UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

CLEVER APARECIDO VALENTIN

**Estudo da degradação de geomembrana de polietileno de alta
densidade de 2,5 mm de espessura frente à gasolina, óleo diesel e
álcool combustível**

São Carlos

2008

CLEVER APARECIDO VALENTIN

**Estudo da degradação de geomembrana de polietileno de alta densidade de 2,5
mm de espessura frente à gasolina, óleo diesel e álcool combustível**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de
São Carlos da Universidade de São Paulo para
obtenção do título de Mestre em Ciências

Área de Concentração: Química Analítica

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Olímpia de Oliveira
Rezende

São Carlos

2008

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a Sandra, minha esposa, com muito amor e carinho, pela namorada que foi e esposa maravilhosa que está sendo, em todos esses anos de convivência, e também ao nosso filho Cleber Felipe, que está complementando nossa felicidade.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Clovis e Inez grandes responsáveis pela conclusão desta etapa em minha vida, sem eles teria sido impossível!

Ao meu irmão Leonardo, pela importantíssima ajuda e incentivo.

Ao Professor Benedito Bueno, responsável direto pelo meu crescimento profissional e pessoal, e também pela pessoa que é.

Ao Daniel, Marcus, Walter, Danilo, Fagner, Sergio, Paulo, Juliana, Natalia, Ana, Aline, Camila, Julio, Rafael, Thelma, Fernando, Neto pela grande amizade construída, e muitos colegas do Laboratório de Geossintéticos e Departamento de Geotecnia.

A minha orientadora Maria Olímpia, pela oportunidade e confiança na realização do trabalho.

A Maria Diva, pelo auxílio na execução dos trabalhos, com grande conhecimento e experiência.

Ao grupo de Biopolímeros e Biomateriais, Ana Plepis, Ézer e Virgínia, pela ajuda nos testes de DSC e amizade de todos.

Ao Evaldo (Empresa Proteu), pela construção do equipamento de Difusão.

A todas as pessoas que contribuíram para que o trabalho fosse realizado.

RESUMO

VALENTIN, C. Ap. **Estudo da degradação de Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade de 2,5 mm de espessura frente à Gasolina, Óleo Diesel e Álcool combustível. 2008.** Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

Os constantes vazamentos de combustíveis derivados do petróleo nos postos de abastecimento têm gerado grande preocupação em diversos países do mundo. Estes combustíveis apresentam em sua composição compostos orgânicos, entre eles os hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) nocivos à saúde humana. Este trabalho visa ao estudo da eficiência de uma camada de impermeabilização, constituída por uma Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) de 2,5 mm de espessura. Os estudos se basearam em análises físicas (Densidade), mecânicas (Tração e Permeabilidade) e térmicas (Calorimetria Exploratória Diferencial) da geomembrana exposta aos três combustíveis, além de analisar a estanqueidade por Difusão, na geomembrana intacta. Os resultados mostraram que: a densidade das geomembranas sofre pequenas variações, e que para um período de até 6 meses o parâmetro é mantido; as resistências mecânicas apresentam maior influência nas suas propriedades em relação ao óleo diesel e gasolina, e menor para o álcool; os testes de análise térmica mostram que as cadeias poliméricas mantiveram as ligações atômicas, baseado nas temperaturas de fusão e degradação; os testes de permeabilidade ao vapor d'água mostram que a geomembrana exposta à gasolina apresenta tendência de aumento da permeabilidade em função do tempo; os resultados dos testes de impermeabilização a um grupo de compostos policíclicos aromáticos, mostram que a geomembrana apresenta desempenho menos satisfatório para os compostos antraceno e naftaleno. A geomembrana de polietileno de alta densidade de 2,5 mm é uma boa alternativa na prevenção da contaminação pelos compostos estudados, até um período aproximado de um ano, tendo em vista seu desempenho no período estudado.

Palavras chave: HPAs, Polietileno, Geomembrana.

ABSTRACT

VALENTIN, C. Ap. **Degradation study of the High Density Polyethylene Geomembrane of 2.5 mm thickness front to gasoline, diesel oil and alcohol fuel. 2008.** Dissertation – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2008.

The constant petrol fuel leaks in gas stations has been caused concern in many countries around the world. This fuel has toxic organic compounds in their composition, like Polycyclic Aromatic Hidrocarbons (PAHs) harmful to the human health. In this work the efficiency of the protection layer with a Hight Density Polyetilene Geomembrane (HDPE) 2.5 mm thickness was used. The study is based upon the physical (density), mecanical (Tensile and Permeability) and thermal tests (Differential Scanning Calorimetry) and was used for the three fuels, as well as the difusion test of intact geomembrane. The results show that the geomembrane density has changed a little bit, holding the standard values up to 6 months; the mecanical resistance decreases in diesel oil and gasoline, and increases in alcohol; the thermic analisys tests show that the polimeric chains maintain the same chemical bonds, based on the melting point and degradation temperature; the water vapor permeability test shows, as the time increases, the water vapor throught the geomembrane which was exposed to gasoline tends to increase; the results of impermeabilization test of a poliaromatic compound group shows that the geomembrane is less efetive to antracene and naftalene compounds. The hight density polyethylene geomembrane of 2.5 mm thickness is a good alternative preventing contamination of water and soil, by the compounds under stusy, about up to one year, based on this time of study performance.

Key words: PAHs, Polyetilene, Geomembrane.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	i
LISTA DE TABELAS.....	viii
LISTA DE SIGLAS.....	xi
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Generalidades.....	20
1.2 Justificativa.....	24
1.3 Objetivos.....	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 Introdução	
2.1.1 Tanques de armazenamento de combustíveis.....	27
2.2 Hidrocarbonetos aromáticos.....	29
2.3 Hidrocarbonetos poliaromáticos.....	30
2.4 Polietileno.....	33
2.5 Densidade do polímero.....	34
2.6 Cristalinidade.....	37
2.7 Revestimento com geomembranas de PEAD.....	39
2.8 Antioxidantes.....	42
2.8.1 Mecanismo de oxidação.....	43
2.9 Cargas (<i>fillers</i>).....	45
2.10 Propriedades mecânicas.....	47
2.11 Resistência à tração.....	49
2.12 Análise térmica.....	53
2.13 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	54
2.14 Permeabilidade.....	56

2.15 Permeação através de filmes poliméricos.....	58
2.16 Cromatografia.....	60
2.17 Cromatografia gasosa.....	61
2.18 Detector (Espectrometria de massas).....	63
2.19 Extração em fase sólida (SPE).....	65

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Combustíveis.....	67
3.2 Geomembrana de polietileno de alta densidade.....	67
3.3 Reservatórios dos ensaios de compatibilidade.....	68
3.4 Ensaio de densidade.....	69
3.5 Ensaio de tração.....	69
3.6 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	70
3.7 Permeabilidade ao vapor d'água.....	70
3.8 Difusão.....	71
3.9 Cromatografia gasosa.....	73
3.10 Metodologias	
3.10.1 Preparação preliminar da amostra.....	74
3.10.2 Reservatório de combustíveis.....	74
3.10.3 Ensaio de densidade.....	75
3.10.4 Ensaio de tração.....	75
3.10.5 Ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	76
3.10.6 Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água.....	76
3.10.7 Ensaio de difusão.....	76
3.10.8 Extração em fase sólida e cromatografia gasosa.....	77
3.10.9. Ensaios de recuperação.....	78

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de densidade.....	79
4.2 Ensaio de tração	
4.2.1 Tensão de escoamento.....	82
4.2.2 Módulo de elasticidade.....	90
4.2.3 Tensão de ruptura.....	93
4.3 Calorimetria exploratória diferencial.....	101
4.4 Permeabilidade ao vapor d'água.....	108
4.5 Difusão dos contaminantes.....	111
5 CONCLUSÕES.....	115
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	116
7 ANEXOS.....	121

Lista de Figuras

Figura 1 – Crescimento populacional mundial	23
Figura 2 – Crescimento do consumo de energia.....	23
Figura 3 – Porcentagem dos causadores de contaminação.....	28
Figura 4 – Estrutura típica de alguns hidrocarbonetos aromáticos.....	30
Figura 5 – Estrutura de alguns hidrocarbonetos poliaromáticos.....	32
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura do PEAD.....	35
Figura 7 - Gráfico de comparação de densidades de diversos materiais.....	37
Figura 8 - Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de polietileno: (a) alta densidade, (b) baixa densidade e (c) linear de baixa densidade.....	38
Figura 9 - Representação esquemática de uma matriz polimérica mostrando as regiões cristalinas.....	39
Figura 10 - Filme de polietileno de alta densidade revestindo uma lagoa.....	41
Figura 11 – Propriedade do polímero vs. carga (<i>filler</i>) e o enchimento extender.....	48
Figura 12 - Curva geral tensão-deformação de um termoplástico típico.....	50
Figura 13 - Curva tensão-deformação.....	51
Figura 14 – Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios.....	53
Figura 15 - Curva DSC típica para polímeros orgânicos.....	56
Figura 16 - Suporte para o teste de transmissão de vapor d'água.....	58
Figura 17 - Concentração da permeação de solventes orgânicos.....	61
Figura 18 - Separação por interações analito-fase estacionária.....	62

Figura 19 – Esquema das partes básicas de um cromatógrafo gasoso simples.....	64
Figura 20 - Sistema analítico para extração em fase sólida (SPE).....	67
Figura 21 – Bobina de geomembrana de PEAD 2,5 mm.....	68
Figura 22 – Armazenamento das placas nos reservatórios.....	69
Figura 23 – Máquina universal de ensaios EMIC utilizada nos ensaios de tração ...	71
Figura 24 – Recipiente e balança semi-analítica utilizados no ensaio de permeabilidade ao vapor.....	72
Figura 25 – Permeâmetro para isolamento.....	73
Figura 26 – Geomembrana exposta à gasolina – variação média de densidade.....	81
Figura 27 – Geomembrana exposta ao álcool – Geomembrana exposta ao óleo diesel.....	81
Figura 28 – Geomembrana exposta ao óleo diesel – variação média de densidade.....	82
Figura 29 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da tensão de escoamento	87
Figura 30 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da tensão de escoamento	88
Figura 31 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da tensão de escoamento	88
Figura 32 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da deformação de escoamento	89
Figura 33 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da deformação de escoamento	89
Figura 34 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da deformação de escoamento.....	90

Figura 35 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média do módulo.....	92
Figura 36 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média do módulo.....	92
Figura 37 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média do módulo.....	93
Figura 38 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da tensão de ruptura.....	98
Figura 39 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da tensão de ruptura.....	99
Figura 40 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da tensão de ruptura.....	99
Figura 41 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da deformação de ruptura.....	100
Figura 42 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da deformação de ruptura.....	100
Figura 43 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da deformação de ruptura.....	101
Figura 44 – Calorimetria de Varredura Diferencial – geomembrana exposta à gasolina.....	102
Figura 45 – Calorimetria de Varredura Diferencial – geomembrana exposta ao álcool.....	102
Figura 46 – Calorimetria de Varredura Diferencial – geomembrana exposta ao óleo Diesel.....	103
Figura 47 – Geomembrana exposta a gasolina – variação da temperatura de fusão.....	104
Figura 48 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da temperatura de fusão.....	104

Figura 49 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da temperatura de fusão.....	105
Figura 50 – Geomembrana exposta a gasolina - variação da temperatura de degradação.....	105
Figura 51 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da temperatura de degradação.....	106
Figura 52 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da temperatura de degradação.....	106
Figura 53 – Geomembrana exposta a gasolina - variação da cristalinidade.....	107
Figura 54 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da cristalinidade.....	107
Figura 55 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da cristalinidade.....	108
Figura 56 – Geomembrana exposta à gasolina - variação da permeabilidade ao vapor d'água.....	109
Figura 57 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da permeabilidade ao vapor d'água.....	110
Figura 58 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da permeabilidade ao vapor d'água.....	110
Figura 59 – Curvas da concentração de cada composto presente na água pela análise da difusão.....	113
Figura 60 – Ensaio de tração da amostra intacta - longitudinal.....	121
Figura 61 – Ensaio de tração da amostra intacta – transversal	121
Figura 62 – Ensaio de tração da geomembrana exposta á gasolina – 2 meses longitudinal	122
Figura 63 – Ensaio de tração da geomembrana exposta à gasolina – 2 meses transversal.....	122

Figura 64 – Ensaio de tração da geomembrana exposta à gasolina – 4 meses longitudinal.....	123
Figura 65 - Ensaio de tração da geomembrana exposta à gasolina – 4 meses transversal.....	123
Figura 66 - Ensaio de tração da geomembrana exposta à gasolina – 6 meses longitudinal	124
Figura 67- Ensaio de tração da geomembrana exposta à gasolina – 6 meses transversal.....	124
Figura 68 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 2 meses longitudinal	125
Figura 69 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 2 meses transversal.....	125
Figura 70 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 4 meses longitudinal.....	126
Figura 71 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 4 meses transversal.....	126
Figura 72 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 6 meses longitudinal.....	127
Figura 73 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao álcool – 6 meses transversal.....	127
Figura 74 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 2 meses longitudinal.....	128
Figura 75 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 2 meses transversal.....	128

Figura 76 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 4 meses longitudinal.....	129
Figura 77 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 4 meses transversal.....	129
Figura 78 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 6 meses longitudinal.....	130
Figura 79 - Ensaio de tração da geomembrana exposta ao óleo diesel – 6 meses transversal.....	130
Figura 80 - Ensaio de DSC geomembrana intacta.....	131
Figura 81 - Ensaio de DSC geomembrana exposta à gasolina-2 meses.....	131
Figura 82 - Ensaio de DSC geomembrana exposta à gasolina-4 meses.....	132
Figura 83 - Ensaio de DSC geomembrana exposta à gasolina-6 meses.....	132
Figura 84 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao álcool-2 meses.....	133
Figura 85 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao álcool-4 meses.....	133
Figura 86 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao álcool-6 meses.....	134
Figura 87 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao óleo diesel-2 meses.....	134
Figura 88 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao óleo diesel-4 meses.....	135
Figura 89 - Ensaio de DSC geomembrana exposta ao óleo diesel-6 meses.....	135
Figura 90 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana intacta.....	136
Figura 91 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta à gasolina meses.....	136
Figura 92 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta à gasolina 4 meses.....	137
Figura 93 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta à gasolina 6 meses.....	137

