que uma única molécula do polímero se estenda através de vários cristalitos. Quanto maior a massa molar, maior o número de ligações carbono-carbono necessárias para serem quebradas até a fratura, a qual requer grande quantidade de energia [41]. A Figura 11 ilustra a diferença que há entre a quantidade de ramificações entre o PEAD e o PEBD.

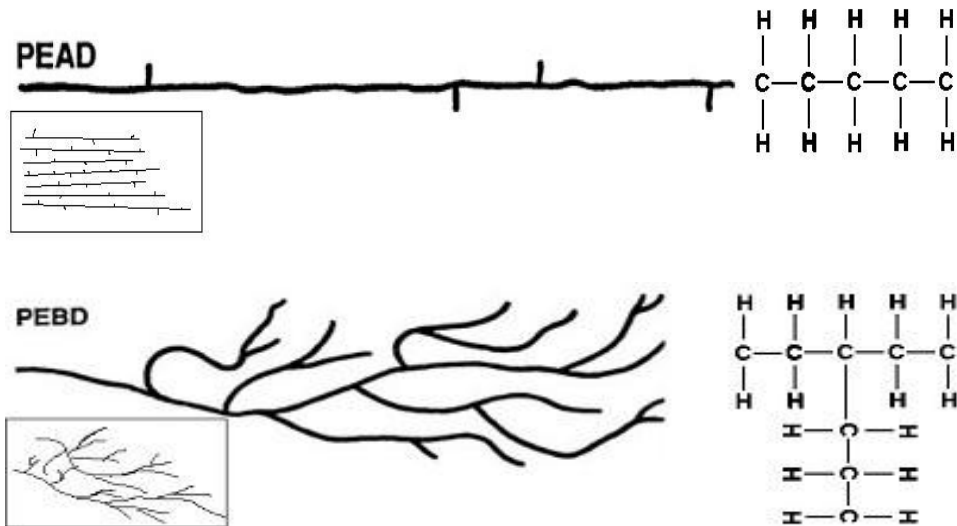


FIGURA 11: Representação esquemática da macromolécula do Polietileno de Alta Densidade PEAD e do Polietileno de baixa densidade PEBD [41].

Em geral o PEAD exibe baixa reatividade química, sendo as regiões mais reativas da molécula as duplas ligações finais e as ligações CH terciárias em ramificações. Não reage com agentes oxidantes, com ácidos orgânicos, com soluções alcalinas e salinas independente do pH. Soluções concentradas de H_2SO_4 (>70%) podem reagir vagarosamente produzindo sulfoderivados. À temperatura ambiente não é solúvel em nenhum solvente conhecido, apesar de muitos solventes, a exemplo do xileno, causar o seu inchamento [42].

Pode ser processado por sopro, extrusão e moldagem por injeção, sendo utilizado para confecção, além da geomembrana, de baldes, bacias, banheiras infantis, potes, tampas para garrafas, engradados, caixas d'água e potes em geral. Pelo processo de sopro, são confeccionados bombonas, tanques, tambores, embalagens e tanques automotivos. Por extrusão são processados isolamentos de

cabos e fios, sacos para congelamento, revestimentos de tubos, tubos, redes, fitas, sacolas, entre outros. Na Tabela 4, adaptada de Coutinho [41], encontram-se descritas as principais propriedades do PEBD e do PEAD.

Tabela 4: Principais propriedades do PEBD e PEAD [41].

	PEBD	PEAD
DENSIDADE g/cm ³ ASTM D792	0,912 - 0,925	0,940 - 0,970
TEMPERATURA DE FUSÃO CRISTALINA °C	102 - 112	125 - 135
INDICE DE REFRAÇÃO ASTM D542	1,51 - 1,52	1,53 - 1,54
TENSÃO NO ESCOAMENTO MPa ASTM D648	6,2 - 11,5	25 - 40
ALONGAM. NO ESCOAMENTO % ASTM D638	100 - 800	5 - 12
MODULO DE ELASTICIDADE MPa ASTM D638	102 - 240	900 - 1550
DUREZA ROCKWELL R ASTM D785	10	65

c) PELBD - Polietileno Linear de Baixa Densidade

Contém diferentes α -olefinas incorporadas na cadeia polimérica. Um dos métodos produtivos utiliza a pressão de 1.400 atm. em até 200°C. Este polímero é mais cristalino que o PEBD, com cristalitos de melhor formação e configuração [41]. A Tabela 5 demonstra as alterações nas propriedades mecânicas no polímero resultante da diminuição de suas ramificações, comparando filmes feitos com os dois polímeros de baixa densidade, o normal (PEBD) e o linear (PELBD).

Tabela 5: Características mecânicas de filmes de PEBD e PELBD [41].

	PEBD	PELBD
RESISTENCIA A TRAÇÃO (MPa) ASTM D882	24	37
TENSÃO DE RUPTURA (MPa) ASTM D882	6	11
ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)	90	630
RESISTÊNCIA AO RASGAMENTO ASTM D1938	6	10,5

O PELBD pode ser processado por extrusão e moldagem por injeção, sendo utilizado como filme na confecção de fraldas e absorventes; lonas, brinquedos, artigos hospitalares e farmacêuticos, filmes para embalagens, sacarias industriais, plásticos bolha, tampas para utilidades domésticas, recipientes e artigos flexíveis.

d) PEUAPM – Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular

Sua polimerização é feita utilizando-se um solvente inerte, na pressão de até 30 atm e temperatura de até 200°C. Se no PEAD a massa molar é no máximo de 500.000 g/mol, neste polímero é de 3×10^6 g/mol, o que lhe confere excelentes características de resistência a esforços mecânicos de impacto, abrasivos, possuindo baixo coeficiente de atrito. Sua alta massa molar também lhe confere elevado grau de viscosidade, impedindo ser processado por injeção e extrusão, sopro ou injeção, sendo então processado por moldagem ou prensagem ou mesmo extrusão por pistão, produzindo-se tarugos que são posteriormente usinados. São utilizados na fabricação de peças para uso na indústria em geral dada as suas boas características de resistência mecânicas e químicas [41].

3.3.5.2 Geomembrana de PEAD

As geomembranas para utilização em engenharia, utilizam resinas de polietileno produzidas em processos de polimerização de baixa pressão com

pequena adição de co-monômeros como buteno ou hexeno. À resina é ainda incorporado negro de fumo, partículas de carbono utilizadas como aditivo de proteção da radiação UV e outros aditivos. A geomembrana resultante destas adições com densidade no intervalo de 0,932 a 0,941 g/cm³, inferior à densidade característica do PEAD, no entanto é adotada esta denominação mesmo que a resina utilizada seja polietileno linear de baixa densidade [33].

A morfologia da geomembrana de PE (Figura 12) constitui tipicamente de áreas microcristalinas (esferulitos) de vários tamanhos cercadas por uma massa amorfa constituída de segmentos de macromoléculas que emergem das esferulitos, frações de polímero de baixa massa molecular que não se cristalizaram e outros aditivos de baixo peso molecular. As partículas de negro de fumo ficam dispersas dentro dos esferulitos [34].

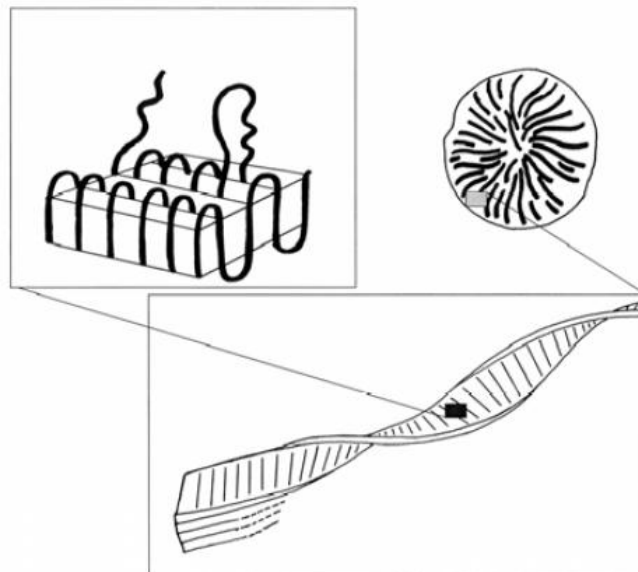


Figura 12: Representação da macromolécula polimérica constituinte da geomembrana [33].

Os esferulitos encontram-se unidos e conectados por segmentos da macromolécula que constitui a zona amorfa, no entanto é nesta zona que os contaminantes ou oxigênio podem se difundir e vir a causar degradação oxidativa. Microfissuras dentro da zona amorfa, causadas pelo desenrolar das moléculas de amarração entre as áreas cristalinas são as iniciadoras do processo degradativo [33].

3.3.5.3 Produção da geomembrana

As geomembranas são fabricadas utilizando-se dois processos: extrusoras de matriz plana (Figuras 13 a 15) ou pelo processo de extrusão com matriz circular e sopro (Figura 16). No processo de matriz plana pode-se confeccionar geomembranas de até 9 metros de largura e no processo de sopro de até 7 metros.

No processo de matriz plana, a extrusora é alimentada com pellets de resina e negro de fumo. A temperatura de processo varia no intervalo de 200 a 230°C. Da matriz (Figura 13-a) o material fundido sai em filetes que passam por um canal de distribuição que acabam em um funil tipo cunha (Figura 13-b), de maneira a unir os filetes, formando um “tapete” uniforme de massa ainda fundida de polímero. Ao ajustar a cunha pode-se definir a espessura deste filme com alta precisão, definindo assim a espessura final da geomembrana (Figura 13-c). Este tapete, ainda em estado viscoso é então resfriado e polido em uma sequência de três ou mais roletes refrigerados. Nesta fase podem-se gravar diferentes relevos na superfície da geomembrana. Após o completo resfriamento, as bordas são aparadas, cortando-se cada lado para obter bordas afiadas e retas, seguindo para enrolamento em bobina para transporte. Geomembranas obtidas por este processo exibem uma superfície bastante uniforme e sem falhas. A espessura pode ser ajustada dentro de limites bastante precisos. A extrusão permite uma orientação estrutural ao material [33].

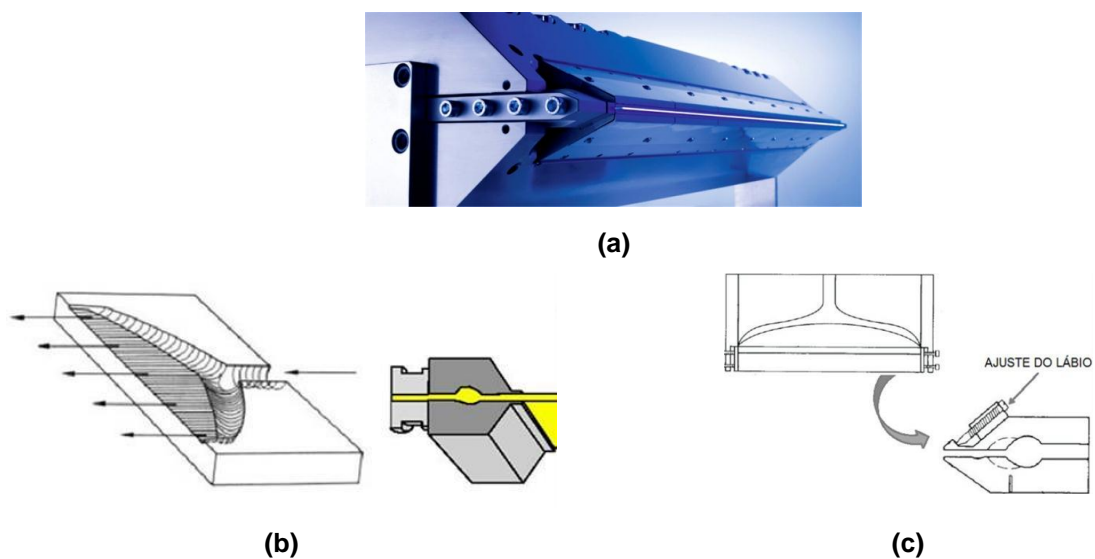


Figura 13: Imagens ilustrativas da matriz de uma extrusora par filmes: (a) matriz plana [34], (b) funcionamento da matriz, (c) ajuste da matriz [43].



Figura 14: Extrusora para filme plano [44]



Figura 15: Produção de geomembrana – Calandras [33]

No processo de extrusão e sopro, a resina é processada em matriz circular e soprada em uma coluna de até 40 metros de altura (Figura 16). Em uma calha, ao final da coluna, o tubo é achatado passando por dois roletes. Forma-se um vinco em cada lado, sendo este uma característica de geomembranas produzidas por este processo. Variações na qualidade e espessura na geomembrana obtidas por este processo são comuns e há variações nas propriedades na área dos dois vincos em relação ao restante do material [33].



Figura 16: Produção de filmes plásticos pelo processo de extrusão sopra [45]

3.4 DEGRADAÇÃO

A degradação do material polimérico, segundo De Paoli [8] estará sempre relacionada ao rompimento de uma ligação química covalente, seja na cadeia principal ou na lateral, gerando espécies reativas, radicais livres, que propagam o processo.

A cisão da ligação covalente carbono/carbono (C – C) na cadeia principal pode ser homolítica ou heterolítica. A primeira refere-se à cisão onde cada elétron permanece ligado a um dos fragmentos, formando dois radicais livres de igual carga negativa (Figura 17). Na cisão heterolítica (Figura 18), o par de elétrons liga-se somente a um dos fragmentos, produzindo-se radicais de elevadas cargas, verdadeiros íons (cátions e ânions). Esta última reação de cisão ocorre somente quando o polímero estiver exposto a fontes de grande energia, em muito superiores às energias de ligação, como na radiólise. A reação mais comum é a cisão homolítica e a formação de macrorradicais alquilas que poderão se recombinar ou difundir-se na massa polimérica dependendo das condições de temperatura e do grau de cristalinidade. Há redução acentuada da massa molar média [8].



Figura 17: Cisão homolítica: cada elétron liga-se a um dos fragmentos [8]



Figura 18: Cisão heterolítica: o par de elétron liga-se somente a um fragmentos [8]

As cisões nas cadeias laterais (ramificações) formarão radicais alquila de baixa massa molecular quando comparado aos macrorradicais gerados nas cisões das cadeias principais, facilitando sua difusão na massa polimérica, dificultando a recombinação e favorecendo a propagação da reação. A partir de certa concentração de radicais livres, inicia-se a recombinação intra ou intermolecular, ocorrendo a ciclização da cadeia polimérica ou reticulação entre cadeias [46]. Na Figura 19 encontra-se representada a cisão das ligações da cadeia principal e lateral e na sequência, a Figura 20 ilustra as reações de reticularização e ciclização.

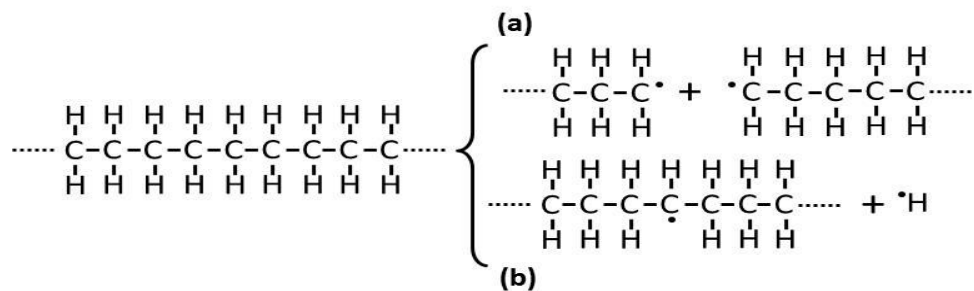


Figura 19: Representação esquemática: (a) cisão das ligações da cadeia principal e (b) da cadeia lateral [8].

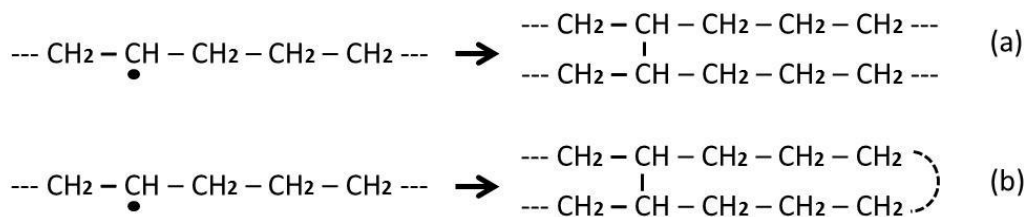


Figura 20: Representação esquemática da reação de reticularização (a) e ciclização (b) [8].

Com o processo de reticulação, o mais observado, é o aumento da massa molar média do polímero. Poderá haver também cisão de uma ligação carbono/hidrogênio (C-H) formando radicais livres [46].

A auto-oxidação de polímeros é um processo auto-catalítico, portanto, tendo etapas inicial, de propagação e terminal. Inicia-se com a reação de uma radical alquila com o oxigênio, formando um radical peroxila. O radical alquila, como já visto, é resultante de uma cisão homolítica na cadeia principal [47]. A Figura 21 esquematiza a formação do radical.



Figura 21: Reação do oxigênio com o macroradical alquila, formando radical peroxila [8].

Na etapa de propagação, o macroradical peroxila reage com outra cadeia ou segmento, abstraindo um hidrogênio, formando um hidroperóxido e um novo macroradical alquila [47]. A Figura 22 ilustra a reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica.



Figura 22: Reação do macroradical peroxila com uma cadeia polimérica, formando um novo macroradical alquila e um hidroperóxido [8].

A energia de ligação entre os átomos de oxigênio (O-O) é muito baixa, podendo se decompor mesmo na temperatura ambiente, assim, com sua decomposição formam-se dois novos radicais: alcoxila e hidroxila, conforme pode ser visto na Figura 23.