Figura 94 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao álcool 2 meses.....	138
Figura 95 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao álcool 4 meses.....	138
Figura 96 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao álcool 6 meses.....	139
Figura 97 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao óleo diesel 2 meses	139
Figura 98 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao óleo diesel 4 meses.....	140
Figura 99 - Ensaio de permeabilidade ao vapor geomembrana exposta ao óleo diesel 6 meses.....	140
Figura 100 – Teste de recuperação 1.....	141
Figura 101 – Teste de recuperação 2.....	142
Figura 102 – Amostra de solo contaminado.....	143
Figura 103 – Amostra 1 (primeiro mês).....	144
Figura 104 – Amostra 2 (segundo mês).....	145
Figura 105 – Amostra 3 (terceiro mês).....	146
Figura 106 – Amostra 4 (quarto mês).....	147
Figura 107 – Amostra 5 (quinto mês).....	148
Figura 108 – Amostra 6 (sexto mês).....	149

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Áreas contaminadas do Estado de São Paulo	28
Tabela 2 - Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PELBD e PEAD	34
Tabela 3 - Tabela de diversas propriedades das geomembranas de PEAD-lisa, manual técnico.....	43
Tabela 4 – Tabela dos valores das dimensões dos Corpos de prova.....	54
Tabela 5 - Técnica de análise térmica mais utilizadas.....	55
Tabela 6 – Valores de densidade e resistência à tração.....	69
Tabela 7 – Resultados dos testes de densidade – amostra intacta.....	79
Tabela 8 - Resultados dos testes densidade – geomembrana em contato com gasolina.....	79
Tabela 9 - Resultados dos testes densidade – geomembrana em contato com álcool.....	80
Tabela 10 - Resultados dos testes densidade – geomembrana em contato com óleo diesel.....	80
Tabela 11 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana intacta.....	83
Tabela 12 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com gasolina (período de 2 meses).....	83
Tabela 13 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com gasolina (período de 4 meses).....	83

Tabela 14 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com gasolina (período de 6 meses).....	84
Tabela 15 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com álcool (período de 2 meses).....	84
Tabela 16 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com álcool (período de 4 meses).....	85
Tabela 17 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com álcool (período de 6 meses).....	85
Tabela 18 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com óleo diesel (período de 2 meses).....	86
Tabela 19 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com óleo diesel (período de 4 meses).....	86
Tabela 20 - Tensões e deformações de escoamento – geomembrana em contato com óleo diesel (período de 6 meses).....	86
Tabela 21 - Módulos de elasticidade (MPa) – sentido longitudinal.....	91
Tabela 22 - Módulos de elasticidade (MPa) – sentido transversal.....	91
Tabela 23 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana intacta.....	94
Tabela 24 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com gasolina (2 meses).....	94
Tabela 25 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com gasolina (4 meses).....	94
Tabela 26 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com gasolina (6 meses).....	95
Tabela 27 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com álcool (2 meses).....	95

Tabela 28 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com álcool (4 meses).....	96
Tabela 29 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com álcool (6 meses).....	96
Tabela 30 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com óleo diesel (2 meses).....	97
Tabela 31 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com óleo diesel (4 meses).....	97
Tabela 32 - Tensões e deformações de ruptura – geomembrana em contato com óleo diesel (6 meses).....	97
Tabela 33 - Tabela de resultados do teste de calorimetria exploratória diferencial – temperatura de fusão, temperatura de degradação e cristalinidade.....	103
Tabela 34 – Resultados de permeabilidade ao vapor.....	109
Tabela 35 – Testes de recuperação dos HPAs.....	111
Tabela 36 – Compostos e concentrações encontradas.....	112
Tabela 37 - Compostos e concentrações encontradas em cada período de análise, em ppb e %.....	112

Lista de Siglas

ASTM	American society test method
BTEX	Benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos
CADAC	Cadastro de acidentes ambientais
CETESB	Companhia de tecnologia de saneamento ambiental
CG	Cromatografia gasosa
EPA	Environmental protection agency
HPAS	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PELBD	Polietileno linear de baixa densidade
PTFE	Politetrafluoretileno
RMSP	Região metropolitana de São Paulo
SASC	Sistema de armazenamento subterrâneo de combustíveis
SPE	Solid phase extraction

1. INTRODUÇÃO

1.1. Generalidades

No contexto mundial, o armazenamento de combustíveis automotivos em tanques subterrâneos é considerado potencialmente poluidor. A ocorrência de vazamentos no seu armazenamento pode comprometer a qualidade do solo, dos aquíferos subterrâneos e, conseqüentemente, afetar a saúde humana.

Nesse contexto, o processo de armazenamento dos combustíveis tem sido de grande interesse nas últimas décadas.

Na década de 1980, a Agência Americana de Proteção Ambiental (EPA) estipulou um prazo de dez anos (1988-1998) para que os proprietários de Sistemas de Armazenamento Subterrâneo de Combustíveis (SASC) cumprissem as exigências técnicas de substituição de seus equipamentos e conseqüente implantação de medidas preventivas (EPA, 2004). No Brasil, o processo de licenciamento ambiental que visa à adequação das atividades de SASC passou a ser obrigatório a partir da Resolução CONAMA-273, de 29 de novembro de 2000. Esta resolução estabelece o cadastramento e o licenciamento ambiental de postos e sistemas retalhistas de combustíveis. A partir da Resolução SMA-5, de 28 de março de 2001, o Setor de Planejamento de Ações Especiais da CETESB fez o cadastramento ambiental de 8.489 postos e sistemas retalhistas de combustíveis no Estado de São Paulo – sendo 1.874 na capital, 5.544 no interior e 2.945 na Região Metropolitana, incluindo o Município de São Paulo – e criou uma agenda

fixando o prazo de cinco anos para que os estabelecimentos em operação fossem licenciados. (CETESB, 2005)

De acordo com o levantamento do Cadastro de Acidentes Ambientais da CETESB (CADAC), no período de 1984 a 2004 as situações emergenciais de vazamentos de combustíveis automotivos em postos e sistemas retalhistas de combustíveis no estado de São Paulo, corresponderam a aproximadamente 9% (550) do total de casos registrados (5.884). Essas atividades comerciais também são responsáveis pelo elevado número de áreas contaminadas. Até novembro de 2004, a CETESB tinha registrado 1.336 áreas contaminadas. Desse total, 69 % (931) foram causadas por vazamentos de postos de combustíveis (CETESB, 2005).

Ainda segundo dados das áreas contaminadas no estado de São Paulo, a maior concentração dessas áreas encontra-se no município de São Paulo (397), o que possivelmente está associado à maior concentração desses estabelecimentos na capital. Dados da Prefeitura indicam a existência de 2.267 postos de combustíveis no município (CETESB, 2005).

Como fatores significativos que contribuem para o elevado número de ocorrências dessa natureza, incluem-se os envelhecimentos dos tanques, das tubulações e acessórios nos locais de armazenamento de combustível.

Os acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis, com destaque para o comércio varejista de combustíveis automotivos, caracterizam-se como uma importante fonte de contaminação do solo e de águas subterrâneas, principalmente nas regiões metropolitanas (CETESB, 2005).

O processo de contaminação pode ser de extrema gravidade, visto que estes ambientes apresentam-se confinados como galerias subterrâneas de concessionárias públicas ou privadas, gerando riscos de incêndio e explosão.

Cole (1994) menciona que outra séria consequência dessas ocorrências são os incômodos causados pelo odor de combustível quando este atinge o interior de residências e estabelecimentos comerciais. Este processo expõe os seres humanos a substâncias tóxicas, entre as quais estão os hidrocarbonetos monoaromáticos, mais conhecidos como BTEX (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos). Embora não seja muito comum é também possível ocorrer contaminação das redes de abastecimento de água potável por meio da migração de poluentes para o interior das tubulações. (CETESB, 2003).

O constante crescimento populacional acoplado ao grande consumismo por produtos de melhor qualidade resultam em uma poluição mundial em escala massiva. A poluição ambiental pode ser dividida entre as categorias; água, ar e solo, mas todas elas estão interligadas. Por exemplo, alguns gases emitidos para a atmosfera podem ser convertidos em ácidos fortes através de processos químicos atmosféricos, caindo no solo na forma de chuva ácida. Disposição imprópria de resíduos perigosos pode lixiviar para as águas subterrâneas liberando eventualmente fluxos de contaminantes para a água. (MANAHAN, 1999).

O crescimento da população mundial e do consumo de energia entre 1890 e 1990, que trouxe como consequência o aumento na geração de resíduos e poluição ambiental, são mostrados nas Figuras 1 e figura 2.

Figura 1 – Crescimento da população mundial (ADAPTADO DE REEVE, 2002).

Figura 2 – Crescimento do consumo de energia (ADAPTADO DE REEVE, 2002).

Como uma segunda categoria de fonte de contaminação do solo e das águas subterrâneas, estão incluídas as fontes projetadas para armazenar, tratar e/ou dispor substâncias no solo. Entre estas possíveis fontes estão reunidas as áreas de disposição de resíduos (aterros sanitários e industriais, lixões, bota-fora etc.); lagoas de armazenamento e tratamento de vários tipos de efluentes industriais, depósitos ou pilhas de resíduos de mineração;

tanques de armazenamento de substâncias, aéreos ou subterrâneos (LAGREGA, 2001).

Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) também formam um grande grupo de compostos com ocorrências freqüentes no meio ambiente, por fontes de contaminação natural e antropogênica. Quando dois ou mais anéis benzênicos podem estar unidos, dividindo pares de átomos de carbonos, estes são conhecidos como HPAs.

Presente nos combustíveis automotivos, gasolina e óleo diesel, os HPAs fazem parte de uma importante classe de contaminantes dos solos e de águas subterrâneas, por trazerem grandes prejuízos à saúde humana. Neste sentido, considerando as informações sobre acidentes envolvendo tais substâncias, principalmente os vazamentos em tanques de armazenamento, estudos de prevenção são fundamentais para a prevenção de certas doenças, além de buscar preservar a água de boa qualidade para as gerações futuras.

1.2. Justificativa

Com o aumento das frotas de veículos automotivos movidos a álcool, gasolina e óleo diesel, principalmente nos grandes centros urbanos, houve também um conseqüente acréscimo no número de postos de abastecimento. Isto remete a uma maior probabilidade de ocorrências de vazamentos em tanques de armazenamento. Dessa forma, o trabalho visa estudar a aplicação de uma camada de proteção, composta por Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade, junto aos tanques de

armazenamento, para que eventuais vazamentos ou derrames estejam confinados em uma área conhecida e relativamente pequena.

Os resultados desta pesquisa têm aplicação prática imediata já que possibilita a aplicação de procedimentos de remediação ou remoção e disposição dos solos, no processo de contaminação dos solos e das águas subterrâneas. Desta forma, trata-se de uma contribuição de grande dimensão, tendo em vista que a permeação de certos compostos através do solo e conseqüente contaminação de lençóis de água subterrânea ocasionam sérios problemas para toda a população.

1.3. Objetivo

O objetivo do trabalho é avaliar as propriedades mecânicas e estruturais de uma Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade de 2,5 mm, por meio de ensaios de Resistência Mecânica, Análise Térmica, Permeabilidade e estanqueidade, frente a hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs).

As informações obtidas a partir dos ensaios permitirão avaliar tanto a possibilidade da sua aplicação como barreira de proteção aos combustíveis estudados, como também servir como base de cálculo do período de espera para o tratamento da região contaminada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

2.1.1 Tanques de armazenamento de combustíveis

A origem das áreas contaminadas está relacionada ao desconhecimento, em épocas passadas, de procedimentos seguros para manejo de substâncias perigosas, ao desrespeito a esses procedimentos seguros e à ocorrência de acidentes ou vazamentos durante o desenvolvimento dos processos produtivos, de transporte ou de armazenamento de matérias primas e produtos.

A existência de uma área contaminada pode gerar sérios problemas, entre os quais podem-se citar os danos à saúde humana, comprometimento da qualidade dos recursos hídricos, restrições ao uso do solo e danos ao patrimônio público e privado, com desvalorização das propriedades e danos ao meio ambiente.

Em maio de 2002, a CETESB divulgou a existência de 255 áreas contaminadas no estado de São Paulo. Em outubro de 2003 este número passou para 727, em novembro de 2004 para 1.336, e em maio de 2005 a lista foi novamente atualizada, totalizando 1.504 áreas contaminadas. Na Tabela 1 é apresentada a distribuição das áreas contaminadas do estado de São Paulo.

Tabela 1 – Áreas contaminadas do Estado de São Paulo – Maio 2005 (ADAPTADO DE CETESB, 2003)

Região/Atividade	Comercial	Industrial	Resíduos	Postos de Combustível	Acidentes Desconhecidos	Total
São Paulo	28	42	20	398	2	490
* RMSP – outros	11	70	11	222	4	318
Interior	44	84	21	332	9	490
Litoral	10	31	10	63	1	115
Vale do Paraíba	1	19	0	71	0	91
Total	94	246	62	1.086	16	1.504

* RMSP – Região Metropolitana de São Paulo

A partir da Tabela 1, verifica-se que os postos de combustíveis são a atividade com o maior número de registros: 1086 (73% do total), seguidos das atividades industriais com 246 (16%), das atividades comerciais com 94 (6%), das instalações para destinação de resíduos com 62 (4%) e dos casos de acidentes e fonte de contaminação de origem desconhecida com 16 (1%). A Figura 3 ilustra em termos percentuais essa distribuição de causadores de contaminação.

Figura 3 – Porcentagem de causadores de contaminação

O aumento no número de áreas contaminadas na lista de maio de 2005 em relação à de 2004 deveu-se à ação rotineira de licenciamento e

controle sobre os postos de combustíveis, as fontes industriais, comerciais, de tratamento e disposição de resíduos e ao atendimento aos casos de acidentes.

Os principais grupos de contaminantes encontrados nas áreas contaminadas foram: combustíveis líquidos, solventes aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), espécies metálicas e solventes halogenados.

2.2. Hidrocarbonetos aromáticos

Os hidrocarbonetos aromáticos podem ser divididos em duas classes principais: os que possuem somente um anel benzênico e os que possuem múltiplos anéis, conhecidos como Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Os hidrocarbonetos aromáticos que apresentam dois anéis, entre eles o naftaleno, apresentam comportamento intermediário. Alguns desses compostos típicos são mostrados na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura típica de alguns hidrocarbonetos aromáticos

Os seis primeiros compostos mostrados na Figura 4 estão entre os 50 mais fabricados por ano, podendo ser considerados as mais comuns fontes de poluição (MANAHAN, 2001).

2.3. Hidrocarbonetos Poliaromáticos

Muitos hidrocarbonetos poliaromáticos (HPAs) encontrados em traços são carcinogênicos para mamíferos, fazendo com que sua ocorrência no meio ambiente gere grande preocupação. Eles são absorvidos em materiais particulados que podem estar presentes em amostras de água, sendo, também, solúveis em água em alguma extensão. Pelo menos uma centena desses compostos tem sido detectada e caracterizada em amostras ambientais. A estrutura básica da molécula consiste em anéis benzênicos fundidos juntos ou ligados por cadeias laterais metílicas.

Esses compostos podem ser produzidos por degradações bioquímica de outros compostos orgânicos em condições convenientes. Podem ocorrer no meio ambiente pela combustão de materiais, como madeira ou folhas. Outra origem dos compostos aromáticos dos quais os HPAs podem derivar inclui o óleo cru que pode conter 20% em massa de compostos dicíclicos. Gorduras ácidas insaturadas, terpenóides e esteróides podem também ser precursores potenciais de HPAs. Alguns desses HPAs assim formados são relativamente estáveis para sofrerem biodegradações. A consequência desses compostos no meio ambiente tem sido estudada, mas dificuldades

analíticas impedem que sejam realizados exames em maiores quantidades de amostras, necessários em estudos detalhados (CROMPTON, 1985).

A Figura 5 mostra a estrutura de alguns HPAs estudados neste trabalho, com alta expectativa de serem encontrados nas amostras do estudo de difusão através da geomembrana. (EPA 8310)

Figura 5 – Estrutura de alguns Hidrocarbonetos Poliaromáticos

Existe uma série de hidrocarbonetos do tipo benzênico que contem vários anéis de seis membros, conectados por meio do compartilhamento de

um par de átomos de carbono adjacentes, que unem anéis condensados. O exemplo mais simples é o naftaleno, $C_{10}H_8$.

Do ponto de vista teórico, existem duas maneiras de condensar um terceiro anel benzênico a dois carbonos do naftaleno; uma delas resulta em um arranjo linear dos centros dos anéis (“núcleos”), enquanto o outro é um arranjo “ramificado”. Tanto o antraceno como o fenantreno, mostrados na Figura 5, são poluentes associados à combustão incompleta, especialmente de madeira e carvão, sendo também emitidos para o ambiente pelos depósitos de lixo de plantas industriais, que convertem o carvão em combustível gasoso, e pelas refinarias de petróleo e xisto. Em rios e lagos, encontram-se principalmente ligados a sedimentos, e não dissolvidos na água; subseqüentemente incorporando-se em parte a mexilhões de água doce (BAIRD, 2002).

Como fontes antropogênicas de poluição incluem-se os motores dos veículos (particularmente os motores a diesel), fornos de cozimento, fabricação de asfalto, fornos de combustíveis fósseis, cigarros e churrascos. Os HPAs podem ser formados por alguma fonte de hidrocarboneto pela combustão incompleta devido a uma falta de oxigênio. Hidrocarbonetos com cadeia longa saturada, como o metano ou n-octano são menos propícios a formar os HPAs, enquanto os hidrocarbonetos cíclicos, como os encontrados em diesel e óleos combustíveis, apresentam-se com maior probabilidade para formar os HPAs. A proximidade dessas estruturas de hidrocarbonetos com os HPAs facilitam sua formação. O aumento do uso de combustíveis fósseis tem aumentado a exposição humana a esses compostos. No Reino Unido, antes da introdução do *Clean Air Act (1956)*, as lareiras domésticas

eram as maiores fontes de HPAs, com a tendência de serem absorvidas pelas superfícies das fuligens e partículas de fumaça. A relação entre a fuligem de chaminés e o câncer foi reconhecida no século XIX. Os níveis de HPAs na atmosfera urbana seguiram decaindo após a introdução do *Clear Air Act*, tendo um aumento devido às emissões dos motores a diesel com manutenção mal feita (O'NEILL, 1985).

2.4. Polietileno

O Polietileno (PE) é um material termoplástico, claro a esbranquiçado, translúcido e freqüentemente fabricado sob a forma de filmes finos. As seções mais espessas são translúcidas e têm um aspecto ceroso. Recorrendo à utilização de corantes, pode obter-se uma grande variedade de produtos coloridos (WILLIAM, 1998).

Um comparativo de algumas das principais propriedades dos polietilenos e suas respectivas nomenclaturas; Polietileno de Baixa Densidade (PEBD), Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) e Polietileno de Alta Densidade (PEAD) é mostrada na Tabela 2.

Tabela 2 – Comparação entre as principais propriedades do PEBD, PELBD E PEAD (ADAPTADO DE DOAK, 1986) e (ADAPTADO DE WILLIAN, 1998)

Propriedade	PEBD	PELBD	PEAD
Temperatura de Fusão (°C)	110	120 – 130	> 130
Densidade (g/cm ³)	0,920	0,920 – 0,940	0,940 – 0,970
Resistência à Tração (MPa)	24	37	43
Cristalinidade (%)	50 - 70	---	< 95

A Figura 6 representa o esquema da estrutura de uma cadeia polimérica de PEAD, mostrando as ligações entre os átomos de carbono e carbono e carbono e hidrogênio.

Figura 6 – Representação esquemática da estrutura molecular do PEAD

2.5. Densidade do polímero

A densidade de um material reflete a sua estrutura química e a sua organização molecular. Assim, as regiões cristalinas são mais compactas, enquanto que as regiões amorfas são as mais volumosas. Os materiais poliméricos são todos comparativamente leves, como se vê na Figura 7, em que estão listadas as suas densidades em comparação com outros materiais. A maior parte dos polímeros apresenta densidade na faixa 0,9 – 1,5, com a maior concentração de valores em torno de 1. A presença de halogênios conduz a maiores densidades, especialmente no politetraflúor-etileno, produto totalmente halogenado, em que a densidade atinge 2,3. Observa-se que, em geral, os materiais não-poliméricos têm densidade muito maior,

especialmente os metais (por exemplo, ferro em densidade 7-8) (MANO, 1991).

A densidade ou gravidade específica de um plástico pode ser calculada conforme a equação (ASTM D 792).

$$d \text{ (g/cm}^3\text{)} = a / (a - w) \times b \quad \text{(Equação 1)}$$

Em que:

d = densidade calculada

a = massa aparente da amostra

b = densidade do solvente usado

w = massa submersa da amostra

Figura 7 – Gráfico de comparação de densidades de diversos materiais (ADAPTADO DE MANO, 1991)

As estruturas das cadeias do polietileno de baixa densidade e alta densidade estão representadas na Figura 8. O polietileno de baixa densidade tem uma estrutura de cadeia ramificada, o que diminui o seu grau de cristalinidade e de densidade. A estrutura ramificada também faz reduzir a resistência mecânica do polietileno de baixa densidade, já que reduz as

forças de ligação intermoleculares. Ao contrário, o polietileno de alta densidade tem poucas ramificações na cadeia principal, permitindo um arranjo mais compacto entre as cadeias, resultando no aumento da cristalinidade e de sua resistência mecânica (WILLIAN, 1998).

Figura 8 – Estrutura das cadeias dos diferentes tipos de Polietileno: (a) Alta Densidade, (b) Baixa Densidade e (c) Linear de Baixa Densidade (ADAPTADO DE WILLIAN, 1998).

2.6. Cristalinidade

Uma molécula apresenta regularidade estrutural, porque as ligações covalentes determinam um número específico de vizinhos para cada átomo e a orientação no espaço dos mesmos. Portanto, uma repetição deve existir ao longo de um polímero linear. A maioria dos materiais de interesse para o engenheiro tem arranjos atômicos, que também são repetições, nas três dimensões, de uma unidade básica. Tais estruturas são denominadas cristais

e sua repetição tridimensional é devida à coordenação atômica no interior do material e, adicionalmente, esta repetição, algumas vezes, controla a forma externa do material (VAN VLACK 2004).

Quando um polímero tiver uma estrutura altamente estéreo regular com pouca ou nenhuma ramificação, ou quando tiver grupos muito polares que resultem em fortes interações do tipo dipolo-dipolo, podem existir como formas cristalinas. Tal cristalinidade é diferente da daqueles compostos de baixa massa molecular, mas existem em regiões da matriz polimérica onde a ordem molecular dos polímeros tiver alinhamentos termodinamicamente favorável. O modelo *Fringed Micelle* define cristalinidade em termos de regiões, chamadas cristalitos, os quais algumas cadeias poliméricas, em particular, podem se estender através de um número de cristalitos, como mostra a Figura 9 (STEVENS, 1990).

Figura 9 – Representação esquemática de uma matriz polimérica mostrando as regiões cristalinas. (ADAPTADO DE STEVENS, 1990)

2.7. Revestimentos com Geomembrana de PEAD

As Geomembranas poliméricas podem ser definidas como materiais não porosos que são impermeáveis a líquidos orgânicos e outras soluções (CADWALLADER, 1986).

Quando utilizadas em conjunto com argila compactada, esses materiais têm apresentado excelente comportamento como barreiras de proteção, evitando o transporte e migração de contaminantes em aterros de resíduos e aterros sanitários. Muitos resíduos industriais, tais como solventes orgânicos, são freqüentemente descartados em aterros sanitários, especialmente por países desenvolvidos. Embora as geomembranas poliméricas sejam materiais não porosos e impermeáveis a líquidos, a lixívia dos lixos químicos ou aterros sanitários podem ainda permear através das geomembranas por difusão.

Esses produtos são usados como *liners* para o isolamento ou contenção de substâncias perigosas ou lixos municipais, em conjunto com geotêxteis que reforçam ou protegem as geomembranas que são mais flexíveis e, ao mesmo tempo atuando como sistemas de drenagem para gases ou lixívias gerados em determinados resíduos. Os vários tipos de geomembranas e suas aplicações têm-se expandido rapidamente nas últimas décadas (ORTEGO et. al., 1995).

Os revestimentos fazem parte de um dos desenvolvimentos de sistemas para minimizar os problemas causados pela disposição de resíduos perigosos, entre outros aspectos técnicos de facilidades de disposição em solos. O propósito do revestimento é promover uma barreira para minimizar a

migração de contaminantes. Um revestimento com 100% de eficácia daria total prevenção da migração de compostos químicos através da barreira para o meio ambiente. Mas nenhum sistema é completamente efetivo, pelo fato de nenhuma barreira ser perfeitamente impermeável (LaGrega, 2001).

A Figura 10 ilustra a instalação de uma geomembrana de polietileno.

Figura 10 – Filme de polietileno de alta densidade revestindo uma lagoa (ADAPTADO DE WILLIAN, 1998).

As geomembranas são fabricadas a partir de mantas poliméricas contínuas relativamente finas ou *sprays* de elastômeros em geotêxteis, ou como geocompostos em multicamadas betuminosos. As geomembranas poliméricas não são absolutamente impermeáveis, mas comparadas com geotêxteis ou solo, até mesmo solos argilosos, podem ser consideradas relativamente impermeáveis. Valores típicos de permeabilidade das geomembranas são mensurados pelo teste de transmissão de vapor de água, e estão entre 1×10^{-12} a 1×10^{-15} m/s. Assim, sua função primária será

sempre a de formar uma barreira para líquidos ou vapores. O processo de fabricação das geomembranas começa com a produção dos elementos individuais, que incluem a resina polimérica; diversos aditivos, como os antioxidantes, plastificantes, *fillers*, negro de fumo e lubrificantes (que ajudam no processo). Esses elementos são, então, processados em folhas de diversas larguras e espessuras.

Todas as geomembranas de polietileno são fabricadas pelo método de extrusão. Neste método, a resina polimérica, o negro de fumo e uma gama de aditivos são encaminhados pneumaticamente dentro de um alimentador da extrusora, que possui um parafuso com rotação contínua. A formulação passa sucessivamente através da seção de alimentação, compressão e seção de fusão onde finalmente emerge como um material filtrado, misturado e derretido para o moldador. Um processo usa moldagem por achatamento que força a formulação polimérica entre duas calandras horizontais, resultando em mantas com controles de espessuras de 0,75 até 3,0 mm, e as larguras variam de 1,8 a 4,6 m. Quando duas extrusoras são usadas em paralelo, a largura pode ser aumentada para 9,5 m (KOERNER, 1994).

Essas Geomembranas são fabricadas com polietileno de alta densidade, que são produzidos pela polimerização do etileno a baixas pressões, com copolímeros e catalisadores específicos resultando em um polímero de alta massa molecular, com excelentes propriedades físicas e químicas. No polímero assim obtido são adicionados aditivos para melhorar ainda mais as características básicas da geomembrana. Aditivos como os termo-estabilizantes e antioxidantes melhoram significativamente as resistências às intempéries e ao calor, facilidade nas soldas e resistência à

degradação. O negro de fumo na quantidade entre 2 a 3% em massa protege a geomembrana contra a ação dos raios ultravioleta, aumentando sua vida útil (NORTENE, 2008).

A Tabela 3 sintetiza algumas propriedades das Geomembranas de PEAD,

Tabela 3 – Tabela de diversas propriedades das Geomembranas de PEAD-Lisa, (Adaptado de NORTENE, 2008)

Propriedades	Método de Teste	Geomembrana de PEAD – Lisa				
Espessura (mm)	ASTM D 5199	0,75	1,00	1,5	2,0	2,5
Densidade (g/cm ³)	ASTM D 792	≥ 0,94	≥ 0,94	≥ 0,94	≥ 0,94	≥ 0,94
Tração	ASTM D 638					
Resistência de escoamento (kN/m)		11	15	22	29	37
Resistência de ruptura (kN/m)		20	27	40	53	67
Deformação de escoamento (%)		12	12	12	12	12
Deformação de ruptura (%)		700	700	700	700	700
Resistência ao Rasgo (N)	ASTM D 1004	93	125	187	249	311
Resistência ao Puncionamento (N)	ASTM D 4833	240	320	480	640	800
Teor de Negro de Fumo (%)	ASTM D 1603	2 - 3	2 – 3	2 – 3	2 - 3	2 – 3
Dispersão de Negro de Fumo	ASTM D 5596	Nota	Nota	Nota	Nota	Nota

Nota 1- Dispersão de negro de fumo para 10 visualizações diferentes 9 na categoria 1 ou 2 na 1 e 1 na categoria 3

2.8. Antioxidantes

Os plásticos são geralmente considerados materiais duráveis. Isto é, na realidade, uma desvantagem em certas situações, já que esta elevada durabilidade implica em um material de difícil degradação, permanecendo por muitos anos no meio ambiente, e isto se deve à utilização de aditivos, resultando nesse defeito. Sem a incorporação dos antioxidantes na sua formulação (um tipo de aditivo), poucos plásticos não degradariam em um

curto período de tempo, não sendo estáveis nem no processo de fabricação. A razão para a necessidade do uso dos aditivos é muito simples, a maioria dos polímeros contém ligações de carbono-hidrogênio e a termodinâmica para a conversão de uma ligação C – H para C = O e O – H é favorável, como são mostradas as energias de ligação:

C – H (primária)	95 kcal/mol
C – H (secundária)	90 kcal/mol
C – H (terciária)	85 kcal/mol
C – H (alílica)	77 kcal/mol
O – H	110 kcal/mol
C = O	150 kcal/mol

O valor energético de um substrato contendo ligações C – H é obviamente substancial. Polímeros constituídos por ligações C – H (i.e PTFE) são altamente resistentes a oxidações; aqueles com baixo nível (ex. silicone) estão logo atrás (LUTZ, 2001).