Figura 23: Reação de decomposição do hidroperóxido formando os radicais alcoxila e hidroxila [8]

O radical alcoxila poderá abstrair um hidrogênio de uma cadeia polimérica gerando outro macroradical alquila e um grupo álcool. O radical hidroxila também pode vir a reagir com a cadeia polimérica gerando água e outra macromolécula alquila. A terminação, Figura 24, ocorre pela recombinação de dois radicais livres ou pela recombinação de dois radicais peroxila com moléculas de água formando um grupo álcool terminal e um hidroperóxido [47].

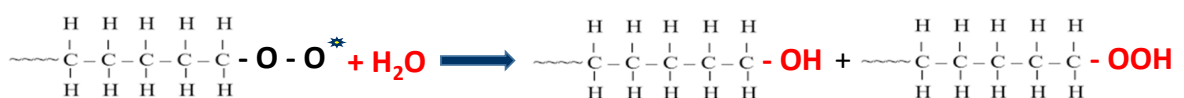


Figura 24: Reação de terminação, reação entre um macroradical peroxido com água formando um grupo álcool e um hidroperóxido [8]

Polímeros com ligações C=C (insaturações) na cadeia principal também podem reagir com o oxigênio à temperatura ambiente iniciando o processo de auto-oxidação. Estas insaturações estão presentes nas poliolefinas em função do tipo de processo de polimerização ou de catalisador utilizado. De modo geral, localizam-se na extremidade da cadeia principal ou das ramificações [8]. A formação de radicais livres e a formação do radical peroxila encontra-se ilustrado na Figura 25 a seguir.

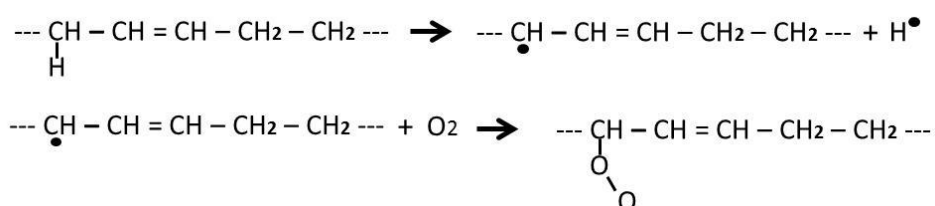


Figura 25: Formação de radicais livres em polímeros insaturados e sua reação com oxigênio formando radical peroxila [8].

Mas para que ocorra a cisão, quer seja da ligação C-C da cadeia principal ou C-H da cadeia secundária, para o caso da poliolefinas, a energia de fonte externa incidente deve atingir valores superiores à energia de ligação. As principais ligações e suas respectivas energias de ligação dos átomos de carbonos nos polímeros encontram-se descritos na Tabela 6.

Tabela 6: Valor energético característico de cada ligação entre átomos de carbono [8,48]

LIGAÇÃO	ENERGIA (kJ/Mol)
C - Cl	340
C - C	348
C - O	358
C - H (terciário)	390
C - H (secundário)	410
C - H (primário)	431
C - H (aromático)	460
C - F	486
C = O (aldeído)	742
C = O (cetona)	746
C = O (éster)	750
C = O (amida)	750

Esta energia, necessária ao rompimento, pode advir de processos que envolvem calor, luz, radiação, tensão mecânica, reações químicas ou degradação biológica, e de acordo com esta fonte, as reações de degradação podem ser classificadas como [8]:

- Fotólise: Rompimento de ligação causada pela absorção de luz de energia correspondente a uma transição eletrônica ou transferência de energia de um sensibilizador em seu estado excitado;
- Radiólise: Rompimento de ligação pela absorção de radiação de alta energia. Ocorre de forma totalmente aleatória;
- Termólise: efeito térmico. Depende de como a energia propaga-se ao longo da cadeia polimérica;
- Mecanólise: energia transferida pelo esforço de cisalhamento;
- Hidrólise: reação de uma molécula de água com quebra da ligação e adição de oxigênio hidroxila e cada grupo remanescente. Esta reação é acelerada de acordo com o pH do meio;
- Hidrolase: rompimento causado pela ação de enzimas biológicas.

Após ter havido a cisão da ligação, por exemplo, entre dois carbonos da cadeia principal, formam-se dois macrorradicais alquila que podem se recombinar ou se difundir na massa polimérica, dependendo da temperatura, do estado físico do polímero e de sua morfologia (grau de cristalinidade, peso molecular). No caso da quebra ser entre dois carbonos de uma cadeia lateral, forma-se um radical de baixa massa molecular que se difundirá pela massa polimérica com maior facilidade, porém sua recombinação será mais difícil de ocorrer [46].

Pode haver rompimento das ligações C-C mesmo em temperaturas ambientes, havendo, probabilisticamente, a possibilidade de ocorrer interação entre os movimentos vibracionais moleculares, que estando em mesma fase, por interação das ondas vibracionais haverá uma ampliação do efeito final, maior energia. Este efeito tem mais probabilidade de ocorrer em polímeros lineares com unidades repetitivas idênticas de mesma energia de ligação, caso do PEAD, nos quais, mesmo em temperatura ambiente, ocorrerão quebras de ligações com uma

distribuição estatística ao longo da cadeia [8].

3.4.1 O Fenômeno “*Stress Cracking*”

“*Stress Cracking*”, ou fissura por esforço, conforme Jansen [14], denominado como o “Assassino dos Plásticos”, é responsável por 25% das falhas de componentes plásticos. Já Wright [49], em sua obra “*Environmental Stress Cracking of Plastics*”, estima ser em 15% as falhas causadas por este fenômeno, demonstrando o que, conforme DePaoli [8] a degradação conhecida hoje como “*environmental stress cracking*” envolve certas controvérsias.

Pode-se definir “*Stress Cracking*” como sendo a degradação de um polímero devido à ação simultânea de tensões mecânicas e contato com algum fluido específico. Já “*Environment Stress Cracking*” (ESC) ou tensofissuramento ambiental considera-se quando a degradação se dá por condições do ambiente (esforços e/ou fluido) [14].

Assim, é um processo de degradação associando dois efeitos: tensão mecânica e contato com um fluido que não realiza nenhum ataque químico ao polímero, e sim adsorvido, explica-se:

Certa tensão aplicada continuamente em certo ponto resulta, com o tempo, em fadiga, processo este intimamente correlacionado ao mecanismo de fluência, causando um desentrelaçamento dentro da estrutura do polímero, Figura 26, evoluindo para uma micro rachadura, por onde o agente químico penetra.

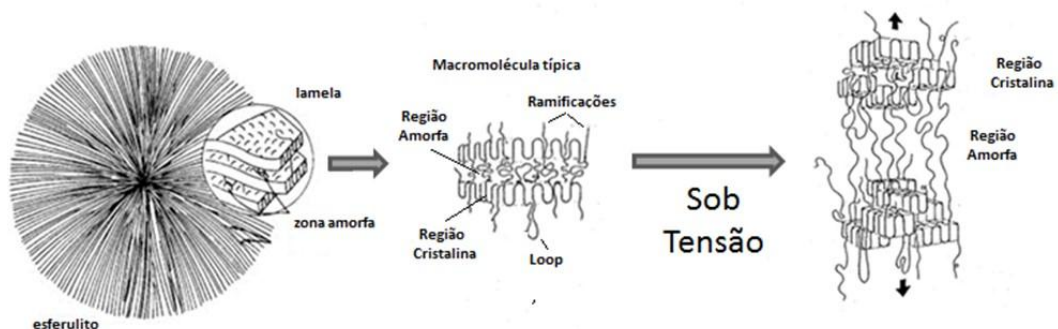


Figura 26: Microfissura resultante de aplicação de tensão constante [33]

Após ser adsorvido, o fluido diminui as forças de interação entre as cadeias poliméricas, favorecendo ainda mais o desentrelaçamento e a propagação da fissura, conforme esquematizado na Figura 27. O aumento da fissura favorecerá a

adsorção do agente químico, a quebra das cadeias, acelerando a fissura e retroalimentando o processo.

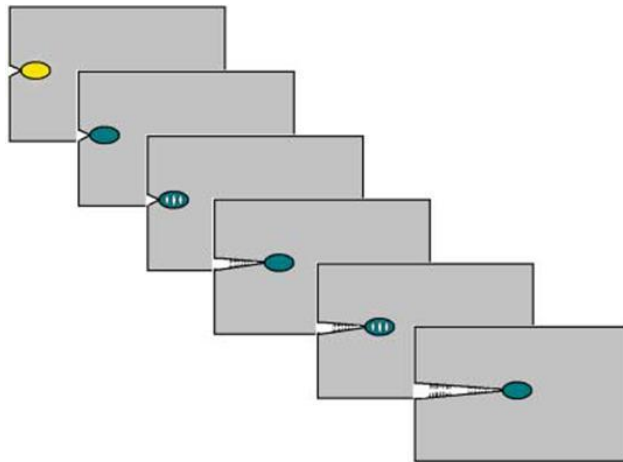


Figura 27: Ampliação da fissura resultante de adsorção do fluido [14]

A degradação por stress cracking depende, portanto, do mecanismo de fluência e da taxa de adsorção do fluido. Quanto mais rápido o fluido é adsorvido, mais rápido o polímero é submetido a fraturas [14].

3.4.1.1 Características do Stress Cracking [49].

a) Início do processo

- É causador de fraturas frágeis mesmo em materiais em que se esperam fraturas dúcteis;
- O início da fratura é sempre na superfície e corresponde aos locais de concentração de tensão e/ou com defeitos microscópicos;
- O local do início também está associado a local de concentração de um agente químico, líquido ou gás.
- Inicia-se com múltiplas fraturas individuais que posteriormente juntam-se em uma única
- As áreas do início das fraturas apresentam morfologia relativamente suave, indicativa de processo de fissura lenta
- Podem surgir pequenas fissuras em regiões adjacentes a fissura principal
- A fratura final se desenvolve por mecanismo dúctil após o comprimento atingir certo comprimento crítico

- A zona fraturada final poderá incluir fibras alongadas e outras características de fraturas dúcteis.

b) Quanto aos fluídos

- Fluidos orgânicos com ligações de hidrogênio fracas (hidrocarbonetos aromáticos, halogenados, éteres, cetonas, ésteres, azoto, enxofre e seus compostos) são causadores de ESC moderados a severos.
- Fluídos orgânicos não hidrogenados (hidrocarbonetos alifáticos, parafínicos), os altamente hidrogenados como água e álcoois são causadores de ESC leves.
- Fluídos com alto peso molecular são menos propensos a vir a causar ESC (menor mobilidade, maior viscosidade).
- Fluídos são mais agressivos quanto mais próximos de sua temperatura de ebulição

c) Quanto ao polímero

- Polímeros amorfos são mais susceptíveis ao ESC quanto mais sua temperatura aproxima da Tg.
- Termoplásticos amorfos são mais susceptíveis a ESC que os semicristalinos
- Em polímeros de maior massa molecular o ESC é menos severo.

Um caso real de ESC encontra-se descrito no trabalho de Kulshreshtha et al. [50] no qual são investigadas as causas das falhas nas embalagens de leite que utilizavam compostos de PEAD.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 MATERIAIS

Os materiais usados nesta pesquisa foram:

- - Polietileno de alta densidade proveniente de geomembranas do aterro sanitário Essencis – Capela de Santana/RS.
- - Solução Tensoativa, IGEPAL CO-360;
- - Chorume proveniente da lagoa de tratamento de chorume do aterro sanitário Santa Tecla - Gravataí/RS.

4.2 METODOLOGIA

Para realização do presente estudo foi necessário reproduzir em laboratório um ambiente no qual contivesse características de “*stress cracking*” ambiental, ou seja, a presença de esforços mecânicos e atuação de elemento quimicamente agressivo.

Para tanto se reproduziu as condições descritas na norma ASTM D1693-01 com algumas adaptações:

- As amostras foram banhadas em dois tipos de substâncias químicas agressivas: Solução Tensoativa (Igepal CO-360) e chorume;
- Temperatura do banho em 60°C.

O fluxograma da Figura 28 demonstra a metodologia utilizada no trabalho experimental.

No município de Capela de Santana, Rio Grande do Sul, à 45 Km da capital Porto Alegre, para atendimento do mercado industrial da região há um aterro sanitário para resíduos classe I e II (resíduos domésticos e industriais) (Figura 29), de propriedade de uma grande empresa brasileira.

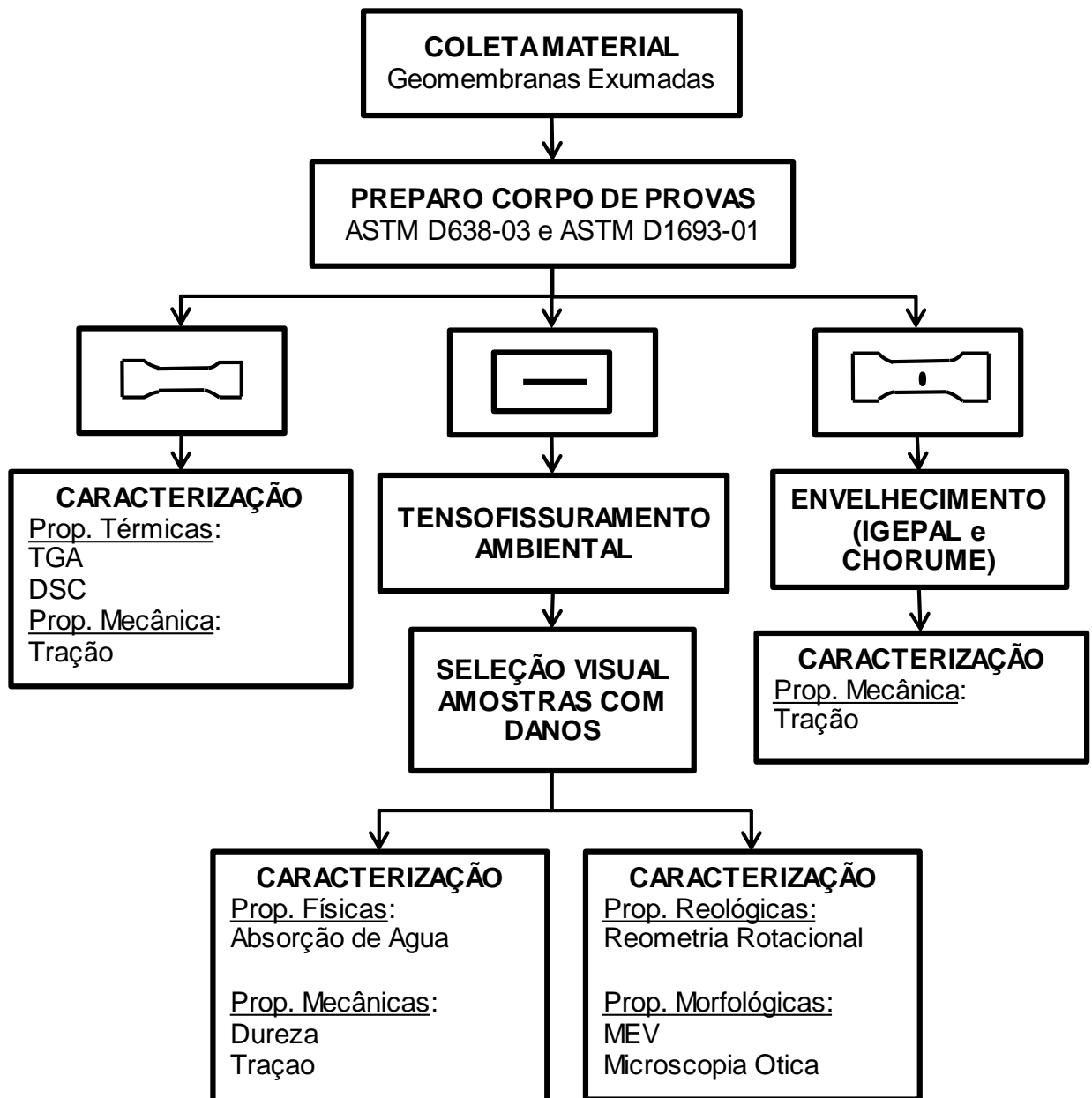


Figura 28: Fluxograma da metodologia usada para desenvolvimento de esta pesquisa

Esta unidade oferece soluções ambientais em tratamento e destinação de resíduos e dispõe de adequada infraestrutura com aparato tecnológico de última geração em impermeabilização de solos, além de sistemas de drenagem e monitoramento.



Figura 29: Aterro Sanitário Essencis – Capela de Santana/RS [51]

Por ocasião das obras de ampliação da célula de deposição dos resíduos, para poder manter a integridade da geomembrana de impermeabilização, há um processo de dobra de sua borda para inserção de segmento da nova manta por sob a antiga, sendo então realizado o processo de soldagem do novo segmento (Figura 30).

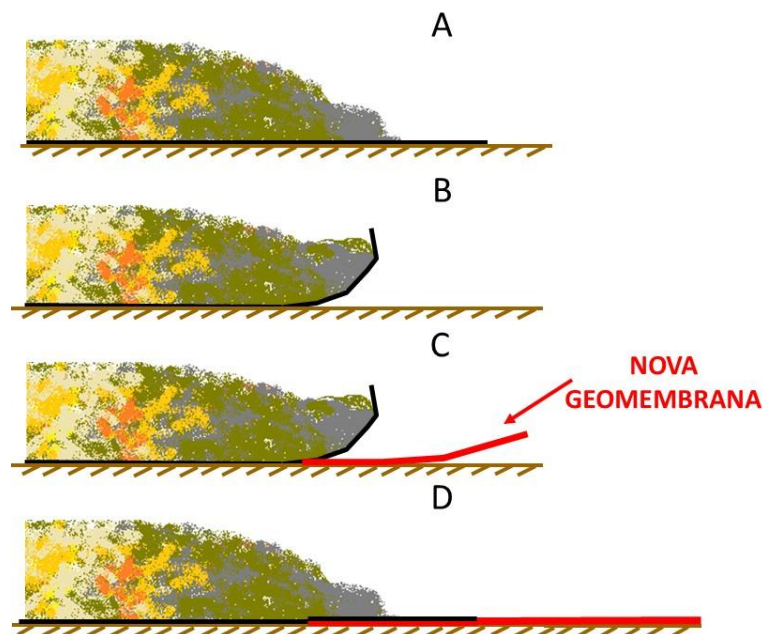


Figura 30: Processo de instalação da impermeabilização da ampliação da célula de deposição de resíduos

Onde:

- A. Porção do aterro a ser ampliada
- B. Dobra da borda da geomembrana na proximidade do perímetro de deposição da massa de resíduos
- C. Inserção da geomembrana a ser instalada por sob a dobra da geomembrana existente
- D. Sobreposição e soldagem entre as duas geomembranas.

Na Figura 31 pode-se visualizar esta operação na ampliação de uma célula.



Figura 31: Operação de instalação da nova geomembrana na ampliação da célula de deposição de resíduos [51]

Nas instalações do aterro encontrava-se os rolos da nova geomembrana que seria utilizada para a expansão da célula, de onde foi retirada a Amostra N (Nova). Por ocasião do processo de dobra da manta, quando foi afastada a massa de resíduos, foram retirados dois pedaços da geomembrana de aproximadamente 1,2 x 1,2 metros das seguintes localidades do aterro: Amostra F (Fundo), retirada da porção da geomembrana que estava sob os resíduos e Amostra L (Lateral), retirada da porção que cobria a lateral do aterro em contato com os resíduos. A geomembrana encontrava-se sob os resíduos há aproximadamente 1 (um) ano e durante este período ficou submetida a esforços de tração/compressão/cisalhamento (porção lateral) e compressão/cisalhamento (porção de fundo). As fotos constantes da Figura 32 demonstram os locais da retirada das amostras e a Tabela 7 apresenta as especificações de cada amostra.

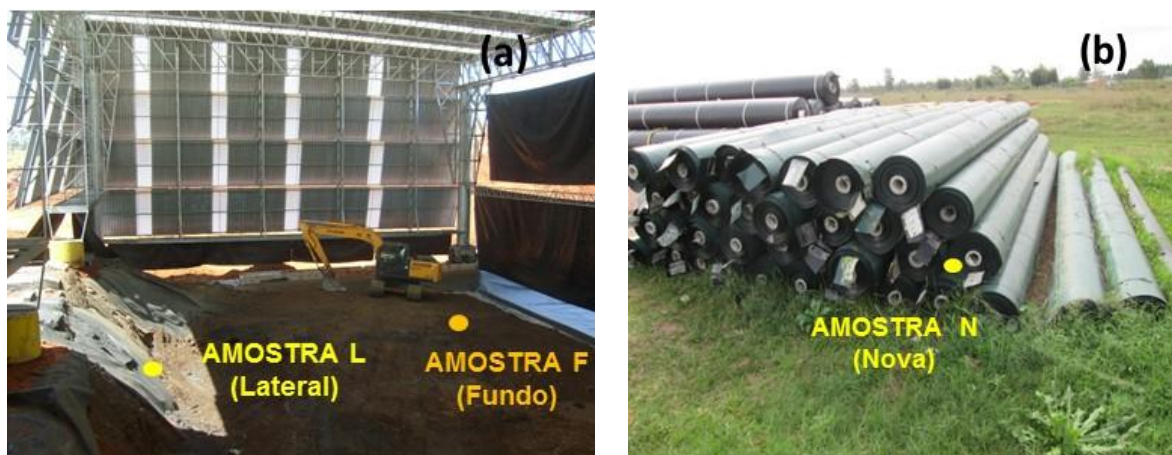


Figura 32: Localização dos pontos de retirada das amostras: Geomanta exumada F e L (a) e Geomanta nova (b), [autor]

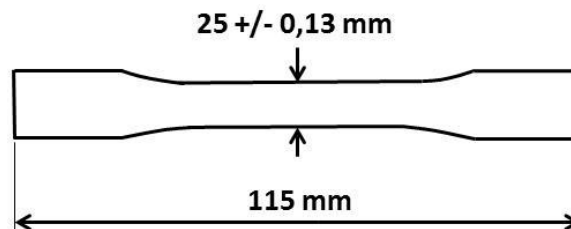
Tabela 7: Características/localização das amostras da geomembrana

Amostra	Especificação/localização da Geomembrana
N (Nova)	Nova, estocada nas instalações do aterro.
F (Fundo)	Retirada do fundo do aterro, após estar 1 ano em contato com resíduos
L (Lateral)	Retirada da lateral do aterro, após estar 1 ano em contato com resíduos

4.3 PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

Inicialmente as mantas amostrais foram analisadas de maneira a determinar as direções em que ocorreu a extrusão (SM) e sua direção transversal (ST). Foram retirados os seguintes corpos de prova:

- a) 25 corpos de prova para ensaios de tensão do tipo IV conforme a Norma ASTM D638-03, mostrada na Figura 33 com características e codificação apresentadas na Tabela 8.

**Figura 33:** Características e dimensões dos corpos do tipo IV**Tabela 8:** Descrição dos corpos de prova dos ensaios de tração

Código	Quant.	Origem da Amostra / Sentido extrusão
FE	5	Fundo da célula – direção da máquina
FT	5	Fundo da célula – direção transversal a máquina
LE	5	Lateral da célula – direção da máquina
LT	5	Lateral da célula – direção transversal a máquina
NE	5	Geomembrana Nova – direção da máquina
NT	5	Geomembrana Nova – direção transversal a máquina

- b) 150 corpos de prova conforme Norma ASTM D1693-01, mostrada na Figura 34 com características e codificações conforme apresentado na Tabela 9.

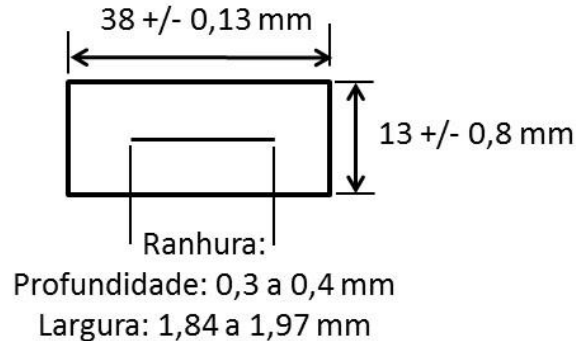


Figura 34: Características e dimensões dos corpos de prova conforme Norma ASTM D1693-01

A ranhura no corpo de provas foi feito com o uso de uma Lamina de corte para plotters com ajuste de profundidade de lâmina.

Tabela 9: Descrição dos corpos de prova dos ensaios de corpo de prova dobrado

Código	Quant.	Origem da Amostra / Sentido extrusão
FE	26	Fundo da célula – direção da máquina
FT	26	Fundo da célula – direção transversal a máquina
LE	26	Lateral da célula – direção da máquina
LT	26	Lateral da célula – direção transversal a máquina
NE	26	Geomembrana Nova – direção da máquina
NT	26	Geomembrana Nova – direção transversal a máquina

- c) 87 corpos de provas para ensaios de tensão do tipo Vc conforme a Norma ASTM D638-03, mostrada na Figura 35 com as seguintes características e codificação apresentado na tabela 10.

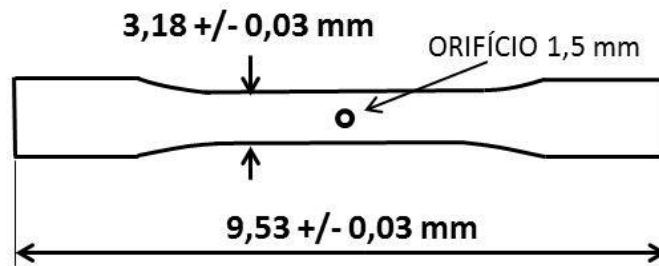


Figura 35: Características e dimensões dos corpos de prova Tipo Vc

Tabela 10: Descrição dos corpos de prova dos ensaios tração e propagação de fissura

Código	Quant. *	Origem da Amostra / Sentido extrusão
FE	18	Fundo da célula – direção da máquina
FT	20	Fundo da célula – direção transversal a máquina
LE	18	Lateral da célula – direção da máquina
LT	18	Lateral da célula – direção transversal a máquina
NE	07	Geomembrana Nova – direção da máquina
NT	06	Geomembrana Nova – direção transversal a máquina

* Observação: A variação da quantidade de corpos de prova se deveu ao término das amostras das geomembranas.

4.4 ENSAIOS DE TENSOFISSURAMENTO AMBIENTAL

4.4.1 Adaptação do ensaio: Tensofissuramento Ambiental – Corpo de prova dobrado (*Bent Strip Environmental Stress Cracking*)

Este ensaio é utilizado no controle de qualidade de geomembranas de PE, sendo descrito pela Norma ASTM D1693. Inicialmente foi desenvolvido pela Bell Labs, fabricante de cabos de energia. Na década de 40 esta empresa estava tendo problemas com a durabilidade do revestimento plástico de seus cabos elétricos quando expostos a intempéries e para poder melhor desenvolver o material de revestimento, seus técnicos conceberam este ensaio que é utilizado, como concebido originalmente até hoje [52].

Utiliza-se de corpo de prova retangular com uma ranhura longitudinal em seu centro (Figura 36).



Figura 36: Corpo de prova com o chanfro [autor]

Dez corpos de prova são dobrados e inseridos em suporte em forma de “U” perfurado (Figura 37) o qual é inserido em um recipiente contendo solução da substância química agressiva, Igepal.

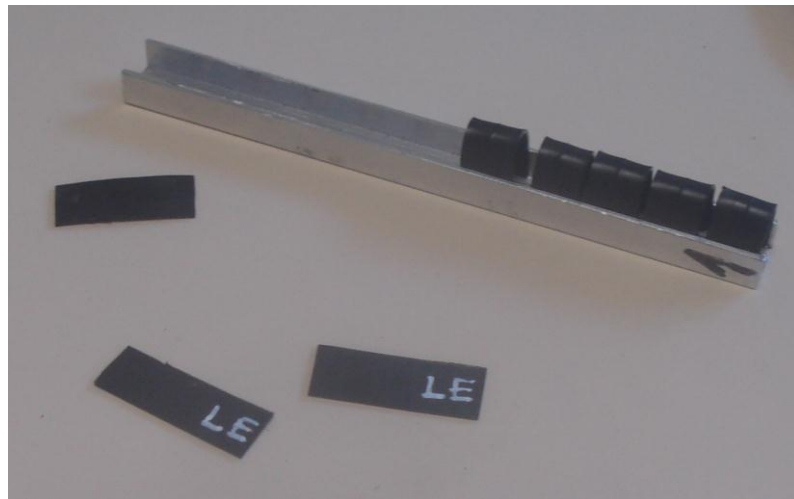


Figura 37: Corpos de prova inseridos no suporte [autor].

De acordo com a norma, o recipiente deve ser mantido pelo período de 1.500 horas a uma temperatura constante de 50°C. Aqui houve a primeira adaptação à norma: a temperatura de ensaio foi de 60°C, que conforme já descrito é temperatura passível de ocorrer no interior da célula do aterro sanitário por ocasião das reações de degradação aeróbias. Foram preparados 18 suportes, sendo: 12 suportes cada um com 10 amostras das seguintes codificações FE, FT, LE, LT, NE, NT e seis suportes com 5 amostras de cada uma das codificações, (Figura 38-a), estando programado para ser retirada e inspecionada a cada 15 dias parte das amostras de

um destes últimos seis suportes. Metade dos suportes foram colocados em recipiente contendo solução de IGEPAL CO 630 na concentração de 10% (Figura 38-b). IGEPAL CO 630, Nonilfenol Etoxilado Ramificado, é um surfactante não-iônico amplamente utilizado como umectante em diferentes formulações. Usado em limpadores de superfícies, detergentes para roupas líquidos, produtos de limpeza diversos, desinfetantes, emulsões de poliacrilamida [53].

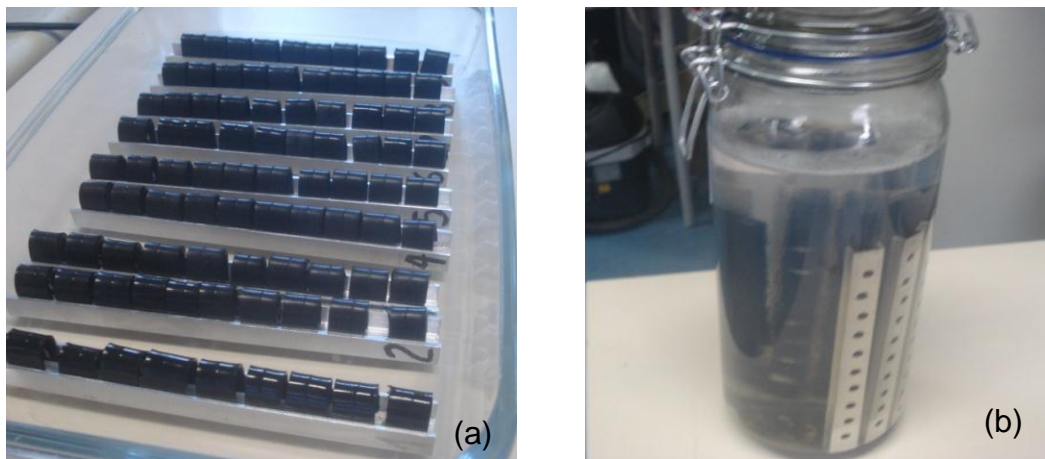


Figura 38: Imagens de Corpo de provas das amostras LE, LT, FE, FT, NE, NT (a) inseridos no suporte, e (b) os conjuntos imersos em solução de tensoativo [autor].

A segunda adaptação ao método foi a imersão da segunda metade das amostras em recipiente contendo chorume coletado no aterro sanitário de Santa Tecla (Figura 39-a), localizado no município de Gravataí. As amostras foram mantidas em estufa à temperatura constante de 60°C (Figura 39-b).

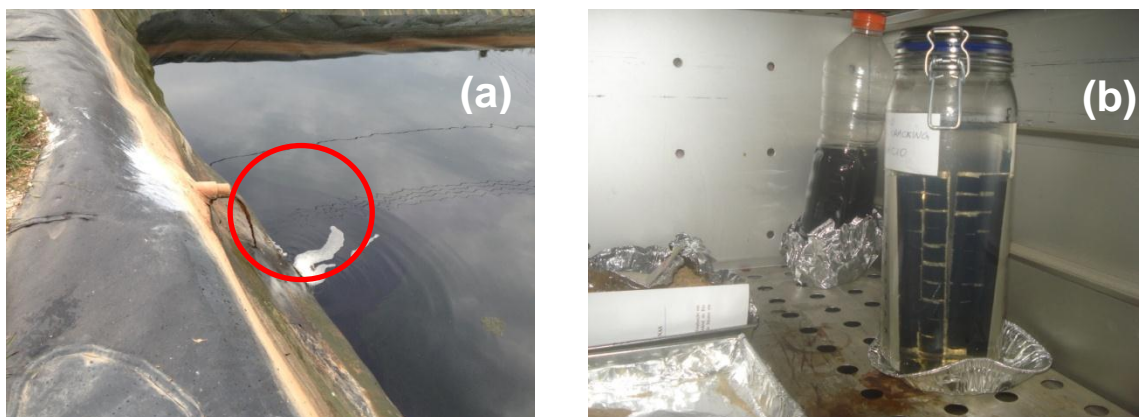


Figura 39: Imagens do local em que foi coletado o chorume, na entrada de chorume nas lagoas de tratamento (a), e (b) recipientes com os suportes de amostras na estufa à 60°C [autor].

A análise normatizada consiste na observação do surgimento de fissuras nos corpos de prova, o período em que esta ocorreu e percentagem de rompimento, tendo como limite o tempo de banho de 1.500 horas (62 dias + 12 horas). O critério usual do controle de qualidade exige que nenhum corpo de prova rompa e que pelo menos 50% não apresentem fissuras, que geralmente propagam-se a partir do corte feito em direção a borda externa do corpo de prova em ângulo reto. Nos ensaios realizados, foi feita verificação quinzenal de todos corpos de prova (Figura 40). A Figura 41 demonstra o corpo de prova após a finalização dos ensaios, demonstrando ter havido deformação plástica, no entanto, após atenta observação visual não se pode identificar nenhum tipo de rachadura em nenhuma das amostras, invalidando assim as demais análises passíveis de serem realizadas conforme a norma ASTM D1693.



Figura 40: Verificação quinzenal das amostras [autor]

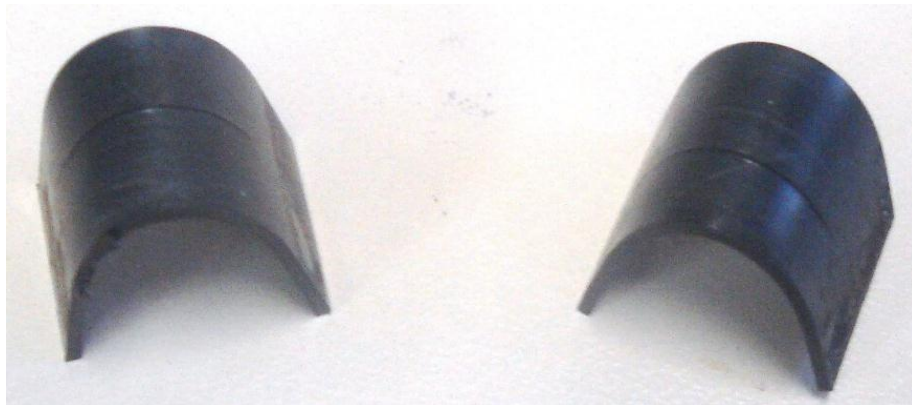


Figura 41: Vista das amostras retiradas ao final do período de ensaio [autor].

Também foram submetidas aos banhos em IGEPAL e em chorume os corpos de provas providos de orifícios na garganta central (Figuras 42 e 43), permanecendo também por 1500 horas, à temperatura constante de 60°C, como forma de processo de envelhecimento.



Figura 42: Amostras providas de orifício central [autor].