2.8.1 Mecanismo de Oxidação

A pior característica da oxidação é que, uma vez iniciada, é uma reação em cadeia, que se auto propaga rapidamente, e tem um alto rendimento. No primeiro estágio, a iniciação, um radical livre é formado. Isto pode ocorrer na cadeia polimérica principal ou uma separação em cadeias

laterais [Reação (1)] ou pela perda de hidrogênio de ligações C – H [Reação (2)]

A reação (2) pode resultar de uma instabilidade térmica, ataque de oxigênio atmosférico ou, mais provavelmente, perda de íon de hidrogênio para outro radical. Na ausência de oxigênio, os radicais livres tendem a reação de recombinação [reverso da reação (1)] com mínimos efeitos de degradação. O uso desse critério (i.e., processamento em um ambiente de gás inerte) é uma prática ocasional. As propagações das etapas da Reação (3) e (4) são claramente mais rápidas quando comparadas com as Reações (1) e (2):

Se essa for a única reação envolvida, um antioxidante químico seria relativamente simples. A Reação (4), entretanto, não somente se propaga, mas também forma hidroperóxido, -COOH, sendo uma fonte adicional de radicais; calor ou luz ultravioleta podem iniciar a Reação (5):

Ambos os novos radicais gerados na reação (5) possuem atividade suficiente para abstrair hidrogênio do polímero;

Deste modo, se a Reação (5) aumentar, haverá um maior rendimento do desenvolvimento de reações na cadeia, mostrado nas Reações (6) e (7). Outro processo indesejável ainda é a formação de água, que pode degradar muitos polímeros. (LUTZ, 2001)

2.9. Cargas (*Fillers*)

De um modo geral, as cargas são definidas como materiais que são adicionados às formulações que visam, principalmente, a minimizar o custo final do produto. Tais materiais podem estar no estados sólido, líquido ou gasoso. Através da seleção adequada e otimização desses materiais, além de favorecer o critério econômico, outras propriedades também passam a ser beneficiadas entre as quais o processamento e o comportamento mecânico. As cargas têm sido classificadas de muitas maneiras diferentes, entre as quais podem estar as variações de formas (esféricas, redondas, tiras, floculares) ou características específicas (condutividade, retardante de

chamas). Para maior simplicidade as cargas podem ser classificadas em 2 categorias: (1) *extenders* e (2) materiais funcionais (LUTZ, 2001).

Embora todas as cargas exibam alguma propriedade funcional, a sua classificação está ligada fundamentalmente à razão primária para a sua utilização. Por definição, uma carga *extender* primária ocupa espaço e é usada principalmente para minimizar o custo da formulação. Uma carga funcional, entretanto, é aplicada quando uma função é definida sem a consideração do custo; como por exemplo, o óxido de antimônio para a atuação como retardante a chamas, e sílicas pirogênicas para modificações reológicas.

Assim como todas as metodologias de classificação, há algumas definições que geram algumas dúvidas. Algumas cargas *extender*, por exemplo, quando reduzidas a partículas de tamanhos bem finos ou com superfície tratada, podem ser novamente classificadas como cargas funcionais. Entretanto, o desenvolvimento de novas tecnologias de tratamento de superfície têm ampliado os avanços da habilidade para as características funcionais de enxerto para as cargas *extender*, ou seja, as cargas que forem funcionais em um polímero podem ser meramente *extender* em outros. Tais fatores vem dificultando a tarefa de estabelecer uma relação entre os *extenders* e as cargas funcionais em termos de suas composições genéricas. Entretanto, as performances base, dos dois podem ser separadas como mostra a Figura 13 (LUTZ, 2001).

Figura 11 – Propriedade do Polímero vs. Carga (*Filler*) e enchimento (*Extender*) (ADAPTADO DE LUTZ, 2001).

2.10. Propriedades Mecânicas

Estágios simples de carregamento são amplamente utilizados para a determinação das propriedades mecânicas dos materiais. Este grupo inclui a resistência à tração, à compressão, ao dobramento, ao rasgamento, à dureza e muitos outros ensaios em que os corpos de prova sofrem um carregamento mecânico até atingir a condição de ruptura, ou atingir um nível aceitável de deformação. Um polímero linear típico, composto por unidades repetitivas uniformes e grupos terminais discretos, com baixas massas moleculares, estes grupos contribuem significativamente nas propriedades, podendo-se destacar a densidade, o índice de refração e a absorção espectroscópica, que variam com a massa molecular. Quando determinada massa molecular é alcançada, por exemplo, 15.000, a concentração dos grupos terminais torna-se desprezível e estas propriedades, densidade, índice de refração e

absorção espectroscópica, passam a ser constantes, independentemente de algum acréscimo na massa molecular. Isto não acontece com as propriedades mecânicas, que são dependentes de forças intermoleculares. As propriedades mecânicas são muito mais dependentes da massa molecular do que grandes extensões de cadeia, embora haja um nivelamento em altos níveis do espectro de massa molecular, em que a estabilização é dependente da estrutura. Para poliolefinas como o polietileno, onde forças de dispersão são responsáveis pelas propriedades mecânicas, a estabilidade ocorre pelas massas moleculares relativamente altas (acima de 10^5), levando em consideração que em polímeros muito polares como poliamidas, isto pode ocorrer a massas moleculares tão baixas quanto 20.000 a 50.000 (STEVENS, 1990).

Uma curva do tipo Tensão-Deformação típica de um ensaio de Resistência à Tração de um material como o PEAD, que exibe uma tensão de escoamento, em que o limite do comportamento elástico, e depois uma tensão de ruptura, com valores muito superiores aos valores de escoamento, é mostrada na Figura 12.

Figura 12 – Curva típica tensão-deformação de um termoplástico (ADAPTADO DE STEVENS, 1990).

2.11. Resistência à Tração

O teste de tração pode ser usado para a averiguação de diversas propriedades mecânicas dos materiais que são importantes para a aplicação do produto. Um corpo de prova é deformado usualmente até a ruptura, com o incremento gradual de carga que é aplicado uniaxialmente pelo comprimento axial do corpo de prova. Normalmente a seção transversal é circular, mas corpos de prova retangulares também são usados. (CALLISTER, 1994)

O ensaio de tração é usado para medidas quantitativas de algumas propriedades estruturais específica dos materiais. Historicamente, este teste foi desenvolvido para a padronização de metais, mas os mesmos princípios se aplicam a polímeros, a materiais cerâmicos compostos (SCHAFER, 1999).

A ductilidade inerente da maioria dos polímeros confere uma simplicidade aos equipamentos utilizados para a confecção dos corpos de prova conforme geometria estabelecida por normas técnicas. Curvas típicas de Tensão-Deformação que representam dois comportamentos distintos de polímeros são mostradas na Figura 13.

Figura 13 – Curva tensão-deformação (ADAPTADO DE SCHAFER, 1999).

Observa-se a partir da Figura 13, exemplos de classes de polímeros que exibem comportamento aproximadamente linear, os quais incluem os termofixos, termoplásticos abaixo da temperatura de transição vítrea, e polímeros compostos termoplásticos que possuem cadeia alinhada ao longo da tensão axial para testes a qualquer temperatura. Por outro lado, polímeros compostos termoplásticos semicristalinos de cadeias dispersas mostram um comportamento da curva tensão-deformação diferenciado. Para esses polímeros essa curva pode ser dividida em 3 regiões. Inicialmente, há uma região próxima linear caracterizada por uma subida superficial (módulo) que reflete um aumento de tensão necessário para romper as ligações secundárias intermoleculares. Com a deformação, há a formação de fragmentos esféricos e regiões estreitas. Nesse instante, a curva tensão

deformação se mantém praticamente horizontal, indicando que a força é mantida constante durante o alongamento da região estreita. Finalmente, quando a maioria das esferas tiverem sido desfeitas e a cadeia polimérica estiver parcialmente alinhada, um aumento de carga causa uma deformação homogênea, ou um maior alinhamento das cadeias, e então a curva apresenta novamente uma inclinação positiva. A inclinação ou módulo na região de alta tensão é maior que a região de baixa tensão, sendo reflexo das forças entre as ligações primárias nas cadeias alinhadas (SCHAFFER, 1999).

A tensão de escoamento pode ser definida como o ponto de carga em que a deformação do material polimérico torna-se notável. Esse é o instante que divide o comportamento elástico do comportamento plástico do material. Em caso de aplicações que não puderem atingir a deformação plástica, deve-se então selecionar um material que tenha um alto ponto de escoamento, ou que o maior carregamento aplicado esteja abaixo do ponto de escoamento (ASKELAND, 1994).

Os resultados obtidos a partir de um ensaio simples para todos os tamanhos e formatos de corpos de prova são convertidos de força para tensão e o deslocamento para deformação, a partir das equações apresentadas abaixo:

$$\sigma = F/A_0 \quad (\text{Equação 2})$$

e

$$\varepsilon = (l - l_0)/l_0 \quad (\text{Equação 3})$$

Em que: σ é a Tensão em kN/mm^2 ou MPa, F é a força em kN e A_0 é a área do corpo de prova em mm^2 e, ϵ a Deformação em %, l_0 o comprimento inicial e l o comprimento final (ASKELAND, 1994).

O teste da norma ASTM D 638 é designado para determinar a propriedade de resistência à tração para controle e especificação das geomembranas de polietileno e polipropileno não reforçadas flexíveis. Esses dados são também proveitosos para caracterizações qualitativas e para pesquisas de desenvolvimento (ASTM D 638, 2003).

O formato do corpo de prova de teste é ilustrado na Figura 14, e suas dimensões na Tabela 4.

**Figura 14 – Dimensões dos Corpos de prova utilizados nos ensaios
(ADAPTADO DE ASTM D 638, 2003).**

Tabela 4 – Tabela dos valores das dimensões dos Corpos de prova

Descrição	Dimensões (mm)	Tolerâncias (mm)
W-largura da parte estreita	6	+/- 0,5
L-comprimento da parte estreita	33	+/- 0,5
GL _y -medida do comprimento para o escoamento	33	+/- 0,5
GL _s -medida do comprimento para a ruptura	50	+/- 0,5
WO-largura global	19	+/- 0,5
LO-comprimento global	115	Não há Máximo ou Mínimo
G-comprimento	25	+/- 0,5
D-distância entre garras	65	+/- 0,5
R-raio do filete	14	+/- 0,5
RO-raio exterior	25	+/- 0,5

2.12. Análise Térmica

É um conjunto de técnicas que monitoram as propriedades do material em função do tempo ou temperatura enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada. O programa pode envolver aquecimento ou resfriamento a uma razão de aquecimento / resfriamento, temperatura constante (isoterma) ou ainda uma combinação de ambas. A palavra amostra é interpretada como a substância posicionada em um aparato no início do experimento. A propriedade usada para o estudo pode ser escolhida de uma extensa lista, como mostra a Tabela 5 (HAINES 1995).

Tabela 5 – Técnica de análise térmica mais utilizadas (ADAPTADO DE HAINES, 1995).

Técnica	Abreviação (Inglês)	Propriedade	Uso
1. Termogravimetria (Análise Termogravimétrica)	TGA	Massa	Decomposição, Desidratação, oxidação
2. Análise térmica diferencial	DTA	Diferença de temperatura	Modificações de fases, reações
3. Calorimetria exploratória diferencial	DSC	Diferença de energia	Capacidade calorífica, Modificações de fase, reações,
4. Análise termomecânica	TMA	Deformações	Variações mecânicas, expansão
5. Análise dinâmico mecânica	DMA	Módulo	Modificações de fases, Cura do polímero
6. Análise térmica dielétrica	DETA	Permissividade	Modificações de fases, Modificações poliméricas
7. Análise envolvendo Gás	EGA	Gases	Decomposição, reações de catálise superficial
8. Termofotometria		Óptica	Modificações de fase, reações superficiais, trocas de cor

2.13. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Diferencial Scanning Calorimetry)

Esta técnica monitora a diferença do fluxo de calor (energia) entre a amostra (em um recipiente) e um material de referência (outro recipiente) em função do tempo ou temperatura, enquanto a temperatura da amostra, em uma atmosfera específica, é programada.(HAINES 1995).

A seguir são apresentadas as diferenças entre os ensaios de DSC com compensação de energia e DSC com fluxo de calor:

1. DSC com compensação de energia, onde a amostra e a referência são aquecidas separadas em aquecedores individuais, e a diferença de temperatura é mantida próxima de zero, enquanto é medida a diferença de energia elétrica para manter as temperaturas em equilíbrio ($\Delta P = d(\Delta Q/dt)$).

2. DSC com fluxo de calor, onde a amostra e a referência são aquecidas de uma mesma fonte e a diferença de temperatura é medida ΔT . Esse sinal é convertido para diferença de energia ΔP usando a sensibilidade calorimétrica. (HAINES 1995)

A Figura 15 representa uma curva típica DSC.

Figura 15 – Curva DSC típica para polímeros orgânicos (ADAPTADO DE CHEREMISIONOFF 1996).

A ocorrência de eventos térmicos é apresentada na curva a partir de desvios na linha de base da curva DSC, podendo apresentar-se tanto na direção endotérmica como exotérmica, dependendo da necessidade de fornecimento de mais ou menos energia para a amostra, em relação ao material de referência (BROWN, 1988).