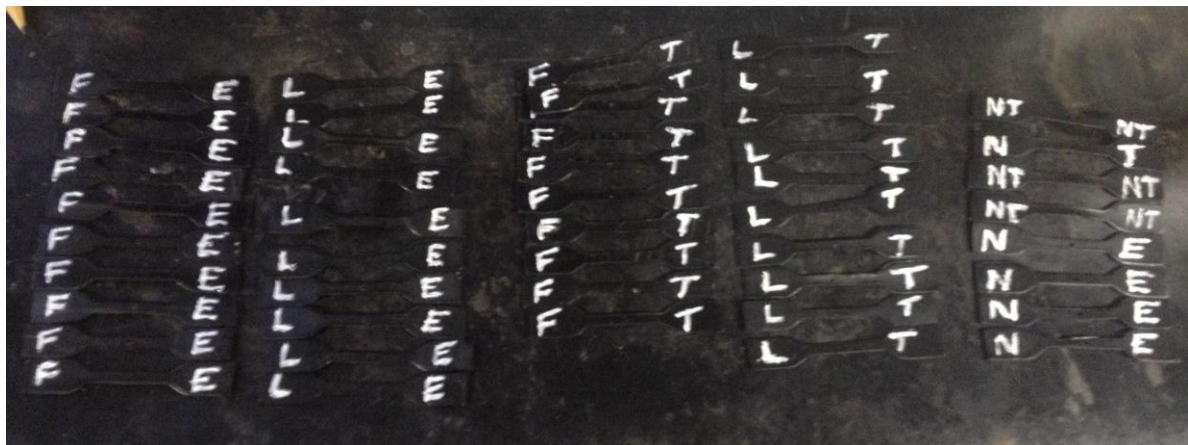


Figura 43: Amostras no recipiente com solução de Igepal [autor].

4.5 ANÁLISES DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 ANÁLISES TÉRMICAS

Ensaio executado antes dos processos de envelhecimento das amostras objetivando verificar alterações ocorridas pela sua utilização pretérita no aterro industrial e caracterizá-las quanto a seus principais componentes.

4.5.1.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA – TGA

Utilizou-se o equipamento de termogravimetria Perkin Elmer TGA 4000 com taxa de aquecimento de 20°C/min, e rampa de aquecimento da temperatura ambiente até 900°C em atmosfera inerte (nitrogênio), seguindo procedimentos da Norma ASTM D1640.

4.5.1.2 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL – DSC

Utilizou-se o calorímetro Perkin Elmer modelo DSC 6000 com dois ciclos de aquecimento da temperatura ambiente até 180°C com taxa de aquecimento de 10°C/min. Foram utilizadas atmosfera inerte (nitrogênio) com vazão de 50 mL/min, conforme norma ASTM D3418.

4.5.2 ANÁLISES FÍSICAS

4.5.2.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA

Após os ensaios de “*stress cracking*” de corpo dobrado, para cada grupo de amostras, foi selecionada uma espécime aleatoriamente e extraído um corpo de prova em formato retangular de 18 x 13 mm, para a realização dos ensaios de absorção de água, seguindo a norma ASTM D570, determinando-se o incremento de massa por absorção em porcentagem. Esta análise fornece uma medida do grau de deterioração da camada externa da geomembrana, caso haja incremento na taxa de absorção.

4.5.3 ANÁLISES MECÂNICAS

4.5.3.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

a) Ensaio de Tração – Etapa 1

Ensaio de tração foram realizados tão logo os corpos de provas foram retirados do aterro, objetivando verificar se houve algum comprometimento em suas

propriedades mecânicas pelas condições de estresse que foram submetidas pelo tempo que ficaram em uso no aterro sanitário. O ensaio foi realizado a velocidade de 100 mm/min e célula de carga de 5,0 kN. O ensaio foi feito no equipamento INSTRON 3382, seguindo a norma ASTM D6693.

b) Ensaio de Tração das amostras envelhecidas – Etapa 2

Os corpos de prova com orifício central que foram envelhecidos em chorume e IGEPAL foram submetidos ao ensaio de tração, no mesmo equipamento e com os mesmos parâmetros utilizados no ensaio inicial (Figura 44).

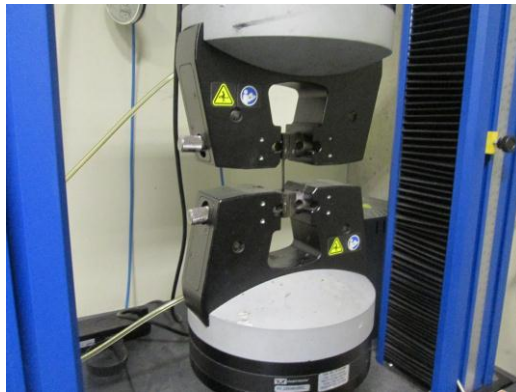


Figura 44: Ensaio de tração [autor].

4.5.3.2 DUREZA

A determinação da dureza foi feita em 5 (cinco) amostras do ensaio de corpo de prova dobrado, utilizando-se do equipamento Barcol digital Barreiss - HPE, tendo como base os procedimentos da norma ASTM D2240.

4.5.4 ANÁLISES REOLÓGICAS

Os testes foram realizados nas instalações do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Sul Riograndense – IFSul, Campus Farroupilha, em reômetro rotacional Anton Paar Physicar (Modular Compact MCR 102), à temperatura de 230°C. A dimensão da placa inferior e superior foi de 25mm, cônicas, e a distância utilizada foi de 1 mm.

4.5.5 ANÁLISES MORFOLÓGICAS

Análises que avalia a morfologia da superfície. Será utilizada após os ensaios de tensofissuramento de tira dobrada.

O ensaio de tensofissuramento de tira dobrada, de acordo com ASTM D1693, é analisado através da observação e contagem da quantidade de rachaduras que surgem, por amostra, ao longo do tempo e que são visíveis para um observador com visão normal.

4.5.5.1 MICROSCOPIA OPTICA

As amostras após ensaio de tira dobrada foram inspecionadas visualmente, como previsto no ensaio de tira dobrada e após por microscopia optica utilizando microscópios opticos digitais DINO-LITE 1,3 Megapixel, USB 2,0. Modelo 4013 para imagens 20x ~ 90x e modelo 4113 imagens 20x ~ 50x – 200x.

4.5.5.2 MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA - MEV

A morfologia das placas previamente metalizadas em ouro, foi analisada através de micrografias obtidas por microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM 6060, do Centro de Microscopia da na voltagem de 3,0 kV.

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

No presente capítulo são apresentados os resultados obtidos nas pesquisas e suas respectivas análises, organizados de maneira a caracterizar as observações referenciadas a cada uma das propriedades das amostras das geomantas de PEAD.

5.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Na Figura 45 são apresentadas as curvas termogravimétricas comparativas de perda de massa obtidas por TGA e sua derivada (DTG) em função da temperatura para as três amostras avaliadas, a geomembrana nova e as duas exumadas logo após terem sido recolhidas em campo.

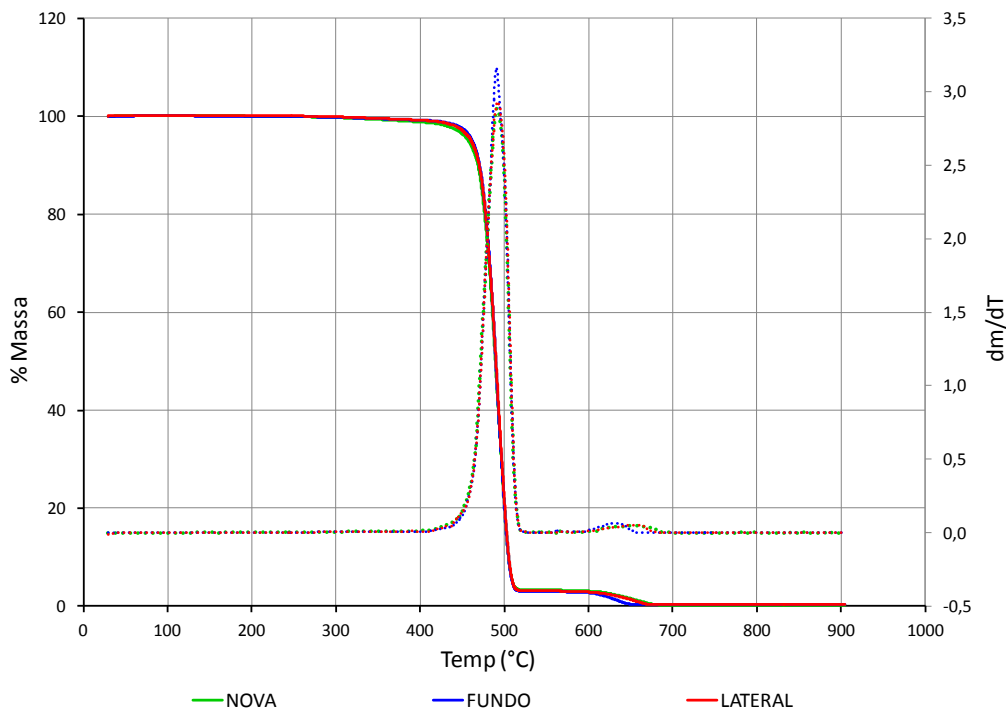


Figura 45: Curvas sobrepostas de TG e DTG das amostras avaliadas.

Verifica-se que as curvas das três amostras apresentaram dois estágios de decomposição. A primeira perda de massa corresponde a decomposição do PEAD e o segundo estágio corresponde à geração de CO_2 pela reação de negro de fumo com o oxigênio, já que as geomembranas são da cor preta. A amostra da geomembrana nova apresentou perda de massa e residual diferenciados das demais, sendo

explicado por ser originada de outro lote de produção. Estes resultados são coerentes com os encontrados em pesquisas de Lodi [55].

Para verificar se houve mudança na estabilidade térmica entre as amostras que sofreram esforços anteriormente (amostras do fundo e lateral), na Figura 46 são apresentados com maior detalhe os pontos das curvas de TGA (Fig. 46-a) e DTG (Fig. 46-b) nas temperaturas de início de decomposição e pico de decomposição máximo de cada amostra. Observa-se que entre as amostras exumadas, a amostra lateral apresentou menor estabilidade térmica que a amostra do fundo, indicando que as geomembranas da posição lateral sofrem maior degradação nas condições submetidas, embora que por esta análise essa diferença não seja significativa. Já no caso da amostra geomembrana nova apresentou menor estabilidade térmica do que as amostras exumadas, isto provavelmente devido a ser de outro lote. Pelas curvas de DTG, as amostras exumadas apresentaram similares temperaturas e larguras dos picos, porém na intensidade do pico, a amostra do fundo destacou-se, indicando um maior teor de polímero [56].

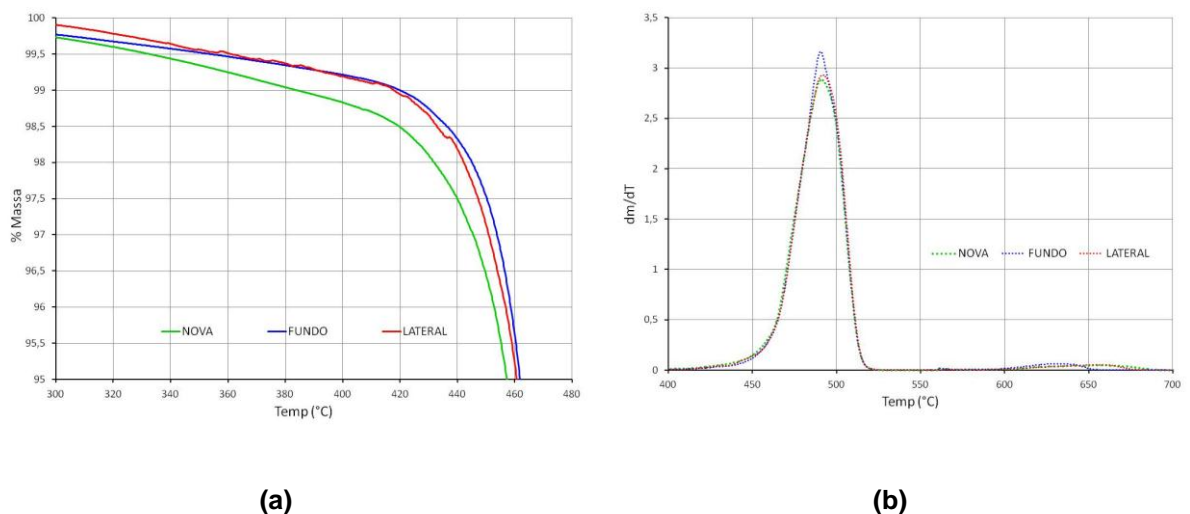


Figura 46: Curvas térmicas das amostras avaliadas: TG curvas (a) e DTG curvas (b)

Na Tabela 11 apresenta-se o resumo das características térmicas da análise de TGA. Verifica-se que a amostra nova no ponto de 3% de perda de massa teve a menor temperatura de início de decomposição (446°C), isto é, de 8 °C e 5 °C a menos do que as amostras do fundo e lateral respectivamente. A amostra nova apresenta em sua composição teores de negro de fumo de 3,08% enquanto as amostras exumadas

apresentam menores teores, (2,53 e 2,79). O teor da amostra nova apresenta-se levemente superior ao recomendado para que seja utilizado na fabricação de geossintéticos, os quais devem situar-se entre 2% a 3% [54]. Em relação ao teor de cinzas, observa-se que a amostra do fundo, apresentou maior teor do que os demais, provavelmente influenciado pela posição desta amostra.

Tabela 11: Resultados da análise térmica de TGA das amostras avaliadas.

Amostra	Estágio 1			Estágio 2		Cinzas
	T _{3%} (°C)	%m	T _{pico} (°C)	T _{pico} (°C)	% m	% m
NOVA	446	96,70	491	657	3,08	0,22
FUNDO	454	97,14	491	632	2,53	0,33
LATERAL	451	97,06	492	656	2,79	0,15

Na Figura 47 estão apresentadas as curvas térmicas comparativas obtidas pela técnica de DSC das amostras em atmosfera inerte.

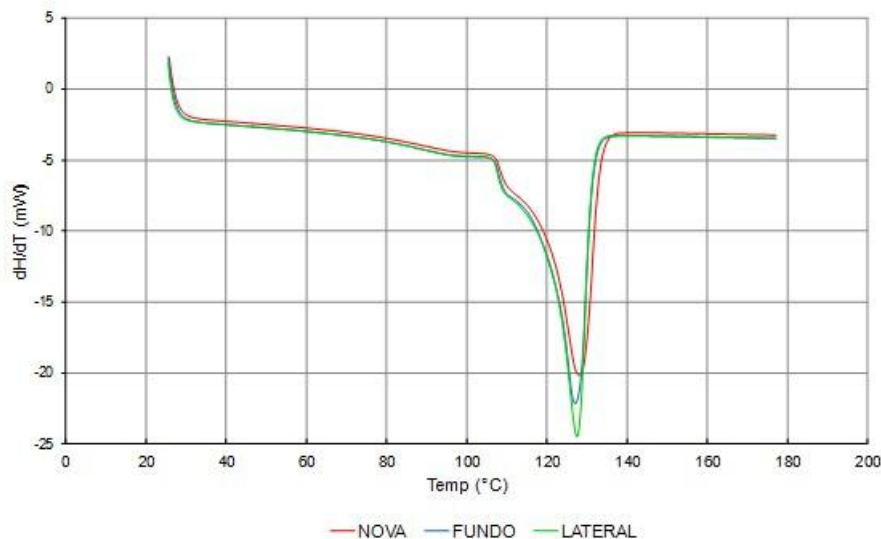


Figura 47: Curvas de DSC das amostras das geomembranas de PEAD

Pode-se notar que os perfis das curvas térmicas são bem semelhantes, com todas as amostras apresentando a mesma temperatura de fusão característica ao PEAD em 127°C [33,36,41,54]. Todas as amostras apresentam um evento endotérmico correspondente à entalpia de fusão do PEAD. A forma e área da curva na depressão da reação endotérmica são semelhantes, porém verifica-se uma

diferença na amplitude do pico, sendo mais intensa a amostra lateral seguida da amostra do fundo, o que demonstra ter havido pequenas alterações no grau de cristalinidade (X_c) das amostras [57-62], como mostrado na Tabela 12.

Tabela 12: Resultados da análise térmica de DSC das amostras avaliadas.

Amostra	Tf (°C)	ΔH (J/g)	X_c (%)
NOVA	128,1	145,3	49,5
FUNDO	127,1	146,2	49,9
LATERAL	127,5	152,4	52,0

5.2 PROPRIEDADES FÍSICAS

5.2.1 ABSORÇÃO DE ÁGUA

A Figura 48 a seguir apresenta o resultado obtido do ensaio de absorção de água das amostras avaliadas em 96 horas de ensaio, que estão melhor descritos na Tabela 13.

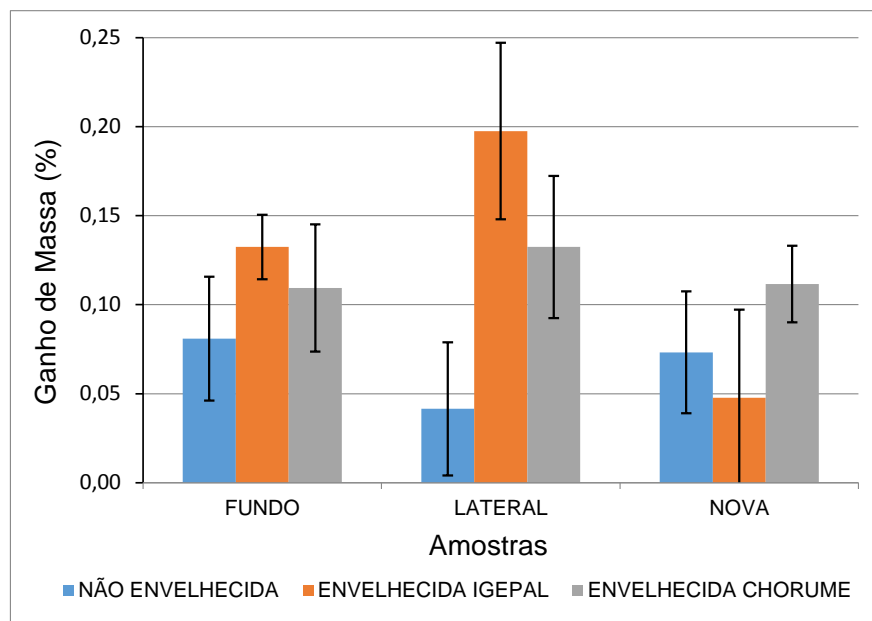


Figura 48: Resultado do ensaio de absorção de água das amostras no período de 96 horas.