A calorimetria exploratória diferencial é um método de análise térmica rápido para a determinação de variações de entalpia acompanhada por transições de primeira ordem do material. O calor de fusão, o calor de cristalização, e também o efeito de recristalização podem ser determinados em polímeros com esses tipos de eventos térmicos. Pode ser usada ainda como método complementar na identificação de polímeros específicos, ligas poliméricas e determinados aditivos que exibam transições térmicas. Reações químicas que causam ou afetam certas transições têm sido medidas pelo DSC como uma técnica complementar; tais reações incluem oxidação, cura de resinas “thermosetting”, e decomposições térmicas (ASTM D 3418, 2003).

2.14. Permeabilidade

Uma geomembrana, mesmo sendo utilizada como barreira impermeabilizante para vários fluidos (gases, vapores, líquidos, e compostos dissolvidos), não é um material completamente impermeável a todos. Desta forma, torna-se necessário realizar ensaios para mensurar esta propriedade, para determinados fluidos com os quais estará em contato durante sua vida útil (ROLLIN, 1991).

O método de ensaio baseia-se na norma ASTM E96 e engloba a determinação da transmissão de vapor de água através dos materiais tais como papéis, filmes plásticos e outros materiais como filmes, placas de fibra, placas de gesso, produtos de madeira e plásticos. Este método de ensaio está limitado a materiais com espessuras inferiores a 32 mm. Há

basicamente duas metodologias, o método dessecante e o método com água, ambos fornecendo a medida de permeabilidade, as duas variações incluem condições de execução úmida de um lado, e a outra com baixa umidade de um lado e alta do outro. Discordâncias de resultados não devem ocorrer pela diferença das metodologias, mas o método selecionado deve ser o que se aproximar mais da aplicação prática do material estudado (ASTM E96, 2005). A Figura 16 mostra o esquema de montagem do teste.

Figura 16 – Suporte para o teste de transmissão de vapor d’água (ADAPTADO DE ASTM E96, 2005).

Calcula-se com este teste a Transmissão de Vapor de Água (TVA):

$$TVA = g/t.A \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

g = é a massa em gramas

t = é o tempo em horas

A = é a área de teste

Pode-se calcular a Permeabilidade:

$$\text{Permeabilidade} = \text{TVA}/S (R1-R2) \cdot E \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

S= pressão de vapor na temperatura do teste em Hg

R1= umidade relativa externa

R2= umidade relativa interna

E= espessura da geomembrana

2.15. Permeação através de filmes poliméricos

A permeação de solventes orgânicos através de filmes poliméricos é primariamente o mecanismo de difusão de níveis moleculares, que pode ser descrito pela primeira lei de Fick, representada pela equação (4):

$$J = -D \frac{dC_z}{dz} \quad (\text{Equação 6})$$

Em que J é a taxa de permeação por unidade de área ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$); D o coeficiente de difusão do solvente orgânico na membrana polimérica (L^2T^{-1}); Cz concentração do solvente na membrana (ML^{-3}); Z é a posição para dentro da membrana (L), onde M é a massa, L o comprimento e T a temperatura.

A difusão pelo filme polimérico é unidimensional podendo ser expresso pela segunda lei de Fick com um coeficiente de difusão como é mostrado na equação (7):

$$\frac{\partial C_z}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C_z}{\partial Z^2} \quad (\text{Equação 7})$$

Crank empregou um diagrama celular para investigar a permeação de vapores de compostos voláteis (VOC) através de filmes poliméricos com espessura L e assumindo que o limite das condições da equação (4) fosse $C_z=L$ igual a zero a todo o momento, e $C_z=0$ igual à solubilidade, $S(\text{ML}^{-3})$, do VOC no polímero. (CHAO et al, 2007)

De acordo com a solução da Eq. (6), o coeficiente de difusão, D_p (L^2T^{-1}), da permeação de VOC através do filme polimérico é dado por:

$$D_p = \frac{L^2}{6t_1} \quad (\text{Equação 8})$$

em que t_1 é o tempo de atraso (T) que é dado pelo tempo axial interceptado da extrapolação do estado constante da porção permeável da curva de permeação cumulativa.

A Equação (8) tem sido largamente utilizada para estimar o coeficiente de difusão da permeação de líquidos químicos através do filme polimérico (CHAO et al, 2007). Baseado na suposição de Crank, a taxa do estado constante da porção permeável, J_s ($\text{ML}^{-2}\text{T}^{-1}$), para filmes poliméricos pode ser determinado pela Eq. (6) como mostra (CHAO et al, 2007):

$$J_s = -D \frac{C_{z=l} - C_{z=0}}{L} = D \frac{S}{L} \quad (\text{Equação 9})$$

A Figura 17 mostra a permeação da concentração de compostos orgânicos.

Figura 17 – Concentração da permeação de solventes orgânicos (ADAPTADO DE CHAO et al, 2007).

2.16. Cromatografia

Cromatografia é um conjunto de técnicas que tem em comum a separação de componentes de misturas, por séries de equilíbrios que resultam na separação de compostos. Como resultados de suas partições (sorções diferenciais) entre duas fases diferentes, uma estacionária com uma grande superfície e outra sendo uma fase móvel em contato com o primeiro. A cromatografia não está restrita em separações analíticas, podendo ser usada na preparação de substâncias puras, estudo de cinéticas de reação,

investigação estrutural de moléculas e determinação de constantes físico-químicas, incluindo constante de estabilidade de complexos, entalpia, entropia e energia livre (GROB, 2004).

A Figura 18 mostra um esquema básico de funcionamento de uma separação cromatográfica.

Figura 18 - Separação por interações analito-fase estacionária.

2.17. Cromatografia Gasosa (CG)

A Cromatografia Gasosa (CG) é uma das mais importantes técnicas analíticas por ter, principalmente, se tornado disponível comercialmente há mais de uma década antes da Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography HPLC*). Este fato remete ao maior e moderno avanço dos instrumentos de análises e rotinas analíticas (BRAITHWAITE, 1999).

Desenvolvimentos constantes da teoria da CG, colunas e detectores seguiram até a introdução das colunas capilares como uma alternativa em relação às colunas empacotadas. Golay propôs em 1958 que a eficiência da coluna poderia ser aumentada pela eliminação das colunas empacotadas, isto é, usando colunas abertas tubulares que poderiam ser consideravelmente maiores. Desenvolvimentos mais interessantes e rápidos da instrumentação e aplicações continuaram, com a cobertura da fase estacionária das paredes internas inicialmente usando metais e vidro. Colunas mais robustas e com capacidades para maiores temperaturas foram desenvolvidas na década de 1980, a partir da introdução de colunas de sílica pura e fases estacionárias ligadas na parede interna da coluna. Modificações e novas fases estacionárias são continuamente introduzidas, no entanto, o desenvolvimento nas últimas décadas tem sido aperfeiçoado com a engenharia instrumental, usando tecnologias com microprocessadores e unindo a CG com as técnicas espectroscópicas, particularmente a espectrometria de massas, auxiliando a identificação dos analitos (BRAITHWAITE, 1999).

A Figura 19 representa esquematicamente um cromatógrafo a gás.

**Figura 19 – Esquema das partes básicas de um cromatógrafo a gás simples
(ADAPTADO DE MCNAIR et al., 1997).**

2.18. Detector -Espectrometria de Massas

Trata-se de uma versão simplificada e econômica de um espectrômetro de massas, adequado à detecção de picos cromatográficos. Surgiu no início da década de 80 em duas versões mais populares denominadas ITD (“ion trap detector”) pela Finnigan e de MSD (“mass selective detector”) pela Hewlett Packard. Cada pico eluído da coluna de cromatografia gasosa é bombardeado com uma fonte ionizante (geralmente impacto por elétrons nas versões mais simples) conseguindo fragmentar o composto em uma grande diversidade de íons.

Os íons são separados em um analisador (neste caso utilizam-se quatro barras denominadas quadrupolo, submetidas a um campo elétrico). A interação dos fragmentos iônicos com o campo elétrico faz com que apenas os íons de determinada relação massa/carga (m/z) passem intactos e sem

colidirem com as barras do quadrupolo. Variando-se o campo elétrico, torna-se possível efetuar uma varredura através de ampla faixa do espectro de massas de interesse. No caso de detectores de massa, para manter o custo compatível com outros detectores cromatográficos, o sistema possui algumas limitações quando comparado com sistemas maiores de espectrometria de massas acoplado a cromatografia gasosa (GC/MS).

Apesar de conceitualmente similares, os detectores de massas são dotados de bombas de vácuo de menor capacidade, o que dificulta (ou até mesmo impede) seu uso com colunas empacotadas sendo, usualmente, limitadas ao uso com colunas capilares. Geralmente possuem apenas uma forma de ionização, por impacto por elétrons, o que dificulta obterem-se informações a respeito do íon molecular (e, como consequência, da massa molecular do composto de interesse) (LANÇAS, 1993).

O conceito é baseado na formação de íons positivos pela simples remoção de um elétron da molécula original. Para uma molécula hipotética M, o processo pode ser representado por:

O íon M^+ é conhecido como íon molecular. Duas das mais importantes propriedades de um íon é a carga (z) e a massa (m). Um espectrômetro de massa mede a razão massa carga (m/z) do íon. O íon é formado com uma carga unitária positiva, então z será +1 e assim a razão de troca de massa será equivalente à massa do íon. A massa do íon estará relacionada com a massa molecular relativa da molécula (DAVIS, 1995).

A combinação dos dois componentes dentro de um sistema simples de GC/MS forma um instrumento capaz de separar misturas em seus componentes individuais, identificar e dar as respostas quantitativas e qualitativas das quantidades e das estruturas químicas de cada composto, mas ainda possuindo algumas limitações. O sistema requer que os compostos sejam voláteis e, por isso, há alguns limites de massa molecular. (MCMASTER, 1998).

2.19. Extração em Fase sólida (SPE – Solid Phase Extraction)

A maioria das análises que envolvem amostras reais (ou seja, não apenas padrões analíticos) requer várias etapas além da medida da concentração do analito de interesse em um instrumento (UV, HPLC, CG, AA etc.). Dentre as várias etapas envolvidas na análise de amostras complexas, algumas comuns são extração, *clean-up* (eliminação de impurezas), concentração, ajuste de condições (por exemplo, pH), ajuste de concentração/volume e outras, antes da medida do analito de interesse (LANÇAS, 2004).

A instrumentação básica empregada em SPE é extremamente simples, podendo, porém, ser sofisticada, dependendo do problema a ser resolvido e do grau de automação desejado. Na forma manual empregando cartuchos a serem eluídos individualmente, a SPE pode ser tão simples a ponto de requerer apenas uma seringa de plástico (similar às vendidas em farmácias) para efetuar uma pequena pressão no cartucho e acelerar a extração (LANÇAS, 2004).

Uma das principais empresas a propor um sistema de SPE para multicomponentes foi a J. T Baker, o sistema denominado Baker-10 similar ao esquema genérico apresentado na Figura 20.

Figura 20 – Sistema analítico para extração em fase sólida (SPE)

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Combustíveis

Foram utilizados álcool, gasolina e óleo diesel coletados diretamente da bomba de um posto de abastecimento de uma rede de distribuição da cidade de São Carlos – SP.

3.2. Geomembrana de Polietileno de Alta Densidade

Utilizou-se, nesta pesquisa, uma amostra de geomembrana de PEAD, de 2,5 mm de espessura, fabricada pela empresa Nortene/Engepol. A amostra foi fornecida com as dimensões 3,0 x 10,0 metros, largura e comprimento, respectivamente, como mostra a Figura 21.

Figura 21 – Bobina de Geomembrana de PEAD 2,5 mm

A Tabela 6 apresenta algumas propriedades dessa geomembrana, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 6 – Valores de Densidade e Resistência à Tração da geomembrana de PEAD segundo Nortene/Engepol

Densidade (g/cm ³)	Tração - Resistência de escoamento (kN/m)	Tração - Resistência de ruptura (kN/m)	Tração - Deformação de escoamento (%)	Tração - Deformação de ruptura (%)
≥0,94	37	67	12	700

3.3. Reservatórios dos ensaios de compatibilidade

Para realizar os ensaios de compatibilidade (reatividade ou resistência a determinados solventes) foram utilizados três reservatórios individuais fabricados de fibra de vidro, com capacidade para armazenar aproximadamente 22 litros cada, como mostra a Figura 22.

Figura 22 – Armazenamento das placas nos reservatórios

3.4. Ensaio de Densidade

Para a realização do ensaio de densidade foi utilizada uma balança analítica com os aparatos adequados para este tipo de ensaio.

Foi utilizada água destilada como solvente e sua densidade foi aferida em balões volumétricos de 5 mL. Os corpos de prova tinham aproximadamente 1 cm^3 ($2 \times 2 \times 0,25 \text{ cm}$).

O ensaio foi realizado segundo o procedimento da norma ASTM D 792, que estabelece que os corpos de prova devem ser pesados primeiramente na balança, para depois serem pesados novamente, submersos em água.

3.5. Ensaio de Tração

Para a realização do ensaio de Tração utilizou-se a máquina universal de ensaios da marca EMIC, modelo DL 3000, disponível no Laboratório de Geossintéticos do Departamento de Geotecnia da USP de São Carlos. Essa máquina apresenta-se equipada com uma célula de carga de 2000 N e garras de aperto pneumático, que permitem o registro das medidas de deformações pela separação entre as garras. O Software utilizado para o controle e aquisição de dados é o Mtest versão 3.0. A Figura 23 apresenta uma vista geral do equipamento utilizado para a realização dos ensaios de tração.

Figura 23 – Máquina Universal de Ensaio da marca EMIC utilizada nos ensaios de tração.

3.6. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises térmicas de Calorimetria Exploratória Diferencial foram realizadas em um aparelho da marca TA Instruments, Modelo DSC 2010 com fluxo de calor, calibrado com padrão de Índio. O ambiente foi ar comprimido e os cadinhos de alumínio herméticos.

3.7. Permeabilidade ao Vapor d'água

Os ensaios de permeabilidade foram realizados em dispositivos construídos exclusivamente para esta finalidade. Esse equipamento foi confeccionado em alumínio e apresenta vedações adequadas em borracha, conforme apresentado na Figura 24. Utilizou-se, também, uma balança semi-analítica para as pesagens. O teste foi realizado em ambiente com temperatura e umidade controlada.