Tabela 13: Resultado do ensaio de absorção de água

Amostra	05/Out			09/out			Diferença de Massa (%)				
	m _{s1}	m _{s2}	m _{s3}	m _{s1}	m _{s2}	m _{s3}	% m _{s1}	% m ₂	% m ₃	% médio	Des. Pad.
NVE	1,0265	0,6701	0,6117	1,0275	-	0,6120	0,0974		0,0490	0,0732	0,0342
NIG	0,9646	1,0024	1,0285	0,9656	1,0027	1,0286	0,1037	0,0299	0,0097	0,0478	0,0495
NCH	0,8189	0,9705	0,9884	0,8198	0,9718	0,9893	0,1099	0,1340	0,0911	0,1116	0,0215
LVE	0,4724	0,4783	0,5306	0,4728	0,4784	0,5307	0,0847	0,0209	0,0188	0,0415	0,0374
LIG	0,5363	0,4609	0,4834	0,5371	0,4618	0,4846	0,1492	0,1953	0,2482	0,1976	0,0496
LCH	0,5240	0,5446	0,4486	0,5249	0,5451	0,4492	0,1718	0,0918	0,1337	0,1324	0,0400
FVE	0,5327	0,5689	0,4854	0,5330	0,5695	-	0,0563	0,1055		0,0809	0,0348
FEG	0,7614	0,7200	0,7126	0,7623	0,7211	0,7135	0,1182	0,1528	0,1263	0,1324	0,0181
FCH	0,6686	0,4656	0,6844	0,6691	0,4661	0,6854	0,0748	0,1074	0,1461	0,1094	0,0357

Onde:

NVE- Amostra geomembrana Nova não envelhecida

NIG- Amostra geomembrana Nova envelhecida no banho de Igepal

NCH- Amostra geomembrana Nova envelhecida no banho de chorume

LVE- Amostra geomembrana Lateral não envelhecida

LIG- Amostra geomembrana Lateral envelhecida no banho de Igepal

LCH- Amostra geomembrana Lateral envelhecida no banho de chorume

FVE- Amostra geomembrana Fundo não envelhecida

FIG- Amostra geomembrana Fundo envelhecida no banho de Igepal

FCH- Amostra geomembrana Fundo envelhecida no banho de chorume

Verifica-se que as amostras da geomanta da posição lateral após serem envelhecidas previamente imersas em IGEPAL ou chorume apresentaram maior absorção de água do que a amostra da posição do fundo ou a manta nova.

Aplicando-se uma análise de variância, pode-se demonstrar que há, com nível de significância de 5%, diferença nos resultados de absorção de água entre as amostras laterais envelhecidas tanto no chorume quanto no igeval quando comparadas à amostra não envelhecida.

Mesmo que a geomembrana não seja porosa, líquidos, gases e vapores podem permea-la ao nível molecular. O mecanismo de transporte é essencialmente o mesmo: pequenas moléculas difundem-se pelos espaços intersticiais (vazios)

existentes entre segmentos do polímero, sendo fortemente influenciado pelo tamanho das moléculas [63]. O mecanismo de transporte depende mas da natureza do líquido penetrante do que da estrutura química do polímero [64].

Considerando o mecanismo de transporte e que as amostras foram ensaiadas com o mesmo fluido, a variável passa a ser os espaços intersticiais. Assim, uma possível explicação para a maior absorção que houve na manta exumada da lateral do aterro deve-se provavelmente ao tempo que a mesma ficou submetida aos esforços mecânicos de tração e cisalhamento que podem ter contribuído para a formação de microfissuras, que propiciaram “vazios” que ampliaram os espaços intersticiais já existentes.

5.3 PROPRIEDADES MECANICAS

5.3.1 DUREZA

Na Figura 49 estão apresentados os resultados do ensaio de dureza Shore D das amostras avaliadas.

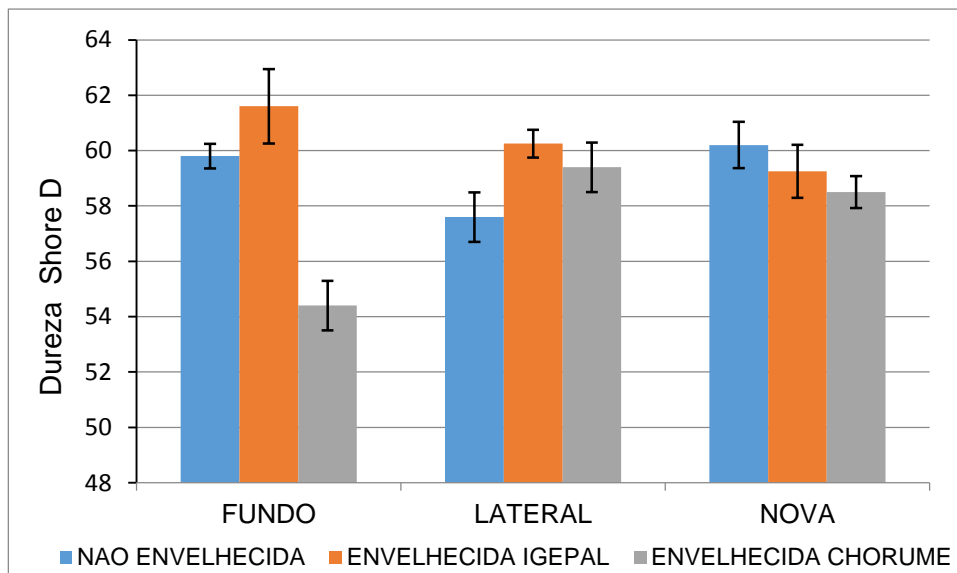


Figura 49: Resultado do ensaio de Dureza Shore D das amostras avaliadas após envelhecimento

Estatisticamente, o teste ANOVA com nível de significância de 5%, apontou

ser a amostra de fundo envelhecida em chorume que apresentou a maior diferença de resultados.

Há uma relação entre o desgaste abrasivo de uma superfície a dureza. A forma mais comum para quantificar a taxa de desgaste abrasivo na interface de dois corpos em movimento entre si foi formulada por Archard, conforme descrito na equação 5 [65]:

$$V = K \times \frac{F \times d}{H} \quad (5)$$

Onde:

V = volume desgastado

F = carga normal aplicada

d = distância percorrida

k = coeficiente de desgaste

H = dureza da superfície mais macia

A semelhança do ensaio de absorção de água, o desgaste anterior sofrido pela geomembrana, notadamente a amostra do fundo pode explicar o resultado discrepante. Deve-se destacar, no entanto, que os esforços sofridos, principalmente de abrasão, quando da operação do aterro não foram uniformes e assim, os resultados obtidos nestes ensaios não são conclusivos, exceção da manta nova que apresentou pequena variação não significativa entre a amostra não envelhecida para as envelhecidas no Igepal e no chorume.

5.3.2 PROPRIEDADE DE TRAÇÃO

5.3.2.1 TRAÇÃO DA ETAPA 1

Na Tabela 14 são apresentados os resultados de módulo elástico e tensão no escoamento obtidos no ensaio de tração das amostras logo após terem sido retiradas do aterro, onde verifica-se que a amostra nova apresentou maior módulo e tensão de

escoamento, já entre as amostras envelhecidas a amostra lateral apresentou menores valores. Por outro lado, todas as amostras no sentido da máquina (SM) apresentaram maiores valores do que no sentido transversal da máquina (TM) devido à orientação preferencial do processamento. Zhou [66] observou que os tempos de falhas nos ensaios de NCTL (ensaio de tensão constante em amostra com entalhe) aumentavam exponencialmente nas amostras com entalhes feitos na direção transversal à extrusão quando comparada ao entalhe feito na direção da extrusão, da mesma forma Muller [33] afirma ser mais pronunciada a formação de fissuras quando o carregamento se faz na direção de extrusão no sentido da máquina (SM).

Tabela 14: Módulo de Elasticidade e Tensão no Escoamento – Amostras logo após serem coletadas.

AMOSTRA		Módulo de Elasticidade (MPa)		Tensão no Escoamento (MPa)	
		Média	Desvio	Média	Desvio
FUNDO	SM	371,0	17,3	20,9	0,5
	ST	317,8	4,5	18,9	0,6
LATERAL	SM	366,7	13,8	19,5	0,3
	ST	321,3	44,9	18,5	0,7
NOVA	SM	316,4	18,9	19,4	0,6
	ST	303,8	43,8	19,3	1,9

Para uma melhor visualização do comportamento mecânico das amostras avaliadas, na Figura 50 apresenta as curvas médias, separadas conforme o sentido de processamento: da máquina e transversal à máquina. Destaca-se que neste ensaio foram utilizados corpos de prova do tipo IV, comprimento de 115 mm e garganta com 25 mm.

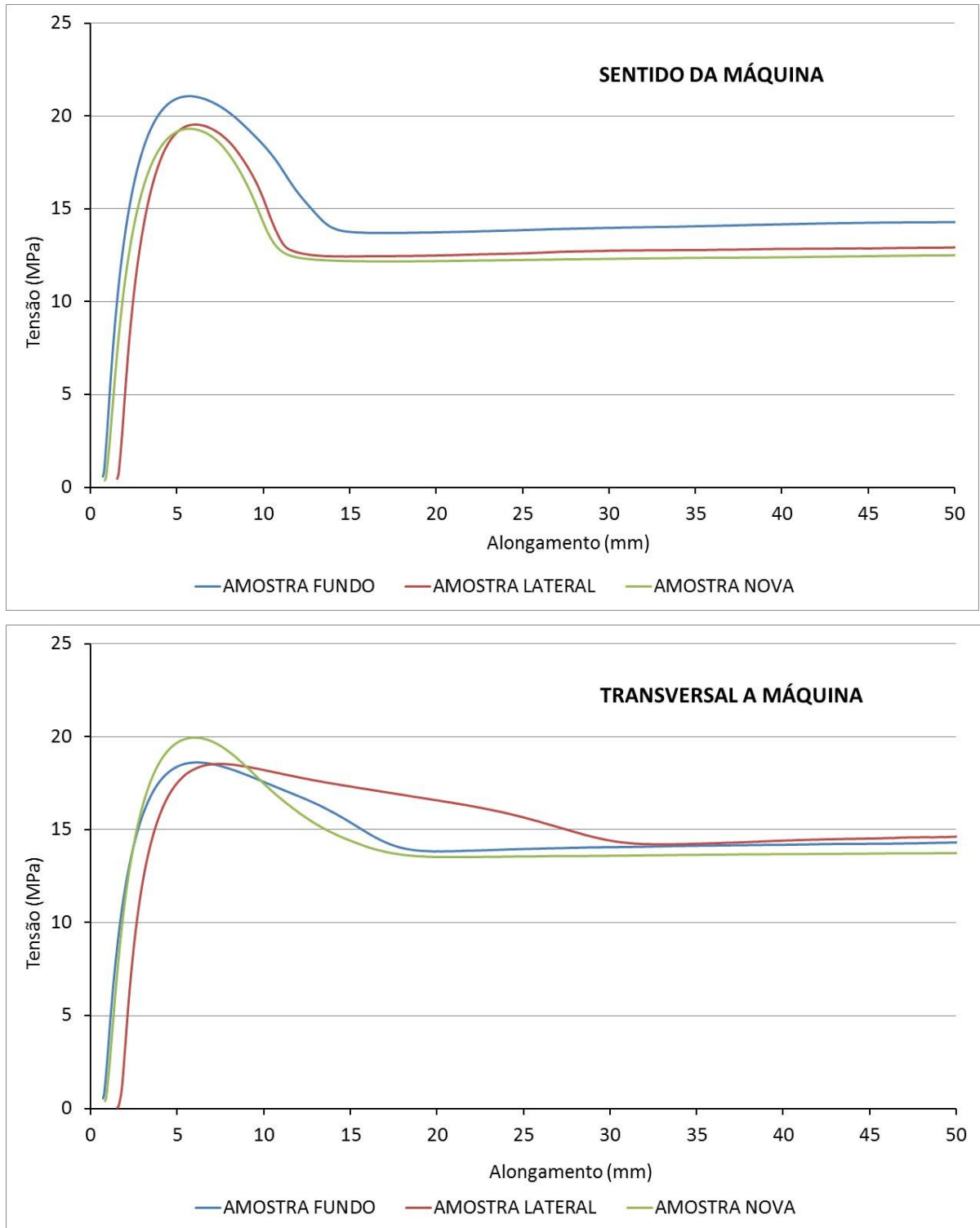


Figura 50: Resultado do ensaio de tração nas amostras antes dos processos de envelhecimento

5.3.2.2 TRAÇÃO DA ETAPA 2: AMOSTRAS ENVELHECIDAS APÓS TENSO-FISSURAMENTO

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de módulo elástico e tensão no escoamento obtidos no ensaio de tração das amostras após terem sido submetidas ao ensaio de tenso-fissuramento em tira dobrada, sendo envelhecidas previamente um grupo das amostras em solução de IGEPAL 10% e o outro grupo em chorume coletado em um aterro sanitário, estando também reproduzidos graficamente nas Figuras 51 e 52.

Tabela 15: Modulo de Elasticidade e Tensão no Escoamento–Amostras envelhecidas e estressadas.

AMOSTRA			Modulo de Elasticidade (MPa)		Tensão no Escoamento (MPa)	
			Média	Desvio	Média	Desvio
BRANCO	FUNDO	SM	427,49	13,10	13,58	0,28
		ST	370,23	19,91	13,89	0,91
	LATERAL	SM	578,92	16,58	19,22	0,11
		ST	310,13	8,42	11,15	0,36
	NOVA	SM	475,43	12,78	14,36	0,45
		ST	372,22	8,19	13,65	0,27
IGEPAL	FUNDO	SM	432,83	49,07	14,53	0,43
		ST	384,36	35,58	13,80	0,10
	LATERAL	SM	474,78	10,68	15,84	0,40
		ST	288,87	3,39	10,21	0,19
	NOVA	SM	458,86	52,98	15,61	0,48
		ST	413,55	20,29	15,79	0,70
CHORUME	FUNDO	SM	426,94	30,24	14,52	0,29
		ST	406,67	27,75	14,91	0,37
	LATERAL	SM	513,07	22,84	16,63	0,53
		ST	407,06	11,53	15,13	0,40
	NOVA	SM	380,98	18,22	14,64	1,24
		ST	446,66	53,93	15,45	0,23

O envelhecimento no chorume provocou uma elevação no módulo de elasticidade em todas as amostras ensaiadas do sentido transversal da máquina, chegando à 30% para a amostra lateral. Já no sentido da máquina houve decréscimo na amostra lateral e acréscimo para a amostra nova. No caso das amostras envelhecidas no Igepal, somente a amostra de fundo envelhecida no Igepal do sentido transversal a máquina apresentou decréscimo de 7% no módulo. As figuras 51 e 52 apresentam a comparação dos módulos de elasticidade das amostras.

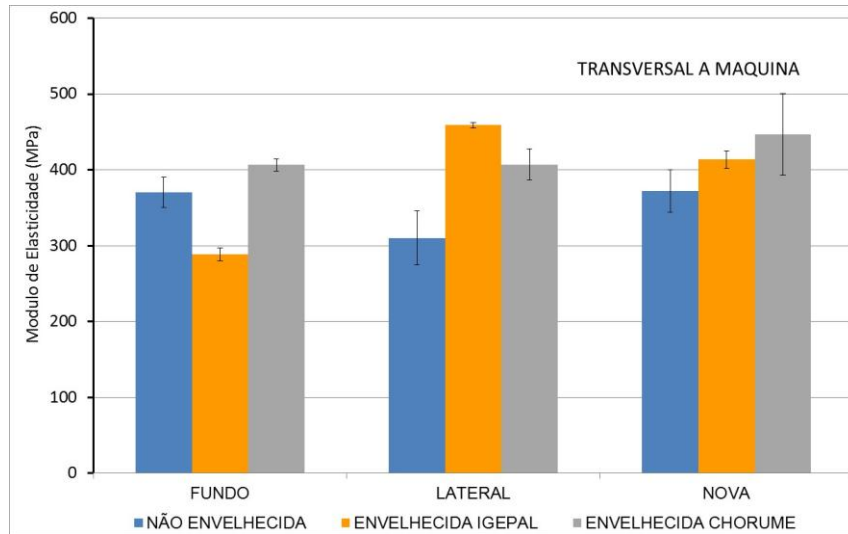


Figura 51: Módulo de Elasticidade das amostras envelhecidas transversal da máquina.

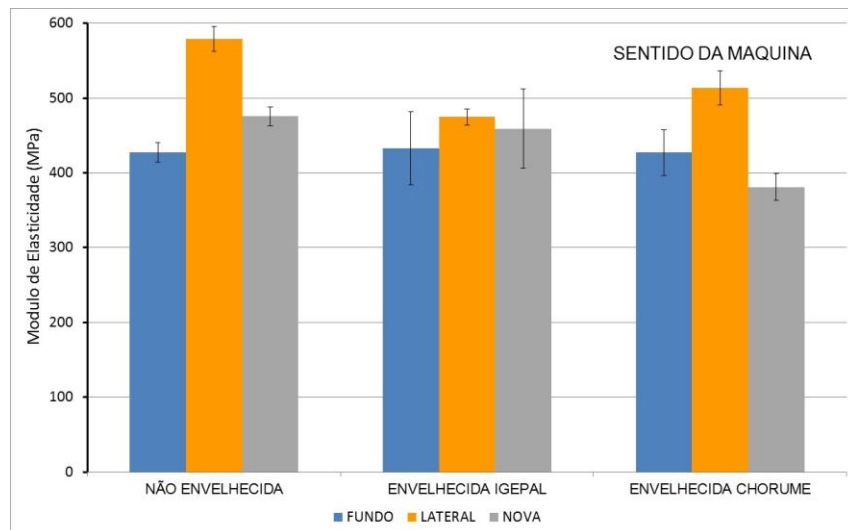


Figura 52: Módulo de Elasticidade das amostras envelhecidas sentido da máquina.

A Figura 53 apresenta a curva média de tensão vs. deformação obtida pelo ensaio de tração das amostras do fundo, da lateral do aterro e da manta nova após terem sido submetidas aos processos de envelhecimento/tensofissuramento. As colorações das linhas representam o tratamento dado à amostra: envelhecida em chorume (vermelha), em igepal (azul) e não envelhecida (ocre). O tipo de linha representa o processamento original da manta: linha contínua direção da máquina e linha pontilhada transversal a máquina.

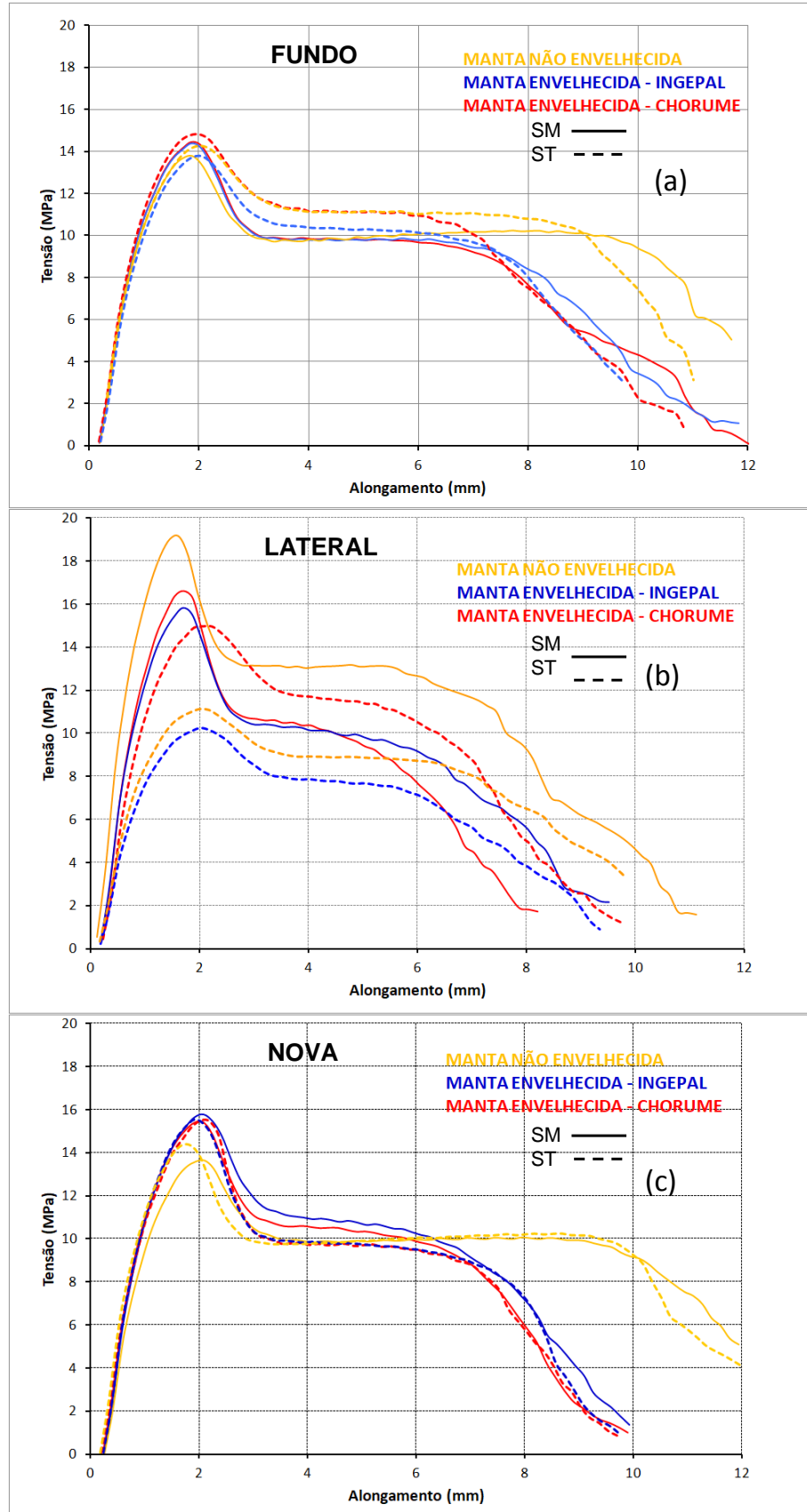


Figura 53: Resultado do ensaio de Tração após envelhecimento por tenso fissuramento de: a) Amostras do fundo; b) Amostras da lateral e c) Amostras da manta nova.

Observa-se que o envelhecimento provocou uma expressiva redução da tenacidade das amostras. Verifica-se uma queda progressiva da tensão e deformação, mais caracterizadas nas curvas 53(c), das amostras da manta nova.

As amostras do fundo envelhecidas tanto no Igepal como no chorume demonstraram comportamento semelhante nos ensaios de tração. Todas as amostras apresentaram tensão de escoamento levemente superior a amostra não envelhecida, no sentido da máquina ou na transversal. O mesmo comportamento foi observado nas amostras novas. As amostras laterais apresentaram um comportamento mais heterogêneo, não podendo ser observada uma tendência, a não ser as características de acentuada perda de resistência.

A característica observada em todos os ensaios, acentuada redução da tenacidade de todas as amostras envelhecidas/estressadas, tornando-as mais frágeis, pode ser explicado pela redução da massa molar média do polímero causado pelo processo degradativo que ocorre com a quebra de cadeias laterais, formando radicais livres que recombina-se em um processo de reticulação, tornando o polímero mais rígido, alterando o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento [58, 67-70].

As grandes variações que podem ser observadas nos gráficos da fig. 50-b, referentes as propriedades mecânicas das amostras retiradas da lateral do aterro, podem ser explicadas por estas já terem, sabidamente, sofrido maiores forças de tensionamento durante seu período de uso no aterro (um ano).

Rowe [71] menciona que a degradação por processo oxidativo, com quebra de cadeias, resulta no incremento na tensão no escoamento e redução da deformação, em acordo com os resultados obtidos nas análises.

5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS

As propriedades G' e G'' podem também ser denominadas de propriedades viscoelásticas lineares e por serem obtidas em regime oscilatório a pequenas oscilações, são sensíveis a pequenas alterações da massa molecular, na distribuição da massa molecular e nas ramificações do polímero. Destaca-se o ponto onde os módulos apresentam a mesma frequência. Representa um ponto de transição ao platô da fase borrachosa onde pode-se relacionar o comportamento da massa molecular e estrutura cristalina do polímero. [72-77]. A massa molecular do polímero é maior quanto menor é a frequência em que há este cruzamento e quanto maior o valor dos módulos onde este cruzamento ocorre, tanto mais estreita é a distribuição da massa molar do polímero. A Figura 54 demonstra as relações qualitativas que podem ser obtidas neste ponto de mesma frequência.

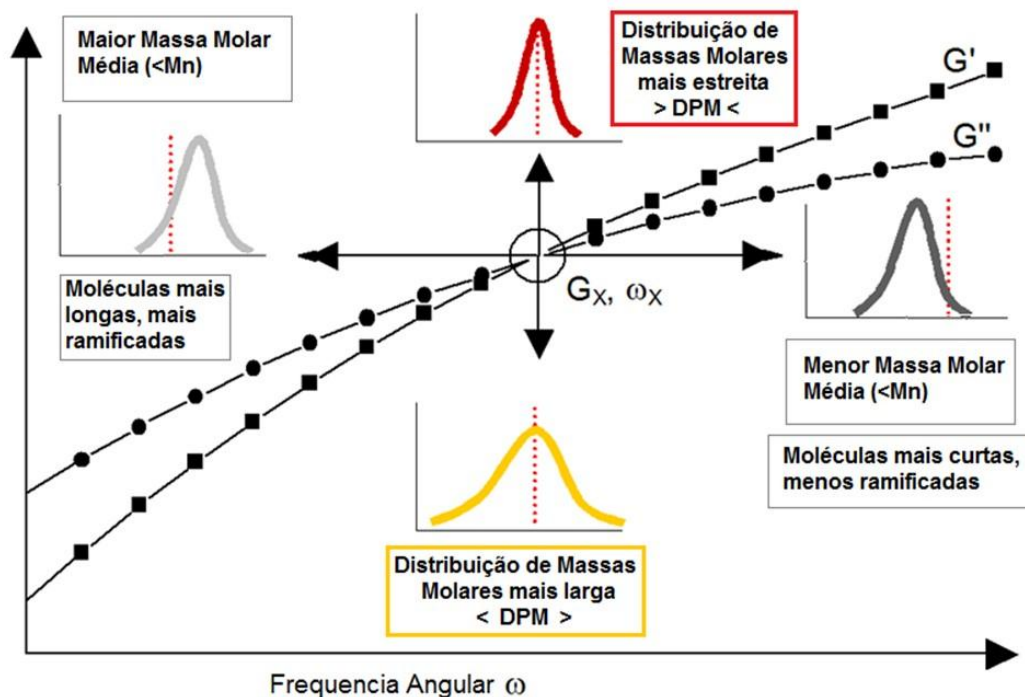


Figura 54: Relações entre massa molar e distribuição da massa molar no ponto em que os módulos apresentam a mesma frequência [76]

As curvas dos módulos de armazenamento G' e módulo de perda G'' das amostras em relação à frequência, obtidas nos ensaios de reometria rotacional (DSR), encontram-se apresentados na Figura 55.

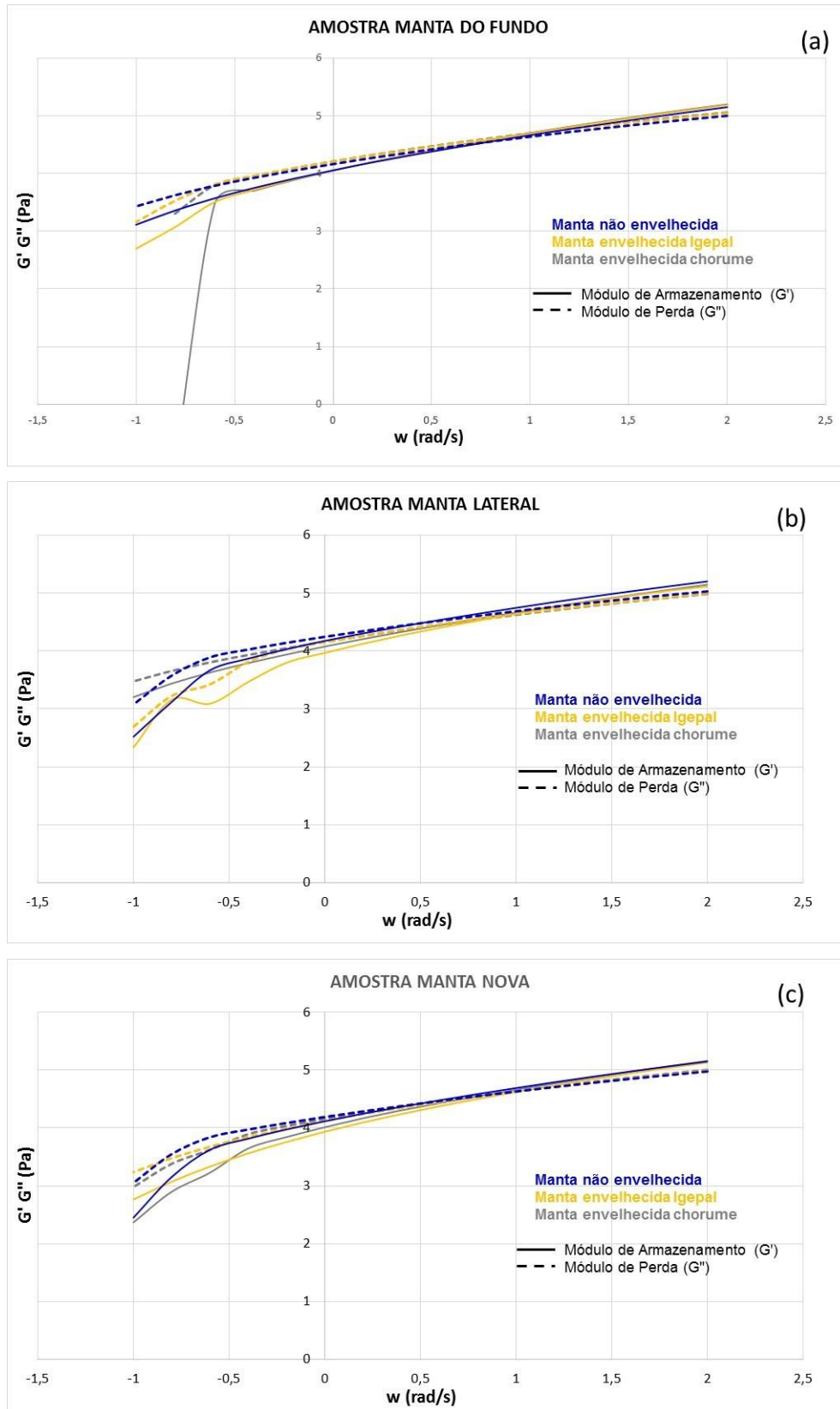


Figura 55: Curvas logarítmicas do módulo de armazenamento e de perdas em função da frequência do ensaio DRS das amostras: a) do fundo; b) da lateral e c) da manta nova.

Na Figura 56 encontram-se destacados, para cada uma das amostras, os pontos onde as curvas se cruzam. Pode-se observar que todas as amostras envelhecidas apresentaram o ponto de cruzamento deslocados para a direita, no sentido de maior frequência, portanto, sinalizando ter havido redução na sua massa molecular. Da mesma forma, os pontos encontram-se levemente deslocados para tensões superiores, portanto, indicando ter havido leve estreitamento na distribuição da massa molecular. Redução de massa molar e estreitamento da distribuição da massa molar sinalizam a cisão da cadeia polimérica, portanto, o rompimento de de uma ligação química o que corresponde ao processo degradativo do polímero [8].

O contato direto da geomembra com o chorume, que possui concentrações significativas de metais em sua composição, propicia que íons metálicos difundam-se na massa polimérica [78]. Ions de cobre, ferro e manganês tem a capacidade de realizar a quebra de hidroperóxidos através de reações redox, criando radicais livres, acelerando o processo degradativo por oxidação [79].

A quebra das cadeias poliméricas em geomembranas de PEAD expostas pelo período de 30 meses a interperies e lixívia de esgotos domésticos também foram observadas no trabalho de Lodi, Zomberg e Bueno [56]. Já Rowe [80] observou redução nas propriedades de tração e reações de cisão das cadeias poliméricas em geomembranas de HDPE após terem sido utilizadas por sete anos como revestimento de uma lagoa de contenção de chorume.

Já as amostras envelhecidas no Igepal, que indicaram ter apresentado maior redução na massa molar, possivelmente também sofreram degradação oxidativa. O IGEPAL, sendo um surfactante, agindo como um plastificante, reduzindo a força interativa entre as cadeias poliméricas, favorecendo a cisão e mobilidade dos radicais [81] e portanto, favorecendo a etapa de propagação do processo auto-catalítico de oxidação.

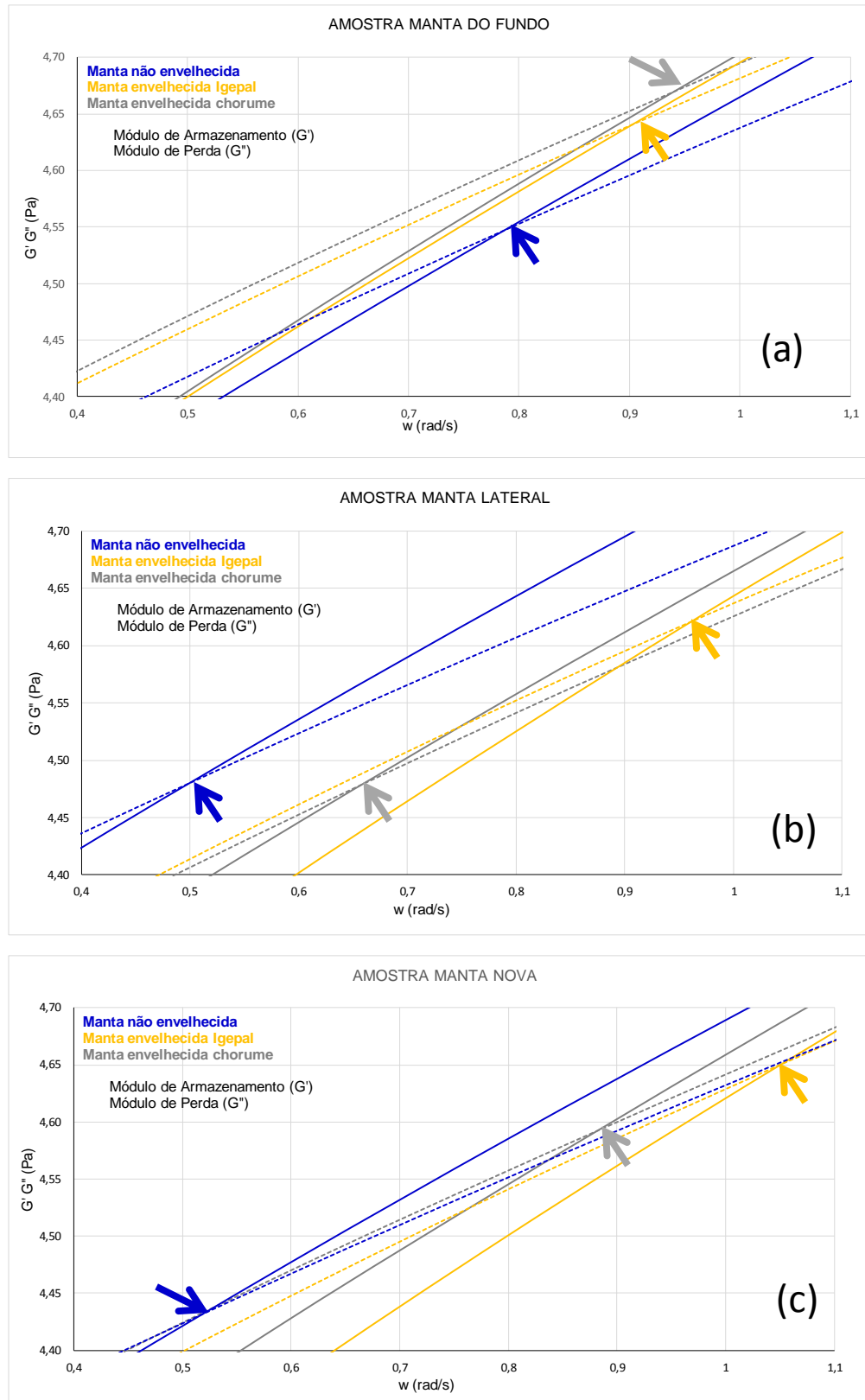


Figura 56: Curvas do Módulo de Armazenamento G' e Módulo de Perdas G'' indicando em destaque dos pontos de cruzamento das amostras: a) do fundo; b) da lateral e c) da manta nova.