Figura 24 – Recipientes e balança semi-analítica utilizados no ensaio de permeabilidade ao vapor.

3.8. Difusão

Os ensaios de permeabilidade, ou difusão dos compostos de estudo, foram realizados em um permeâmetro construído para a finalidade de simular um sistema de isolamento (impermeabilização), entre um ambiente contaminado (solo contaminado com óleo diesel) e outro sem contaminação (água pura), como mostra a Figura 25.

Figura 25 – Permeâmetro para isolamento (PROTEU Eq. Para Laboratórios)

Uma das partes do permeâmetro é totalmente fechada enquanto que a outra possui uma abertura que permite a realização de coletas para análise. Parafusos com porcas e arruelas foram utilizados para promover a junção entre as partes e anéis de borracha foram utilizados para a vedação entre as faces e a geomembrana. No centro do dispositivo posicionou-se a Geomembrana de PEAD, não degradada. O sistema foi mantido na posição horizontal, garantindo o contato solo-geomembrana-água.

Para a simulação de contaminação foram adicionados 140 mL de um óleo diesel comercial em 700 g de solo, de um lado do permeâmetro, e para a verificação de contaminação foram adicionados 1000 mL de água mili-Q na outra parte.

Ao longo de seis meses, foram realizadas seis coletas (1 por mês) de 10 mL de água para realizar o ensaio, por Cromatografia Gasosa com detector de massas (GC-MS).

3.9. Cromatografia Gasosa

Para a análise cromatográfica dos HPAs utilizou-se um Cromatógrafo a Gás da marca Shimadzu e modelo GC 2010, acoplado a um Espectrômetro de Massas da mesma marca e modelo GCMS 2010 Plus, com auto sampler AOC 5000. A coluna utilizada foi do tipo RTx-5MS, 30 metros de comprimento x 0,25 mm de diâmetro interno x 0,25 µm de espessura de filme.

3.10. Metodologias

3.10.1. Preparação preliminar da amostra

O rolo foi cortado em diversas placas de 20x30 cm. Algumas delas foram separadas para os testes da amostra intacta e 24 placas utilizadas para os ensaios de reatividade com os combustíveis.

3.10.2. Reservatórios de Combustíveis

Três reservatórios individuais de fibra de vidro foram utilizados para a imersão das placas de geomembrana. Cada um deles continha um dos combustíveis, ou óleo diesel, ou gasolina ou álcool. Em cada um dos reservatórios foram colocadas, na posição vertical, oito placas de Geomembrana, sendo duas placas para os testes de 2 meses de reatividade, duas para 4 meses e duas para os testes de 6 meses, permanecendo ainda duas placas reservas.

Em cada um dos recipientes, adicionaram-se vinte litros do seu respectivo combustível. Posteriormente estes recipientes foram vedados e armazenados em uma sala com temperatura e umidade relativa controladas ($22^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) e umidade ($65\% \pm 5\%$).

3.10.3. Ensaio de Densidade

Os ensaios de densidade foram feitos segundo a metodologia estabelecida na norma ASTM D 792 método A para teste de plásticos sólidos imersos em água.

Para a realização deste ensaio, um corpo de prova de aproximadamente 1 cm^3 é pesado em uma balança analítica e, em seguida o mesmo corpo de prova é pesado, através de um suporte, submerso em água, preso por uma haste. Foram realizados ensaios em cinco corpos de prova, totalizando quinze em cada período além do ensaio da amostra intacta, totalizando cinquenta análises.

3.10.4. Ensaio de Tração

O ensaio de tração uniaxial foi realizado segundo a metodologia estabelecida na norma ASTM D 638, utilizando corpos de prova com a forma geométrica do tipo IV.

Antes de iniciar cada ensaio realizou-se a medida da largura e da espessura dos corpos de prova e, em seguida, aplicou-se uma pré-carga de aproximadamente 1% em relação à força máxima (definida por um corpo de prova de sacrifício). A velocidade de ensaio foi de 50 mm/min (separação entre as garras) e o ensaio foi conduzido até a ruptura do material. Foram realizados dez testes em cada amostra, sendo cinco na direção de fabricação e os outros cinco na direção transversal ao sentido de fabricação.

3.10.5. Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de DSC foram feitas em ambiente oxidante (ar), utilizando-se uma razão de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, partindo da temperatura ambiente até atingir, aproximadamente, 350°C . A massa dos corpos de prova foi de aproximadamente 5 mg, e o teste foi conduzido em cadinhos herméticos.

3.10.6 Ensaio de Permeabilidade ao Vapor d'água

Os ensaios de permeabilidade foram realizados segundo a metodologia da norma ASTM E 96. Esta norma estabelece que um corpo de prova circular com aproximadamente 5,5" de diâmetro deve ser posicionado e selado em um pequeno recipiente após este estar com $\frac{3}{4}$ do seu volume preenchido com água. O espaço deixado consiste na área de permeação dos vapores de água de $78,65\text{ cm}^2$. O conjunto é mantido em uma sala com temperatura controlada de $(25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C})$ e umidade relativa de $(50\% \pm 5\%)$.

Aproximadamente a cada período de dois dias os conjuntos foram pesados em uma balança semi-analítica para os registros das perdas de massa de vapor d'água, que permearam através da geomembrana.

3.10.7. Ensaio de Difusão

O ensaio de impermeabilização de uma região contaminada foi realizado utilizando-se um dispositivo projetado para isolar, através da

geomembrana, uma região contaminada de outra não contaminada. Na parte fechada do dispositivo foi adicionada uma massa de 700 g de solo com 140 mL de óleo diesel, adquirido diretamente da bomba de um posto de distribuição de combustíveis. E na outra parte, aproximadamente 1 litro de água Mili-Q, com um orifício para as coletas.

Em cada período de um, dois, três, quatro, cinco e seis meses foram coletados 10 mL da água, inicialmente pura, para as análises.

3.10.8. Extração em fase sólida e Cromatografia Gasosa

Os analitos foram extraídos do solo contaminado, dos ensaios de recuperação e das amostras de água pela extração em fase sólida, em cartuchos da marca Varian. A água foi passada diretamente pelo cartucho e os analitos foram eluídos com 0,5 mL de metanol + 3 mL de acetato de etila + 3 mL de diclorometano, adicionados em frações de 1 mL, sob fluxo de 1 mL/min.

As condições cromatográficas utilizadas foram: temperatura inicial da coluna ambiente, rampa de 45°C/min, depois 30°C/min até 130°C, depois 20°C/min até 300°C por 10 minutos. Tempo total de 23 minutos. A temperatura do injetor foi de 260°C com divisor de fluxo de 12 mL/min, no modo de injeção com divisor de 10:1, com volume de injeção de 1 µL. Detector de massas com temperatura de linha de transferência de 280°C e fonte de íons de 230°C, e modo de varredura completa de 60-300.

3.10.9. Ensaio de recuperação

Para os testes de recuperação foram dopadas duas amostras de água Mili-Q com os seguintes compostos a uma concentração de 460 ppb: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)pirileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(b)fluoranteno.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Ensaio de Densidade

A Tabela 7 apresenta o resultado dos ensaios de densidade dos corpos de prova da amostra de geomembrana intacta.

Tabela 7 – Resultados dos ensaios de densidade – Geomembrana intacta

Corpos de Prova	Densidade (g/cm ³)
1	0,955
2	0,952
3	0,953
4	0,952
5	0,954
Média	0,953
Desvio Padrão	0,001
Coef. de Variação	0,146

As Tabelas 8, 9 e 10 apresentam, respectivamente, os resultados dos ensaios de densidade dos corpos de prova que ficaram em contato com gasolina, álcool e óleo diesel, nos períodos de dois, quatro e seis meses.

Tabela 8 – Resultados dos ensaios densidade – Geomembrana exposta à Gasolina

Corpos de Prova	2 Meses	4 Meses	6 Meses
1	0,952	0,951	0,949
2	0,952	0,952	0,951
3	0,953	0,952	0,952
4	0,953	0,951	0,948
5	0,950	0,951	0,950
Média	0,952	0,951	0,950
Desvio Padrão	0,001	0,000	0,001
Coef. de Variação	0,129	0,049	0,154

Tabela 9 – Resultados dos ensaios densidade – Geomembrana exposta ao Álcool

Corpos de Prova	2 Meses	4 Meses	6 Meses
1	0,956	0,954	0,954
2	0,955	0,952	0,953
3	0,955	0,953	0,953
4	0,955	0,953	0,952
5	0,954	0,954	0,953
Média	0,955	0,953	0,953
Desvio Padrão	0,001	0,001	0,001
Coef. de Variação	0,078	0,087	0,078

Tabela 10 – Resultados dos ensaios densidade – Geomembrana exposta ao Óleo Diesel

Corpos de Prova	2 Meses	4 Meses	6 Meses
1	0,951	0,954	0,950
2	0,950	0,951	0,951
3	0,951	0,951	0,950
4	0,950	0,949	0,951
5	0,950	0,949	0,951
Média	0,951	0,951	0,950
Desvio Padrão	0,001	0,002	0,001
Coef. de Variação	0,077	0,198	0,056

As Figuras 26, 27 e 28 representam as curvas, densidade vs. tempo para as diferentes situações de ensaio. O valor médio do ponto zero, em relação ao eixo x, sempre representa o valor do ensaio da amostra intacta.

Figura 26 – Geomembrana exposta à gasolina – variação média de densidade

Figura 27 – Geomembrana exposta ao álcool – variação média de densidade

Figura 28 – Geomembrana exposta ao óleo diesel – variação média de densidade

Observa-se que até o maior período de análise as densidades não sofreram variações significativas.

4.2. Ensaio de Tração

4.2.1. Tensão de Escoamento

A Tabela 11 mostra os resultados médios para a geomembrana intacta de Tensão e Deformação de escoamento submetida ao ensaio de tração. As Tabelas 12, 13 e 14 mostram os resultados médios das amostras expostas à gasolina, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 11 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana intacta

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	17,84	18,08	16,00	16,00
2	18,18	17,86		
3	18,25	18,43		
4	17,46	18,52		
5	17,55	19,46		
Médias	17,86	18,47	16,00	16,00
Média Geral	18,17		16,00	
Desvio Padrão	0,357	0,614	-	-
Coef. de Variação	2,002	3,325	-	-

Tabela 12 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana exposta à Gasolina (Período de 2 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	16,07	16,59	19,00	18,00
2	16,63	16,12		
3	16,72	16,37		
4	16,66	17,30		
5	16,78	17,95		
Médias	16,57	16,87	19,00	18,00
Média Geral	16,50		18,50	
Desvio Padrão	0,286	0,749	-	-
Coef. de Variação	1,729	4,439	-	-

Tabela 13 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana expostas à Gasolina (Período de 4 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	16,84	17,73	17,00	15,00
2	17,16	17,18		
3	17,18	17,28		
4	17,26	17,96		
5	16,69	16,82		
Médias	17,02	17,39	17,00	15,00
Média Geral	16,85		16,00	
Desvio Padrão	0,247	0,453	-	-
Coef. de Variação	1,450	2,605	-	-

Tabela 14 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana expostas à Gasolina (Período de 6 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	15,94	17,27	18,00	17,00
2	16,15	17,23		
3	15,53	16,88		
4	16,67	17,14		
5	16,94	17,05		
Médias	16,24	17,11	18,00	17,00
Média Geral	16,40		17,50	
Desvio Padrão	0,565	0,154	-	-
Coef. de Variação	3,478	0,911	-	-

As Tabelas 15, 16 e 17 mostram os resultados médios das amostras expostas ao álcool, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 15 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana expostas ao Alcool (Período de 2 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	18,13	18,40	18,00	17,00
2	18,14	18,73		
3	17,36	19,36		
4	18,64	19,16		
5	17,77	19,04		
Médias	18,06	18,94	18,00	17,00
Média Geral	18,15		17,50	
Desvio Padrão	0,477	0,378	-	-
Coef. de Variação	2,646	1,994	-	-

Tabela 16 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana exposta ao Álcool (Período de 4 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	18,52	19,51	15	13,5
2	18,33	19,60		
3	18,88	19,37		
4	18,75	18,88		
5	18,77	18,63		
Médias	18,65	19,20	15	13,5
Média Geral	18,43		14,25	
Desvio Padrão	0,222	0,422	-	-
Coef. de Variação	1,189	2,198	-	-

Tabela 17 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana exposta ao Álcool (Período de 6 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	18,79	19,03	14,50	14,50
2	18,43	19,13		
3	18,67	19,10		
4	18,41	19,08		
5	17,90	18,60		
Médias	18,44	18,99	14,50	14,50
Média Geral	18,72		14,50	
Desvio Padrão	0,342	0,220	-	-
Coef. de Variação	1,855	1,158	-	-

As Tabelas 18, 19 e 20 mostram os resultados médios das amostras expostas ao óleo diesel, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 18 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana exposta ao Óleo Diesel (Período de 2 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	16,31	15,99	22,00	21,00
2	15,48	15,55		
3	15,75	15,53		
4	15,74	16,35		
5	15,48	16,16		
Médias	15,75	15,92	22,00	21,00
Média Geral	15,84		21,50	
Desvio Padrão	0,339	0,366	-	-
Coef. de Variação	2,152	2,301	-	-

Tabela 19 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana expostas ao Óleo Diesel (Período de 4 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	16,66	17,06	20,00	18,00
2	15,96	16,78		
3	16,52	16,90		
4	16,79	17,24		
5	16,68	17,35		
Médias	16,52	17,07	20,00	18,00
Média Geral	16,80		19,00	
Desvio Padrão	0,329	0,235	-	-
Coef. de Variação	1,988	1,375	-	-

Tabela 20 – Tensões e Deformações de Escoamento – Geomembrana exposta ao Óleo Diesel (Período de 6 meses)

Corpos de Prova	Tensão de Escoamento (MPa)		Deformação de Escoamento (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	16,18	16,44	20,00	19,00
2	16,77	16,10		
3	16,63	16,00		
4	16,11	16,49		
5	15,96	16,37		
Médias	16,33	16,28	20,00	19,00
Média Geral	16,31		19,50	
Desvio Padrão	0,350	0,217	-	-
Coef. de Variação	2,146	1,334	-	-

As Figuras 29 e 34 representam os valores médios referentes à tensão e deformação de escoamento, respectivamente, do ensaio de tração, comparando o seu comportamento ao longo do tempo e para a exposição aos diferentes combustíveis.