5.5 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

Rachaduras geralmente se desenvolvem a partir de uma imperfeição e caminham para a borda externa da amostra em direção aproximadamente perpendicular a ela. As rachaduras não necessariamente precisam se estender por toda a amostra para ser considerada como uma falha. A rachadura pode desenvolver sob a superfície do polímero, manifestando-se inicialmente como uma depressão na superfície, posteriormente evoluirá para uma rachadura [82].

5.5.1 ANÁLISE DE FISSURAS (MICROSCOPIA ÓPTICA)

Na Figura 57 e 58 estão exemplificadas algumas imagens obtidas por microscopia óptica da superfície das amostras, na posição da lateral do corte e do dorso, após ensaio de tensofissuramento. Deve-se observar que as amostras exumadas, por sua origem e características de utilização, apresentavam marcas de desgaste em sua superfície, as quais pode ter dificultado a identificação visual de um princípio de fratura.

De todas as amostras analisadas, destaca-se a amostra da Figura 59, que apresentava no dorso uma fratura bem caracterizada de início de propagação da trinca. Esta amostra foi identificada como sendo originária de geomanta do fundo do aterro, envelhecida em chorume por 1.500 horas no ensaio de tira dobrada.

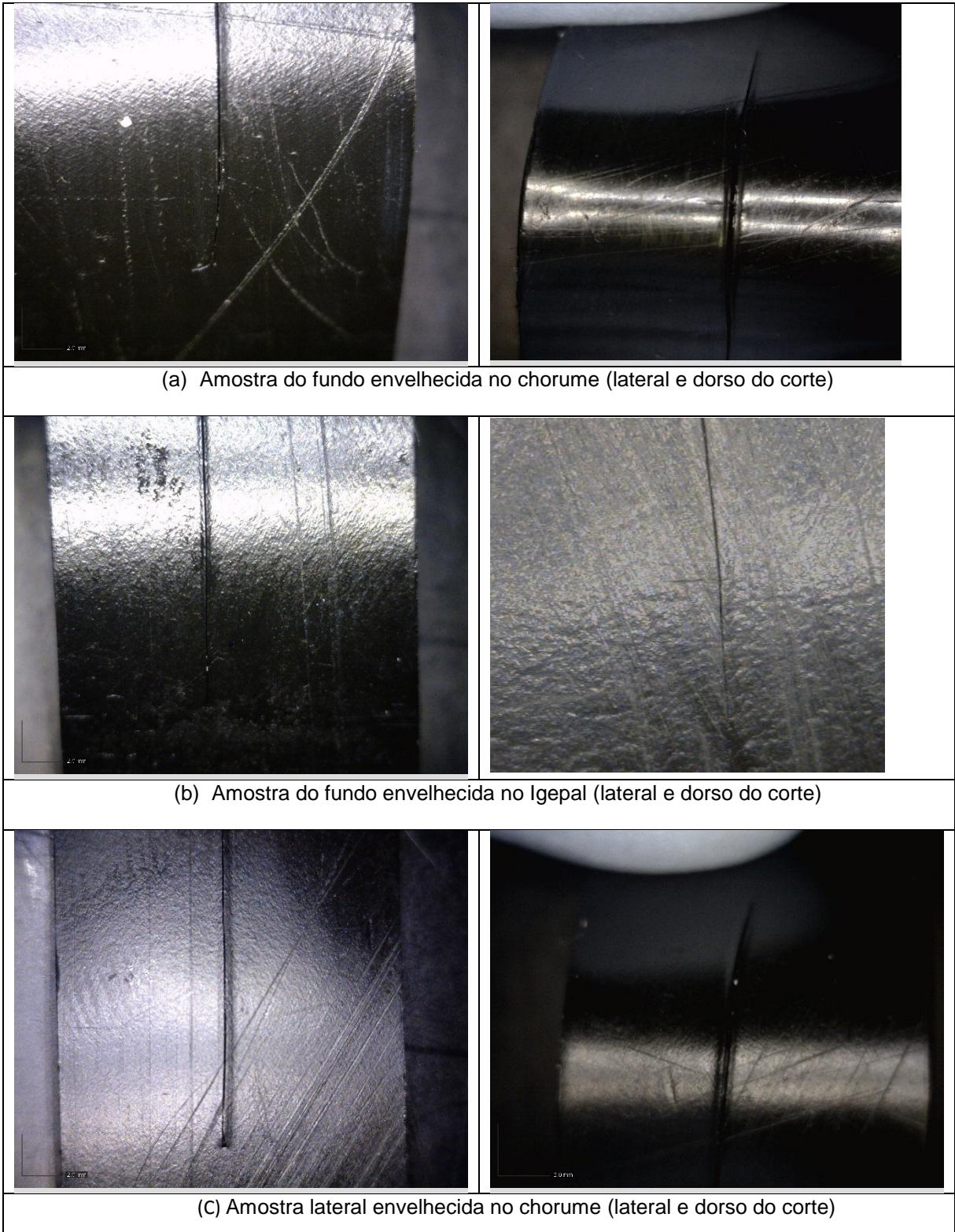


Figura 57 a-c: Imagem da superfície das amostras envelhecidas (lateral e dorso) após ensaio de *stress-cracking*

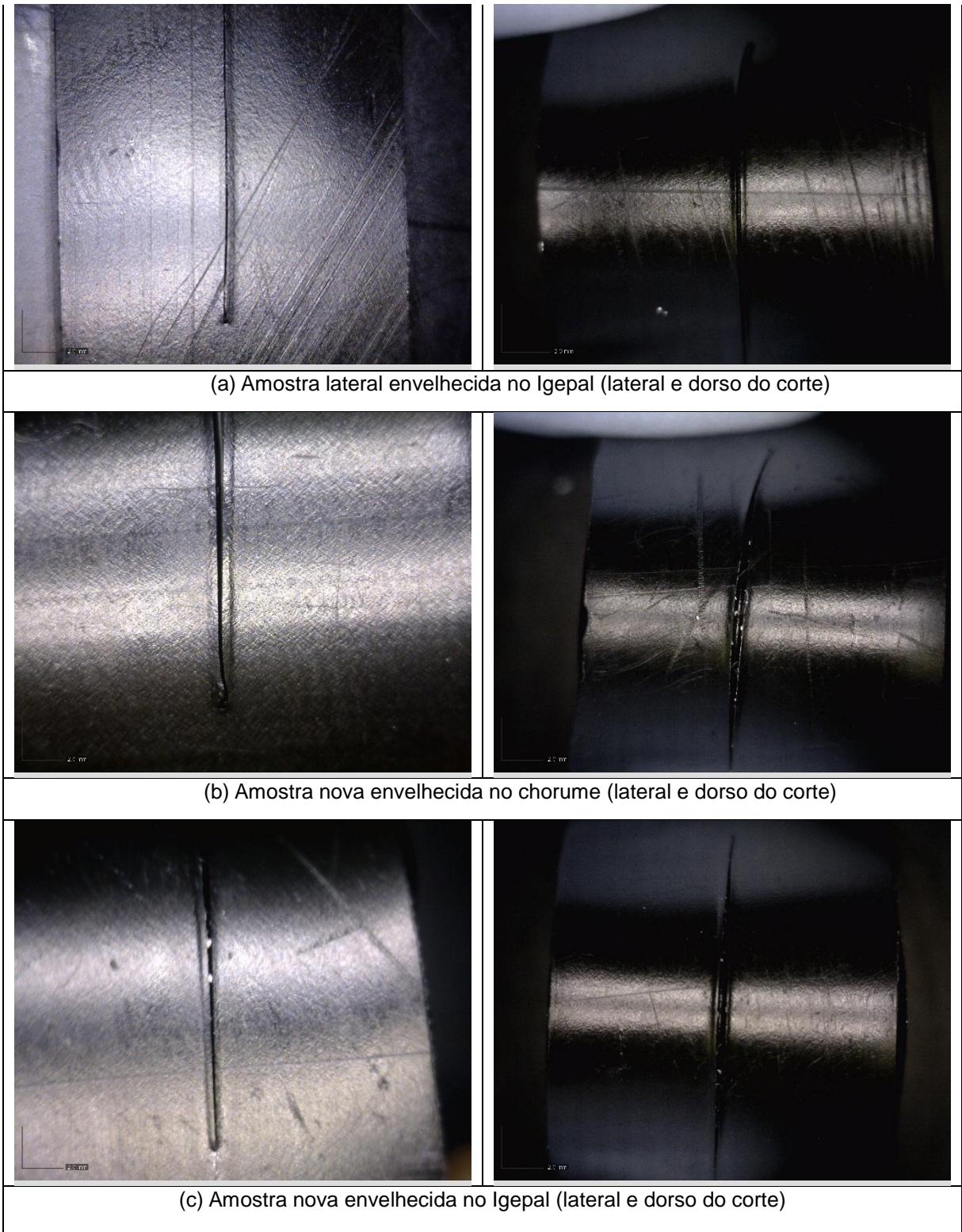


Figura 588 a-c: Imagem da superfície das amostras envelhecidas e novas (lateral e dorso) após ensaio de *stress-cracking*

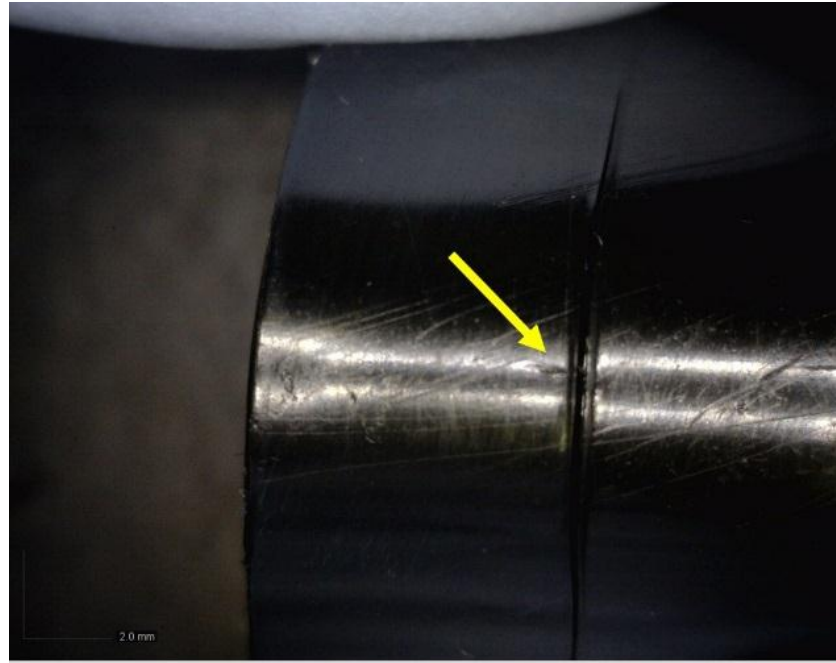


Figura 59: Imagem da superfície da amostra (dorso) após ensaio de stress-cracking, destacando a fratura

5.5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

O segmento da amostra contendo a fratura foi submetido à microscopia eletrônica de varredura, obtendo as imagens da Figura 60(a), visão da fratura como um todo, e 60(b) da sua extremidade, onde é possível detectar a presença de micro rachaduras e/ou o início de fraturas.

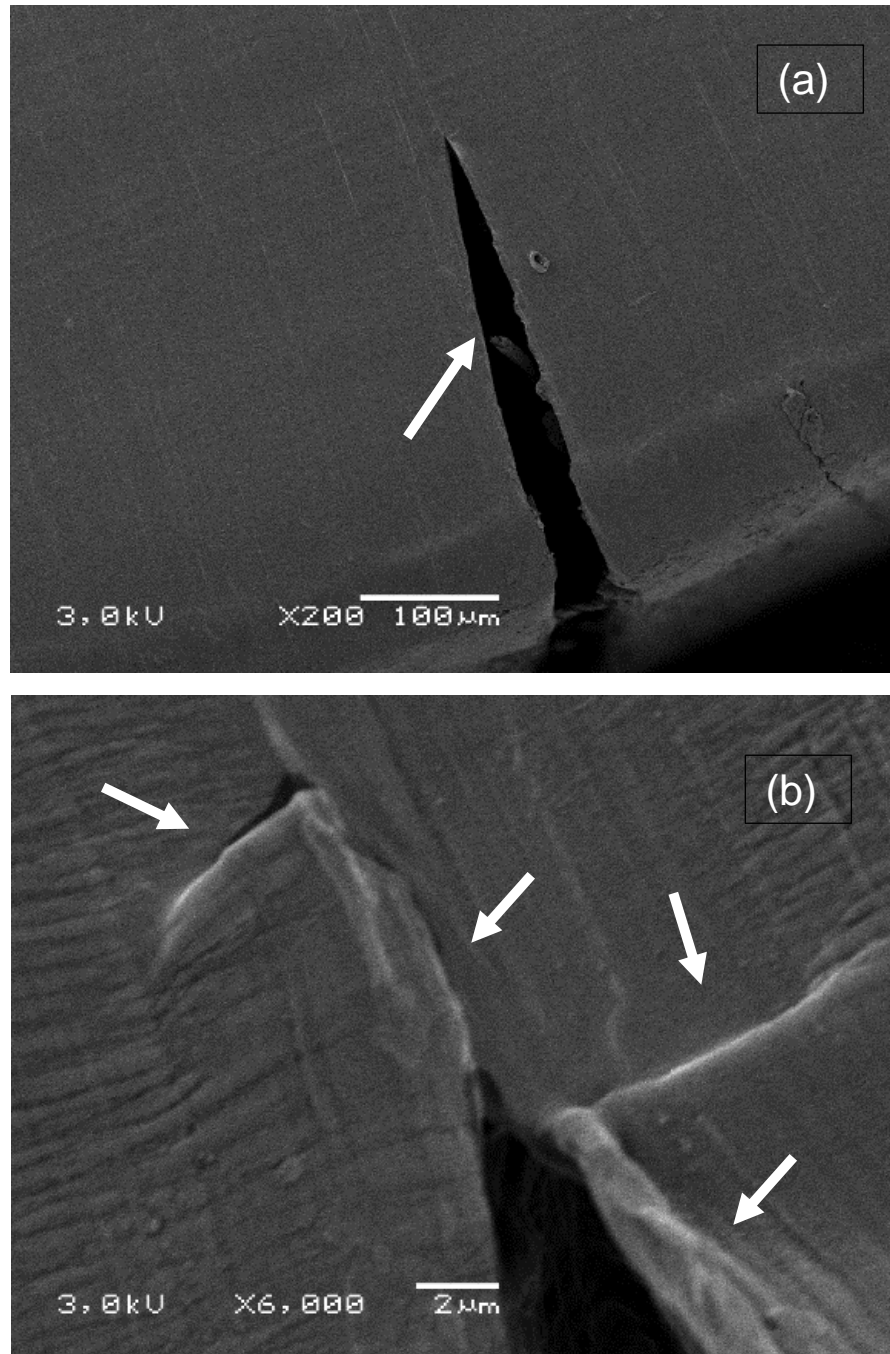


Figura 60: Imagem da amostra: (a) Vista da fratura (imagem 200x) e (b) extremidade da fratura (Imagem 6000x).

Pode-se notar claramente na Figura 59(b) todos os sinais típicos descritos como a zonas de desenvolvimento de fraturas no PEAD, onde a zona em que se processa a fissura desenvolve-se na frente de uma fratura, geralmente em direção perpendicular e traduz-se como uma zona opticamente esbranquiçada, em forma de cunha (triângulo) ou em forma de garfo [83,84].

6 CONCLUSÃO

Nesta pesquisa foi possível avaliar o comportamento físico, mecânico, reológicas e morfológicas e por consequência alterações nas propriedades de geomembranas de PEAD submetidas a ensaios de envelhecimento sob tração. Devido ao grande número de amostras e a diversidade de ensaios, a comparação de resultados entre amostras virgens, exumadas e envelhecidas possibilitou avaliar o comportamento físico e mecânico e alterações em suas propriedades, além de permitir a constatação do início do processo de fissuramento.

A primeira série de análises, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial por varredura (DSC) não foram suficientes para detetar a degradação do polímero, pois a variação entre as perdas de massa dos grupos foi pequena, no entanto demonstrou haver uma diferença entre a porção da geomembrana da lateral do aterro com as demais, apresentando maior grau de cristalinidade.

Com relação às propriedades físicas ficou demonstrado que amostras da lateral do aterro após envelhecidas tanto em Igepal quanto em chorume apresentaram ganho de massa no ensaio de absorção e a manta do fundo do aterro apresentou menor dureza, podendo-a considerar como mais susceptível à riscos e abrasão.

Quanto às propriedades mecânicas, o ensaio de resistência à tração foi capaz de avaliar sinais de degradação nas amostras, permitindo concluir que as amostras após submetidas ao envelhecimento sob tensão, tanto no meio Igepal quanto no meio chorume, sofreram o processo de degradação, representado pela observada redução da tenacidade e ductibilidade.

As alterações observadas nas propriedades reológicas verificadas nos ensaios de reometria rotacional (DSR) corroboraram os resultados do ensaio de resistência à tração ao sinalizar alterações estruturais nas cadeias das macromoléculas do polímero.

A análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) permitiu observar todos os aspectos do início de micro fratura dúctil causada por pequeno esforço.

De maneira geral, os resultados deste estudo permitiram concluir que a geomembrana de PEAD quando na presença de meio agressivo, Igepal ou Chorume, apresenta, com o tempo, tendência de diminuição de sua propriedade mecânica de tenacidade, indicando degradabilidade mais pronunciada.

O ensaio de fissuramento sob tensão de corpos de prova dobrado, conforme norma ASTM D1693, não se mostrou eficiente para avaliar o processo de estresse ambiental de geomembranas de PEAD, no entanto, foi considerado como um processo de envelhecimento acelerado realizado em laboratório.

Por fim, os resultados obtidos em laboratório devem ser considerados como indicativos, uma vez que as condições de envelhecimento acelerado realizadas em laboratório podem superestimar as reais condições de exposição no campo.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Objetivando contribuir de algum modo para trabalhos que possam vir a dar continuidade sugerem-se os seguintes tópicos:

- Submeter amostras à condições de envelhecimento mais próximas a realidade de campo, com a ação microbiológica além do chorume.
- Realizar ensaios de cromatografia de exclusão de tamanho (SEC) ou permeação em gel (GPC) para verificar as alterações das distribuições das massas moleculares dos polímeros;
- Determinação de tempo de indução oxidativa (OIT) por DSC.
- Realizar ensaios de difração de raio X para verificar o processo degradativo pela cisão de ligações covalentes
- Realizar ensaios de estresse ambiental nas amostras conforme a norma ASTM D5397 – *Single Point Notched Constant Tensile Load (NCTL) Test*.

8 BIBLIOGRAFIA

1. ZVEIBIL, V.Z. (Coord.); **Gestão integrada de resíduos sólidos**, IBAM, Rio de Janeiro, 2001.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS; **Panorama dos resíduos sólidos no Brasil**, Site institucional, São Paulo, 2016. Disponível em:<<http://www.abelp.org.br>>. Acessado em: 17/02/2017.
3. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, CETESB; **Procedimentos para implantação de aterro sanitário em valas**, SMMA, São Paulo, 2005.
4. CASTILHOS Jr., A.B. (Coord.); **Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte**. Projeto PROSAB, ABES, Rio de Janeiro, 2003.
5. COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, CETESB; **Apostila de aterro sanitário**, 2ª ed., Abes/BNH, São Paulo, 1999
6. SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO, SNIS; **Diagnóstico do manejo de resíduos sólidos urbanos**, Site institucional, Brasília, DF, 2016. Disponível em:<<http://www.snis.gov.br>>. Acessado em: 17/02/2017.
7. REBELO, K.W.; **Avaliação de camadas de proteção para geomembranas de PVC e PEAD**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos/USP, São Carlos, 2009.
8. DePAOLI, M.; **Degradação e estabilização de polímeros**, 2ª Versão on-line revisada, Chemkeys, 2008.
9. MONTEIRO, V.E; MELO, M.C.; ALCANTARA, P.B.; ARAUJO, J.M.; ALVES, I.R.; JUCÁ, J.F.T.; **Estudo do comportamento de RSU em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos**; Engenharia Sanitária e Ambiental. v.II, nº3, Jul/Set, p.222-230, 2006.
10. BAEDECKER, M.; **Hydrogeological processes and chemical reactions at a landfill**. Groundwater, v.17, ed.5, p.429-437, 1979.
11. YOSHIDA, Y; ROWE, R.; **Consideration of Landfill Liner Temperature**. International Waste Management and Landfill Symposium, 2003-Ninth Proceedings, CDRom. Margherita di Pula, Sardinia, Italia. 2003.
12. YESILLER, N.; HANSON, J. L.; **Analysis of temperatures at a municipal solid waste landfill**. International Waste Management and Landfill Symposium. Ninth Proceedings, CDRom. Margherita di Pula, Sardinia, Italia. 2003.
13. HANSON, J.L. et al.; **Spatial and temporal temperature distributions in municipal solid waste landfill**. Journal of environmental engineering. American Society of Civil Engineers. August, 2010.

14. JANSEN, J.A.; **Environmental Stress Cracking – The Plastic Killer**. Advanced Materials & Processes, June, p. 50 – 3, 2004.
15. BECKER, B. K.; **Eco-92: Primeira avaliação da conferência [Debate]. Política Externa.**; São Paulo, v.1, N.º2, Paz e Terra, Set/Out/Nov, 1992.
16. ONU, GENERAL ASSEMBLY, forty-second session, item 83 (e) of the provisional agenda, aug, 1987. Annex: **Report of the world commission on environment and development: “Our common future”**.
17. BARBOSA, G.S.; **O Desafio do Desenvolvimento Sustentável**. Revista Visões, ed.4º, nº4, v.1, Jan/Jun., 2008.
18. LIMA, J.D.; **Gestão de Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil**. ABES, Rio de Janeiro, 2001.
19. IPEA, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada; **Comunicado 145**. 25 de abril de 2012. Plano Nacional de Resíduos Sólidos: Diagnóstico dos resíduos urbanos, agrosilvopastoris e a questão dos catadores. site institucional, Brasília, 2012. Disponível em <<http://www.ipea.gov.br>>
20. PORTELLA, M.O.; RIBEIRO, J.C.J.; **Aterros sanitários, aspectos gerais e destino final dos resíduos**. Revista Direito Ambiental e Sociedade, v.4, n.1, p.115-134. 2014.
21. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS; **NBR 8419**: Apresentação de Projetos de Aterros Sanitários de Resíduos Sólidos Urbanos. Rio de Janeiro, 2014.
22. POTTER, H.A.B.; YONG, R.N.; **Waste disposal by landfill in Britain: Problems and solutions**. Engineering Group of the Geological Society of London, Bentley, London. 1993
23. <<http://www.orm.br/noticias/regiao metropolitana/MTgOMzK=/Aterro-sanitario-de-Marituba-e-teme-de-discussao-academica.>>. Acessado em: 20/03/18
24. <<http://www.trnoticias.com.br/2017/605-aterro-sanitario.jpg>>. Acessado em: 20/03/18
25. <<http://www.pensamentoverde.com.br/wp-content/uploads/2013/07/aterro2.jpg>> Acessado em 20/03/18
26. MONTEIRO, V.E; MELO, M.C.; ALCANTARA, P.B.; ARAUJO, J.M.; ALVES, I.R.; JUCÁ, J.F.T.; **Estudo do comportamento de RSU em uma célula experimental e suas correlações com aspectos microbiológicos, físicos e químicos**; Engenharia Sanitária e Ambiental. v.II, nº3, p.222-230. Jul/Set, 2006.
27. SOUTO, G.D.A.B.; **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros – Estudo de remoção do nutriente nitrogênio amoniacal pelo processo de arraste com ar (“stripping”)**. Tese de doutorado em engenharia hidráulica e sanitária. Escola de Engenharia de São Carlos, USP. 2009.
28. KHALIL, M.J.; GUPTA, R.; SHARMA, K.; **Microbiological degradation of municipal solid waste in landfills for LFG generation**. National Conference

- on Synegetic Trends in Engeneerind and Techenology, International Journal of Engeneering and Technical Reserch, New York, 2014.
29. LI, I.; PARK, S.Y.; **Solid-state anaerobic digestion for methane production from organic waste**. Renewable and Sustentable Energy Reviews, v.15, p.821-826. 2011.
 30. TCHOBANOGLOUS, G.; BURTON, F.L.; STENSEL, H.D.; **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4th. ed. rev., New York, NY, MacGraw-Hill, 2003.
 31. MARIANO, G.L., MOURA, M.A.L.; **Comportamento da temperatura do lixo em duas épocas distintas (seca e chuvosa) no lixo da cidade de Maceió, AL**; Ciência e Natura, UFSM, v.31(2), p.57-70. 2009.
 32. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.; **ASTM D4439-18** Standard Terminology for Geosynthetics.
 33. MULLER, W.; **HDPE- Geomembranes in geotechnics**. Springer, Berlin. 2007.
 34. KOERNER, R.M.; **Designing with geosynthetics**; 5Th Ed. Person Education Inc, New Jersey, 2005.
 35. BIDONE, F.R.A.; POVINELLI, J.; **Conceitos básicos de resíduos sólidos**, São Carlos, EESC/USP, 1999.
 36. VERTEMATTI, J.C.; **Manual brasileiro de geossintéticos**, 1^aed., Edgard Blucher, São Paulo, 2004.
 37. SHARMA, H.D.; LEWIS, S.P.; **Waste containment system, Waste stabilization and landfills; designand and evaluation**; John Wiley & Sons, New York, 1994.
 38. KOERNER, R.M.K.; **Landfill Closures, Geosynthetics, Interface, Friction and New Developmentas**; Elsevier Science Publisher LTD, Essex, 1991.
 39. <www.guaranews.com.br/wp-content/uploads/2014/06/aterro-manta-150313-56.jpg>. Acessado em 14/01/2018.
 40. KOERNER, R.M.K.; KOERNER, G.R.; **The intimate contact issue of filed place geomembrane with respect to wave (or wrinkle) management**. GSI Paper #27. Geosynthetic Institute, Folsom, PA, USA. 2013.
 41. COUTINHO, F.M.B. et al.; **Polietileno: Principais tipos, propriedades e aplicações**. Polimeros: Ciência e Tecnologia, v.13, nº1: p.1-13, 2003.
 42. DANIELETTO, J.R.B.; **Manual de Tubulações de Polietileno e Polipropileno**. Linha Aberta, São Paulo, SP. 2007.
 43. Disponível em: <<http://www.directindustry.com/prod/breyer-gmbh-maschinenfabrik/product-75056-1431265.html>>
 44. Disponível em: <[http://www.joypasticmachinery\(qingdao\)co.ltd](http://www.joypasticmachinery(qingdao)co.ltd)>
 45. Disponível em: <<http://www.byengenharia.com.br/site-produto/prod1/>>
 46. HAMID, H.S. (Ed.); **Handbook of polymer degradation**. 2^aed. Marcel Dekker Inc. New York. 2000.
 47. SCOTT, G. (Ed.); **Mechanisms of polymer degradation and stabilisation**. Elsevier Science Publishers Ltd. New York. 1990.

48. CALLISTER Jr, W. D.; **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5ªed. LTC. Rio de Janeiro. 2002.
49. WRIGHT, D.; **Environmental stress cracking of plastics**, Rapa Technology Lda, Shopshire, UK, 1996.
50. KULSHRESHTHA, A.K. et al; **ESCA and other morphological investigation of the brittle failure caused by as environmental stress cracking (ESC) of a HDPE milk crate**. *Jornal of Applied Polymer Science*, v.37, p.669-679. 1989.
51. Disponível em: <<http://www.essencis.com.br/regional-sul>>
52. INEOS; **Environmental stress crack resistance of polyethylene**, Ineosolefins&polymers,texas,2008. Disponível em: <<https://www.ineos.com/globalassets/ineos-group/businesses/ineos-olefins-and-polymersusa/products/technical-information--patents/ineosenvironmentalstress-crack-resistance-of-pe.pdf> >
53. RODHIA SOLVEY Group; **Ficha de dados de segurança. Igepal CO 630**. 2018.
54. NORTENE; **Manual de geossintéticos**, Nortene Plasticos Ltda, São Paulo, 4ª ed.
55. LODI, P.C.; **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de Polietileno de Alta Densidade (HDPE) e Poli Coreto de Vinila (PVC)**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos/USP, São Carlos, 2003.
56. LODI, P.C.; ZORNBERG, J.G.; BUENO, B.S.; **Degradação de geomembranas de polietileno de alta densidade (HDPE) após exposição a intempéries e lixívia**. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, v.11(3), p.145-158, Mayo, 2010.
57. CANAVAROLO, S. V. Jr.; **Ciência dos polímeros**, Ed. Artlibar. São Paulo. 2002.
58. MARK, J.E.; NGAI, K.; GRAESSLEY, W.; MANDESLKERN L.; SAMULSKI E.; KOENIG J.; WIGWALL G.; **Physical properties of polymers**. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
59. RIEGEL, I.C.; FREITAS, L.L.; SAMIOS, D.; **Envelhecimento físico de sistemas DGEBA/DDM investigado por análise térmica (DSC/DMA)**; *Polimeros, Ciência e Tecnologia*, Jul/Set, 1999.
60. BERNAL, C. et al; **Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais DSC**; *Química Nova*; Vol. 25, N.5, 849-855, 2002.
61. SCIUTI,V.F., MELO, C.C., CANTO, L.B.; **Influence of surfasse crystalline structures on DSC analysis of PTFE**; *Materials Research*; Vol. 20, N.5, São Carlos, Oct., 2017.
62. METTLER TOLEDO; **Aplication handbook – Thermal analysis of polymers**. Disponível em: www.mt.com/ta.
63. AMINABHAVI, T.M.; NAIK, H.G.; **Sorption/desorption studies on polypropylene geomembrane in the presence of hazardous organic liquids**. *Journaul of applied polymer science*, vol.72, 1291-1298, 1999.

64. SANGAM, H.P.; ROWE, R.K.; **Migration of dilute aqueous organic pollutants through HDPE geomembranes**. Geotextiles and Geomembranes, vol.19, 329-357, 2001.
65. HUTCHINGS, I.M.; **Tribology: Friction and wear of engineering materials**. 1^o Ed., Edward Arnold, Londres. 1992.
66. ZHOU, Z.; BROW, N.; **The effect of orientation on slow crack growth in high density polyethylene**. Polymer; v.35, n.9, p.1948-1951, 1994.
67. PERKINS, W.G.; PORTER, R.S.; **Review – Solid-state deformations of polyethylene and nylon and its effects on their structure and morphology**. Journal of materials Science, v.12, p.2355-2388, 1977.
68. BOWDEN, P.B., YOUNG, R.J.; **Review – Deformation mechanism in crystalline polymers**. Journal of materials Science, v.9, p.2014-2051, 1974
69. KAMBOUR, R.P.; **A review of crazing and fracture in thermoplastics**. Polymer Science, Macromolecular Review, v.7, p.1-154, John Wiley & Sons, Inc. 1973.
70. TAVARES, et al; **The effect of accelerated aging on the surface mechanical properties of polyethylene**. Polymer Degradation and Stability, v.81, p.367-373, 2003.
71. ROWE, R.K.; RIMAL, S., SANGAM, H. **Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, Water and leachate at different temperatures**. Geotextiles and Geomembrane, v.27, p.137-151, 2009.
72. BRETAS, R.E.S; D'AVILA, M.A.; **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos, Editora Universidade de São Carlos, 2000
73. VALENTINO, O.; SARNO, M.; RAIONE, N.G.; NOBILEM.R.; CIAMBELLI, P.; NEITZERT, H.C.; SIMON, G.P.; **Influence of the polymer structure and nanotube concentration on the conductivity and rheological properties of polyethylene/CNT composites**; Physica E v.40 (2008), p.2440 - 2445. 2008
74. FERRY, J.D.; **Viscoelastic properties of polymers**, Third Edition, John Wiley & Sons Inc; New York, USA. 1980.
75. RUBINTEIN, M.; COLBY, R.H.; **Polymer physics**, Oxford University Press, Oxford, UK, June 2003.
76. ANTON-PARR; Application Report: **Practical relevant rheological analysis of polymers using a modern rheometer**. 2014. Disponível em: <www.anton-parr.com>
77. ANTON-PARR; Application Report: **Calculation of the weight average molar mass Mw based on the zero-shear viscosity measurement using a frequency sweep**. 2014. Disponível em: <www.anton-parr.com>
78. HSUAN, Y.G.; KOENER, R.M.; **Long term durability of HDPE geomembrane: Part I – Depletion of Antioxidante**. GRI Report 16. 1995.
79. VAN LANGENHOVE, L.; **Conclusions of extensive brite – Research programme on ageing**. In: Den Hoedt, G. (ed.), Proceedings of the fourth International Conference of Geotextiles, Geomembranes and related products the Hague, Balkema, Rotterdam, p. 404-706, 1990.

80. ROWE, R.W.; HSUAN, Y.G.; LAKE, C.B.; SANGAM, P.; USHER, S.; **Composite liner for a lagoon after 14 years of use.** Proceedings of sixth International Conference of Geosynthetics, vol.1, Atlanta, USA, March, 1998.
81. MUKSING, N.; MAGARAPHAN, R.; COIAI, S.; PASSAGLIA, E.; **Effect of surfactant Alkyl chain length on the dispersion and thermal and dynamic mechanical properties of LDPE/Organo-LDH Composites.** Express Polymer Letters. Vol.5, No. 5, p. 428-448, 2011.
82. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS; **ASTM D1693-15;** Standard test method for environmental stress cracking of ethylene plastics, 2017
83. CHOI, B.; WEINHOLD, J.; REUSCHLE, P.; KAPUR, M.; **Modeling of the fracture mechanism of HDPE subjected to environmental stress crack resistant test.** Polymer Engineering and Science, 2009.
84. QIAN, R.; LU, X.; BROWN, N.; **The effect of concentration of an environmental stress cracking agent on slow crack growth in polythylenes.** Polymer, v.34, n.22, p.4727-4731. 1993.