Figura 29 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da tensão de escoamento

Figura 30 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da tensão de escoamento

Figura 31 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da tensão de escoamento

Figura 32 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da deformação de escoamento

Figura 33 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da deformação de escoamento

Figura 34 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da deformação de escoamento

Os resultados mostram valores que variam no período estudado mas não caracterizando degradação da geomembrana até seis meses de exposição.

4.2.2. Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade ou módulo Young está relacionado com a medida da rigidez dos materiais, sendo usado como outro indicativo da variação das propriedades mecânicas. As Tabelas 21 e 22 mostram os módulos de elasticidade das Geomembranas testadas nas duas direções de fabricação, para as diferentes situações, além da situação intacta.

Tabela 21 – Módulos de Elasticidade (MPa) – Sentido Longitudinal

CP	Intacta	Gasolina			Álcool			Óleo Diesel		
		2	4	6	2	4	6	2	4	6
		meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses
1	363,8	257,6	266,5	259,2	351,1	333,7	480,0	215,6	238,2	203,2
2	416,2	299,3	260,6	305,8	350,5	385,7	510,2	218,8	204,5	196,3
3	414,7	273,9	282,0	271,0	341,7	380,2	540,7	215,1	222,7	200,9
4	403,6	295,9	266,7	277,6	355,9	391,9	529,4	228,7	222,0	197,7
5	405,9	277,9	298,0	317,3	434,4	404,5	515,9	209,7	220,8	196,0
Média	400,8	280,9	274,7	286,2	349,8	379,2	515,2	217,6	221,6	198,8
Desvio Padrão	21,408	17,062	15,217	24,420	38,180	26,995	23,002	7,023	11,937	3,125
Coef. de Variação	5,341	6,074	5,538	8,533	10,411	7,119	4,464	3,228	5,386	1,572

Tabela 22 – Módulos de Elasticidade (MPa) – Sentido Transversal

CP	Intacta	Gasolina			Álcool			Óleo Diesel		
		2	4	6	2	4	6	2	4	6
		meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses	meses
1	440,0	287,0	315,3	372,3	436,0	427,0	465,5	222,9	252,6	240,6
2	387,0	275,6	308,1	360,6	420,3	441,0	473,5	220,3	262,6	208,4
3	433,4	273,7	315,1	298,6	412,9	407,9	462,5	225,2	262,3	205,6
4	450,7	329,0	331,2	342,6	419,0	433,6	448,1	243,4	256,4	226,9
5	482,1	316,7	280,5	358,2	429,6	438,2	459,7	221,5	257,7	222,5
Média	438,6	296,4	310,0	346,5	423,5	429,5	461,9	226,7	258,3	220,8
Desvio Padrão	34,388	25,592	18,557	28,770	9,844	13,206	9,262	9,534	4,212	14,291
Coef. de Variação	7,840	8,473	5,985	8,304	2,332	3,074	2,005	4,206	1,630	6,472

As Figura 35, 36 e 37 mostram a variação do módulo de elasticidade média ao longo do tempo para as geomembranas expostas aos três combustíveis.

Figura 35 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média do módulo

Figura 36 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média do módulo

Figura 37 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média do módulo

As equações referentes aos ajustes das figuras 35 a 37 mostram que o módulo diminui para a geomembrana exposta a gasolina, aumenta para a exposição ao álcool e chega a valores próximos de zero depois do sétimo mês de exposição, segundo a linha de tendência.

4.2.3. Tensão de Ruptura

A Tabela 23 mostra os resultados médios de Tensão e Deformação da amostra intacta nas duas direções, para a condição de ruptura.

Tabela 23 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana intacta

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	27,23	28,21	717	794
2	29,86	29,95	777	807
3	28,67	29,18	766	796
4	28,68	28,61	757	793
5	29,66	29,32	783	783
Médias	28,82	29,05	760	795
Média Geral	28,94		778	
Desvio Padrão	1,044	0,671	26,038	8,562
Coef. de Variação	3,622	2,308	3,426	1,077

As Tabelas 24, 25 e 26 mostram os resultados médios das amostras expostas à gasolina, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 24 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas à Gasolina (2 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	27,77	28,86	791	855
2	27,24	27,74	778	815
3	27,67	26,38	781	787
4	28,08	28,10	787	814
5	28,71	27,17	793	828
Médias	27,89	27,65	786	820
Média Geral	27,77		803	
Desvio Padrão	0,546	0,938	6,403	24,692
Coef. de Variação	1,958	3,392	0,815	3,012

Tabela 25 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas à Gasolina (4 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	30,14	27,02	694	673
2	30,94	29,24	706	727
3	29,46	26,78	675	673
4	30,70	28,34	690	708
5	28,71	27,65	656	706
Médias	29,99	27,81	684	697
Média Geral	28,90		691	
Desvio Padrão	0,915	1,005	19,267	23,734
Coef. de Variação	3,051	3,613	2,816	3,403

Tabela 26 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas à Gasolina (6 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	28,63	27,44	687	704
2	28,95	27,89	696	702
3	27,84	28,67	691	715
4	29,03	29,58	683	749
5	29,01	27,74	680	715
Médias	28,69	28,26	688	717
Média Geral	28,48		703	
Desvio Padrão	0,503	0,865	6,348	18,881
Coef. de Variação	1,753	3,059	0,924	2,633

As Tabelas 27, 28 e 29 mostram os resultados médios das amostras expostas ao álcool, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 27 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana em contato com Alcool (2 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	27,92	25,28	762	735
2	30,01	27,85	812	805
3	29,01	27,48	790	795
4	27,76	26,46	737	766
5	18,11	26,27	485	763
Médias	28,67	26,67	776	773
Média Geral	27,67		775	
Desvio Padrão	4,811	1,023	132,856	27,842
Coef. de Variação	18,114	3,835	18,524	3,603

Tabela 28 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas ao Álcool (4 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	30,33	30,04	636	686
2	29,73	30,45	656	692
3	32,66	32,64	684	743
4	24,09	31,16	522	713
5	28,90	31,12	633	710
Médias	29,14	31,09	626	709
Média Geral	30,12		668	
Desvio Padrão	3,151	0,990	61,703	22,309
Coef. de Variação	10,813	3,185	9,853	3,147

Tabela 29 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas ao Álcool (6 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	29,90	25,65	657	619
2	29,29	28,76	647	680
3	30,12	29,83	669	694
4	29,04	29,02	669	698
5	29,88	27,81	683	663
Médias	29,65	28,21	665	671
Média Geral	28,93		668	
Desvio Padrão	0,458	1,604	13,638	32,042
Coef. de Variação	1,544	5,687	2,051	4,777

As Tabelas 30, 31 e 32 mostram os resultados médios das amostras expostas ao óleo diesel, após diferentes períodos de exposição.

Tabela 30 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas ao Óleo Diesel (2 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	28,72	27,52	791	838
2	26,69	27,33	748	841
3	27,91	26,83	777	813
4	26,67	27,36	752	818
5	25,99	27,64	744	832
Médias	27,20	27,34	762	828
Média Geral	27,27		795	
Desvio Padrão	1,098	0,309	20,526	12,341
Coef. de Variação	4,036	1,132	2,692	1,490

Tabela 31 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas ao Óleo Diesel (4 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	28,43	30,64	630	723
2	31,42	29,70	699	719
3	30,21	29,34	669	712
4	26,50	29,47	604	711
5	29,93	29,52	661	718
Médias	29,30	29,73	652	717
Média Geral	29,52		685	
Desvio Padrão	1,892	0,523	36,624	5,030
Coef. de Variação	6,457	1,758	5,612	0,702

Tabela 32 – Tensões e Deformações de Ruptura – Geomembrana expostas ao Óleo Diesel (6 meses).

Corpos de Prova	Tensão de Ruptura (MPa)		Deformação de Ruptura (%)	
	Longitudinal	Transversal	Longitudinal	Transversal
1	23,59	24,71	584	636
2	27,12	25,52	643	673
3	27,63	25,54	654	668
4	26,23	22,03	635	585
5	26,09	24,70	626	652
Médias	26,13	24,50	629	643
Média Geral	25,32		636	
Desvio Padrão	1,557	1,441	26,876	35,422
Coef. de Variação	5,957	5,882	4,277	5,511

As Figuras 38 a 43 representam os valores médios referentes à tensão e deformação de ruptura, do ensaio de tração, comparando o seu comportamento ao longo do tempo e para a exposição aos diferentes combustíveis.

Figura 38 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da tensão de ruptura

Figura 39 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da tensão de ruptura

Figura 40 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da tensão de ruptura

Figura 41 – Geomembrana exposta a gasolina - variação média da deformação de ruptura

Figura 42 – Geomembrana exposta ao álcool - variação média da deformação de ruptura

Figura 43 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação média da deformação de ruptura

As equações das figuras 38 a 43 mostram que o óleo diesel é o combustível mais reativo, apresentando grandes mudanças após o período de 6 meses de exposição, para os parâmetros de resistência e deformação de ruptura.

4.3. Calorimetria Exploratória Diferencial

São apresentados nas Figuras 44, 45 e 46 as curvas do ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial para as amostras que ficaram expostas aos três combustíveis. A partir das curvas é possível observar temperaturas de fusão cristalina, que é o pico endotérmico próximo a 130°C, a temperatura de degradação, mostrado como uma elevação exotérmica geralmente maior

que 250°C e a cristalinidade da geomembrana, calculada a partir da área do pico de fusão cristalina, utilizando-se o valor de 285 J/g para 100 % de cristalinidade (ROLLIN, 1991).

Figura 44 – Calorimetria Exploratória Diferencial – geomembrana exposta à gasolina

Figura 45 – Calorimetria Exploratória Diferencial – geomembrana exposta ao álcool

Figura 46 – Calorimetria Exploratória Diferencial – geomembrana exposta ao óleo Diesel

A Tabela 33 sintetiza os resultados extraídos a partir das curvas de calorimetria exploratória diferencial.

Tabela 33 – Tabela de resultados do teste de calorimetria exploratória diferencial – Temperatura de Fusão, Temperatura de Degradação e Cristalinidade

Parâmetros	Virgem	Gasolina			Álcool			Óleo Diesel		
		2 meses	4 meses	6 meses	2 meses	4 meses	6 meses	2 meses	4 meses	6 meses
Temperatura de Fusão (°C)	129,0	129,8	130,3	130,9	130,7	131,5	130,2	129,2	128,8	127,9
Temperatura de Degradação (°C)	263,6	238,5	233,5	243,6	265,4	258,8	263,1	252,2	258,9	252,6
Cristalinidade (%)	49	51	41	47	52	50	54	50	48	49

Para melhor visualização dos resultados apresentados na Tabela 32, foram plotadas as curvas de temperatura de fusão, temperatura de

degradação e cristalinidade ao longo do tempo, mostradas nas Figuras 47 a 55, para a exposição da geomembrana nos três combustíveis.

Figura 47 – Geomembrana exposta a gasolina – variação da temperatura de fusão

Figura 48 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da temperatura de fusão

Figura 49 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da temperatura de fusão

Figura 50 – Geomembrana exposta a gasolina - variação da temperatura de degradação

Figura 51 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da temperatura de degradação

Figura 52 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da temperatura de degradação

Figura 53 – Geomembrana exposta a gasolina - variação da cristalinidade

Figura 54 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da cristalinidade

Figura 55 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da cristalinidade

As equações das figuras 47, 48 e 49 mostram que a temperatura de fusão não sofre grandes mudanças, para a geomembrana exposta aos três combustíveis no período estudado, indicando que as cadeias poliméricas continuam com as interações intermoleculares iniciais, também observadas pelos gráficos de variação de cristalinidade. Das figuras 50 a 52 as equações mostram que as ligações moleculares são mais afetadas para a geomembrana exposta a gasolina, com relação à degradação.

4.4. Permeabilidade ao Vapor d'água

Os resultados de permeabilidade ao vapor d'água, da geomembrana exposta aos três combustíveis, são apresentados na Tabela 34.

Tabela 34 – Resultados dos ensaios Permeabilidade ao Vapor

Permeabilidade Média (g/Pa.s.m)										
Corpos de Prova	Virgem	Gasolina			Alcool			Óleo Diesel		
		2 meses	4 meses	6 meses	2 meses	4 meses	6 meses	2 meses	4 meses	6 meses
1	1,07 x 10 ⁻¹²	1,84 x 10 ⁻¹²	3,51 x 10 ⁻¹²	1,50 x 10 ⁻¹¹	6,94 x 10 ⁻¹²	5,77 x 10 ⁻¹²	5,39 x 10 ⁻¹²	1,03 x 10 ⁻¹¹	1,38 x 10 ⁻¹¹	8,36 x 10 ⁻¹²
2	1,24 x 10 ⁻¹²	2,73 x 10 ⁻¹²	4,57 x 10 ⁻¹²	1,21 x 10 ⁻¹¹	8,24 x 10 ⁻¹²	6,96 x 10 ⁻¹²	5,49 x 10 ⁻¹²	1,23 x 10 ⁻¹¹	8,58 x 10 ⁻¹²	7,88 x 10 ⁻¹²
3	1,03 x 10 ⁻¹²	3,21 x 10 ⁻¹²	4,73 x 10 ⁻¹²	1,05 x 10 ⁻¹¹	6,45 x 10 ⁻¹²	6,03 x 10 ⁻¹²	5,25 x 10 ⁻¹²	1,25 x 10 ⁻¹¹	1,15 x 10 ⁻¹¹	7,68 x 10 ⁻¹²
Média	1,12 x 10 ⁻¹²	2,59 x 10 ⁻¹²	4,27 x 10 ⁻¹²	1,25 x 10 ⁻¹¹	7,21 x 10 ⁻¹²	6,25 x 10 ⁻¹²	5,38 x 10 ⁻¹²	1,17 x 10 ⁻¹¹	1,13 x 10 ⁻¹¹	7,97 x 10 ⁻¹²
Desvio Padrão	1,485 x 10 ⁻¹³	6,951 x 10 ⁻¹³	6,630 x 10 ⁻¹³	2,281 x 10 ⁻¹²	9,250 x 10 ⁻¹³	6,256 x 10 ⁻¹³	1,206 x 10 ⁻¹³	1,217 x 10 ⁻¹²	4,225 x 10 ⁻¹¹	3,495 x 10 ⁻¹²
Coef. de Variação	13,083	26,805	15,527	18,200	12,830	10,005	2,242	10,398	114,083	4,383

Para melhor visualizar os resultados apresentados na Tabela 34 foram plotadas curvas de permeabilidade média ao longo do tempo para a exposição da geomembrana exposta aos três combustíveis, mostrado nas Figura 56, 57 e 58.

Figura 56 – Geomembrana exposta à gasolina - variação da permeabilidade ao vapor d'água

Figura 57 – Geomembrana exposta ao álcool - variação da permeabilidade ao vapor d'água

Figura 58 – Geomembrana exposta ao óleo diesel - variação da permeabilidade ao vapor d'água

Das equações e das curvas de variação de permeabilidade ao vapor, observa-se que a geomembrana exposta à gasolina sofre aumento de permeabilidade ao longo do tempo, mas com valores ainda muito baixo, quando comparado à permeabilidade de solos não compactados.

4.5. Difusão dos contaminantes

Para os ensaios de difusão dos contaminantes foram feitos, preliminarmente, os testes de recuperação para os seguintes HPAs: Naftaleno, Acenaftileno, Acenafteno, Fluoreno, Fenantreno, Antraceno, Fluoranteno, Pireno, Benzo(a)antraceno, Criseno, Benzo(k)fluoranteno, Benzo(a)pireno, Dibenzo(a,h)antraceno, Benzo(g,h,i)pirileno, Indeno(1,2,3-cd)pireno e Benzo(b)fluoranteno. A Tabela 35 apresenta as porcentagens de recuperação, para cada um dos HPAs estudado.

Tabela 35 – Testes de Recuperação dos HPAs

Compostos	% da 1 ^a Recuperação	% da 2 ^a Recuperação	Desvio Padrão	Coefficiente de Variação
Naftaleno	98	106	5,657	5,546
Acenaftileno	96	104	5,657	5,657
Acenafteno	100	96	2,828	2,886
Fluoreno	101	105	2,828	2,746
Fenantreno	100	104	2,828	2,773
Antraceno	103	107	2,828	2,694
Fluoranteno	118	114	2,828	2,438
Pireno	115	105	7,071	6,428
Benzo(a)antraceno	125	133	5,657	4,385
Criseno	20	51	21,920	61,747
Benzo(k)fluoranteno	154	143	7,778	5,238
Benzo(a)pireno	125	97	19,799	17,837
Dibenzo(a,h)antraceno	25	109	59,397	88,652
Benzo(g,h,i)pirileno	35	44	6,364	16,111
Indeno(1,2,3-cd)pireno	113	91	15,556	15,251
Benzo(b)fluoranteno	82	81	0,707	0,868

Posteriormente, foram realizados os ensaios em amostras de solo contaminados com óleo diesel, onde foram identificados e quantificados alguns compostos da Tabela 35.

A Tabela 36 apresenta de forma sintetizada, os compostos e as concentrações encontradas, no solo contaminado com óleo diesel comercial. O óleo diesel foi adicionado na fase do permeâmetro, a uma concentração de 5000 g/L, (700 g de solo por 140 mL) para o teste de difusão dos compostos através da geomembrana.

Tabela 36 – Compostos e concentrações encontradas

Concentrações (mg/kg)				
Naftaleno	Fluoreno	Antraceno	Pireno	Criseno
12,275	1,138	4,824	0,624	0,139

Por fim, foram realizados os testes em seis coletas de amostras de água da parte isenta de contaminantes do permeâmetro, para as análises qualitativas e quantitativas, de cada composto da Tabela 35, em cada período de amostragem. Os cinco compostos foram identificados e quantificados como mostra na Tabela 37.

Tabela 37 – Compostos e concentrações encontradas em cada período de análise

Compostos	Concentrações (µg/L)					
	1 mês	2 meses	3 meses	4 meses	5 meses	6 meses
Naftaleno	61	62	90	102	173	164
Fluoreno	42	41	45	42	106	65
Antraceno	108	100	87	110	180	110
Pireno	22	38	18	20	22	19
Criseno	72	79	62	120	119	77

A Figura 59 ilustra as curvas de porcentagem em função do tempo, para os cinco compostos.

Figura 59 – Curvas da concentração de cada composto presente na água pela análise da difusão

A análise geral das curvas mostra que, exceto o Pireno, os compostos tendem a permear mais pela geomembrana em função do tempo, e que há uma boa eficiência de isolamento a esses compostos, tendo em vista a alta concentração na fase contaminada.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- a densidade das geomembranas não sofre variações.
- as resistências mecânicas apresentam maiores perdas nas suas propriedades em relação ao óleo diesel e gasolina, e aumento para o álcool.
- os testes de análise térmica mostram que as cadeias poliméricas mantiveram as ligações atômicas, baseado nas temperaturas de e degradação, e interações intermoleculares, baseado nas temperaturas de fusão e variações de cristalinidade.
- os testes de permeabilidade ao vapor d'água mostram que a geomembrana exposta à gasolina apresenta tendência de aumento da permeabilidade em função do tempo.
- os resultados dos testes de impermeabilização a um grupo de compostos policíclicos aromáticos, mostram que a geomembrana apresentou o pior desempenho para os compostos antraceno e naftaleno.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, D. R. **The science and engineering of materials**. 3.ed. Boston: PWS, 1994. 139 p.

BAIRD, C. **Química ambiental**. 2.ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. p. 380-381

BRAITHWAITE, A.; SMITH, F. J. **Chromatographic methods**. 5.ed. London: Blackie, 1999. p. 6-7

BROWN, M. E. **Introduction to thermal analysis techniques and applications**. London: New York, 1988. 45 p.

CADWALLADER, M. Chemical compatibility considerations for HDPE liners in waste containment. **Paper presented at the Am. Inst. Chem. Eng. National Meeting**, p. 24-27, 1986

CALLISTER JUNIOR, W. D. **Material science and engineering: an introduction**. 3.ed. New York: Wiley, c1994. p. 107-119

CHAO, K.; WANG, P.; WANG, Y.; Diffusion and solubility coefficients determined by permeation and immersion experiments for organic solvents in HDPE geomembrane. **Journal of Hazardous Materials**, v. 142, n. 1-2, p. 227-235, 2007.

CHEREMISIONOFF, N. P. **Polymer characterization laboratory techniques and analysis**. Westwood: New Jersey, 1996. 21 p.

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Ambientes costeiros contaminados por óleo**. São Paulo: CETESB, 2007 Disponível em:
<http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/artigos_manual.asp>.
Acesso em: 28 jul. 2007

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Relatórios de atendimento a acidentes ambientais em postos e sistemas retalhistas de combustíveis 1984 a 2004**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/artigos/artigos_relatorios.asp> Acesso em: 28 jul. 2007

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL (CETESB). **Guia para avaliação do Potencial de contaminação em imóveis**. CETESB, 2003 Disponível em : http://www.cetesb.sp.gov.br/Solo/areas_contaminadas/manual.asp> Acesso em: 28 jul. 2007

CROMPTON, T. R. **Determination of organic substances in water**. Chichester: John Wiley, 1985. v.1

DAVIS, R.; FREARSON, M. **Mass spectrometry**. Chichester: Wiley, 1987. 2 p.

ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering. New York: Wiley, 1986. v.6, p. 40

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). Test methods for **polynuclear aromatic hydrocarbons 8310**. Disponível em: <<http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/8310.pdf>> Acesso em: 28 jul. 2008

FAWELL, J. K; HUNT, S. Organic Polluants. **Environmental toxicology**. Chichester: Halstes Press, 1988. 241 p.

GROB, R. L.; BARRY, E. F. **Modern practice of gas chromatography**. 4.ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. 26 p.

HAINES, P. J. **Thermal methods of analysis**: principles, applications and problems. London: Blackie Academic and Professional, 1995. 286 p.

KOERNER, R. M. **Designing with geosynthetics**. 3.ed. Englewood Cliffs: Prentice Hall, 1994. 415 p.

LAGREGA, M. D.; BUCKINGHAM, P. L. ; EVANS, J. C. Environmental Resources Management. **Hazardous waste management**. 2.ed. Boston: McGraw-Hill, 2001. p. 812-818

LANÇAS, F. M. **Cromatografia em fase gasosa**. São Carlos: Acta, 1993. p. 80-81

LANÇAS, F. M. **Métodos cromatográficos de análise 4, extração em fase sólida**. São Carlos: RiMa, 2004. 10 p.

LAVOIE, Fernando Luiz. **Estudo do Fenômeno de Fissuramento sob Tensão (Stress Cracking) em geomembranas de Polietileno (PE) virgens e degradadas**. 2006 157f. Dissertação (Mestrado em Geotecnia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

LUTZ JUNIOR, J. T.; GROSSMAN, R. F. **Polymer modifiers and additives**. New York: Marcel Dekker, c 2001. p. 126-127

MANAHAN, S. E. **Environmental chemistry**. 7.ed. Chelsea: Lewis Publishers, c1999. p. 19

MANAHAN, S. E. **Fundamental of environmental chemistry**. 2.ed. Boca Raton: Lewis, c2001. p. 547

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991. p. 34-36

MCMMASTER, M. C. **GC/MS A practical user's guide / Marvin McMaster and Christopher McMaster**. New York: Wiley, 1998. p. 5-6

MCNAIR, H. M.; MILLER, J. M. **Basic gas chromatography: techniques in analytical chemistry**. New York: Chichester, 1997. 12 p.

NEMEROW, N. L.; AGARDY, F. J. **Strategies of industrival and hazardous waste management**. New York: Van Nostrand Reinhold, c1998. p. 80

NORTENE plásticos Ltda. **Manual de geossintéticos**. Polimanta de PEAD: Geomembrana de polietileno de alta densidade. Disponível em: <<http://www.nortene.com.br/conteudo/templates/nortene/downloads/manuais/cap1.pdf>> Acesso em: 28 jul. 2008

O'NEILL, P. **Environmental chemistry**. 2.ed. London: Chapman & Hall, 1993. p. 237-238

ORTEGO, J. D.; AMINABHAVI, T.M.; HARLAPUR, S.F.; BALUNDGI, R.H. A review of polymeric geosynthetics used in hazardous waste facilities. **Journal of Hazardous Materials**, v. 42, n. 2, p. 115-156, 1995

REEVE, R. N. **Introduction to environmental analysis**. New York: John Wiley, 2002. 3p.

ROLLIN, A.; RIGO, J. M. **Geomembranes identification and performance testing**. New York: Chapman and Hall, 1991. 219 p.

SCHAFFER, J. P. **The science and design of engineering material**. 2. ed. Boston: WCB McGraw Hill, c1999. p. 368-404

SKOOG, D. A.; OLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 4. ed. Philadelphia: Saunders College, c1998. 805 p.

STANDARD terminology for geosynthetics. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2001. v.04-03, D4439-01

STANDARD test methods for density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2000. v. 08-01, p.1. D792-08

STANDARD test methods for tensile properties. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2003. v. 08-01, p.1-4. D638-08

STANDARD test methods for transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2003. v. 08-02, D3418-03

STANDARD test methods for water vapor transmission of materials. In: ASTM. Annual Book of ASTM Standards. Philadelphia: ASTM, 2005. v. 04-06, p.2-5. E96-05

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry**: an introduction. 2.ed. New York: Oxford University Press, 1990. p. 114-115

VALENTIN, Leonardo A. **Boas práticas de laboratório: aplicação para avaliar o impacto ambiental causado pelo derrame de derivados de petróleo**. 2006. 105f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006

VAN VLACK, L. H. **Princípios de ciência dos materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2004. p. 50-51

WILLIAN, F. S. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Lisboa: McGraw Hill, c1998. p. 361-363

7. ANEXOS

Gráficos dos Ensaios de Tração

Figura 60 – Ensaio de tração da Amostra Intacta – Longitudinal

Figura 61 – Ensaio de tração da Amostra Intacta – Transversal

Figura 62 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 2 meses Longitudinal

Figura 63 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 2 meses Transversal

Figura 64 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 4 meses Longitudinal

Figura 65 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 4 meses Transversal

Figura 66 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 6 meses Longitudinal

Figura 67 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta à Gasolina – 6 meses Transversal

Figura 68 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Álcool – 2 meses Longitudinal

Figura 69 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Álcool – 2 meses Transversal

Figura 70 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Álcool – 4 meses Longitudinal

Figura 71 – Ensaio de tração da geomembrana exposta ao Álcool – 4 meses Transversal

Figura 72 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Álcool – 6 meses Longitudinal

Figura 73 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Álcool – 6 meses Transversal

Figura 74 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 2 meses Longitudinal

Figura 75 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 2 meses Transversal

Figura 76 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 4 meses Longitudinal

Figura 77 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 4 meses Transversal

Figura 78 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 6 meses Longitudinal

Figura 79 – Ensaio de tração da Geomembrana exposta ao Óleo Diesel – 6 meses Transversal

Gráficos dos Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial

Figura 80 – Ensaio de DSC Geomembrana Intacta **Figura 81 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta à Gasolina – 2 meses**

Figura 82 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta à Gasolina 4 meses

Figura 83 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta à Gasolina 6 meses

Figura 84 –Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Álcool 2 meses

Figura 85 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Álcool 4 meses

Figura 86 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Álcool 6 meses

Figura 87 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 2 meses

Figura 88 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 4 meses

Figura 89 – Ensaio de DSC Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 6 meses

Gráficos dos Ensaios de Permeabilidade ao Vapor d'água

Figura 90 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana intacta

Figura 91 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta à Gasolina 2 meses

Figura 92 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta à Gasolina 4 meses

Figura 93 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta à Gasolina 6 meses

Figura 94 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Álcool 2 meses

Figura 95 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Álcool 4 meses

Figura 96 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Álcool 6 meses

Figura 97 –Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 2 meses

Figura 98 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 4 meses

Figura 99 – Ensaio de Permeabilidade ao Vapor Geomembrana exposta ao Óleo Diesel 6 meses

Figura 100 – Teste de Recuperação 1

Figura 101 – Teste de Recuperação 2

Figura 102 – Amostra de Solo Contaminado

Figura 103 – Amostra 1 (Primeiro Mês)

Figura 104 – Amostra 2 (Segundo Mês)

Figura 105 – Amostra 3 (Terceiro Mês)

Figura 106 – Amostra 4 (Quarto Mês)

Figura 107 – Amostra 5 (Quinto Mês)

Figura 108 – Amostra 6 (Sexto Mês)