

Efeito da vinhaça na membrana impermeabilizante usada nos tanques de armazenamento

Effect of vinasse on impermeable geomembrane used in storage tanks

RESUMO

Esse trabalho avaliou o efeito da vinhaça (resíduo da cana-de-açúcar) em geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) tendo-se em vista que esta é lançada a temperaturas de 80-90°C sobre a geomembrana nos tanques de armazenamento. Objetivou-se avaliar a resistência da geomembrana em contato com esse resíduo num período total de avaliação de quatro (4) meses. Foram avaliadas as propriedades físicas, mecânicas e análise termogravimétrica (TGA) para avaliação da degradação das membranas poliméricas frente aos resíduos químicos utilizados. Os resultados obtidos mostram que, de forma geral, a vinhaça afetou significativamente as geomembranas em alguns aspectos, como por exemplo, a espessura do material que variou em 7,8% (aumento). Considerando-se os valores médios nas duas direções, observou-se para o escoamento uma expressiva perda de resistência à tração (34,13%) e deformação (23,48%) e um aumento no módulo de elasticidade (9,63%). Para a ruptura, o comportamento foi semelhante. Houve perda de 32% para a resistência à tração e 24,4% para a deformação. Houve pequena perda de resistência ao rasgo (4,72%) e ligeiro aumento na resistência ao puncionamento (7,9%) após a imersão das geomembranas. Os ensaios de TGA não conseguiram detectar evidências de degradação nas amostras de geomembranas após as exposições, mas identificaram problemas na qualidade do material fornecido.

PALAVRAS-CHAVE: Vinhaça, Geomembranas, Propriedades físicas e mecânicas.

ABSTRACT

This work evaluated the effect of vinasse (residue from sugar cane) in high density polyethylene (HDPE) geomembranes having in mind that it is deposited at temperatures of 80-90°C on the geomembrane in storage tanks. The objective was to evaluate the resistance of the geomembrane in contact with residue in a total period of 4 months. Physical and mechanical tests, and thermogravimetric analysis (TGA) were used to determine degradation of polymer membranes after chemical immersion. In general, the results obtained show that the vinasse affected the geomembranes significantly in some aspects, for instance, the thickness of the material presented a variation of 7.8%. The average values in both directions at yielding showed a significant loss of tensile strength (34.13%) and strain (23.48%) and an increase in the modulus of elasticity (9.63%). At the rupture the behavior presented the same trend: a loss of 32% for tensile strength and 24.4% for the deformation were observed. Tear strength presented small decrease (4.72%) and puncture resistance a increase of 7.9% after immersion of geomembranes. The TGA tests were not efficient to detect evidence of degradation in samples of geomembranes after exposures, but identified problems in the quality of the supplied material.

KEYWORDS: Vinasse, Geomembranes, Physical and mechanical properties.

Fernando Luiz Lavoie
Mestre em Engenharia Geotécnica, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC – USP)
São Carlos, SP, Brasil
fllavoie@yahoo.com.br

Benedito de Souza Bueno
Professor Titular - Escola de Engenharia de São Carlos (EESC – USP)
São Carlos, SP, Brasil
bsbueno@sc.usp.br

Paulo César Lodi
Professor Doutor - Faculdade de Engenharia de Bauru (UNESP)
Bauru, SP, Brasil
plodi@feb.unesp.br

INTRODUÇÃO

Devido ao Programa Nacional do Álcool (Proálcool) criado em 1975 e que atualmente mostra-se como grande ferramenta para a obtenção do álcool como combustível, as áreas de produção de cana-de-açúcar aumentaram significativamente na região Centro-Oeste do Brasil e também na região Noroeste do estado de São Paulo. Em face desse aumento da produção de álcool, aumenta-se também a produção de vinhaça, um subproduto oriundo da sua fabricação. Dos efluentes líquidos da indústria sucroalcooleira, a vinhaça é a que possui maior carga poluidora, apresentando DBO variando de 20.000 a 35.000 mg.L⁻¹. A depender das condições tecnológicas da destilaria, para cada litro de álcool produzido, a quantidade despejada de vinhaça por litro de álcool pode variar de 10 a 18 litros. A temperatura da vinhaça que sai dos aparelhos de destilação é de 85 a 90°C e seu lançamento têm sido estudado com ênfase nos efeitos no pH do solo, propriedades físico-químicas e na cultura da cana-de-açúcar. No entanto, não existe ainda uma avaliação do real potencial poluidor da vinhaça. No contexto ambiental sua aplicação vem sendo contestada pelos seus efeitos no solo e nas águas subterrâneas. Isso por conta da adoção da fertirrigação de plantações de cana-de-açúcar pela maioria das destilarias brasileiras em virtude dos elevados níveis de matéria orgânica e nutrientes, principalmente potássio que a vinhaça possui (CUNHA et al., 1981; ROSSETTO, 1987; LYRA et al., 2003).

Vinhaça

A vinhaça é o produto de calda na destilação do licor de fermentação do álcool de cana-de-açúcar. Também conhecido como restilo, vinhoto ou garapão. A norma P4.231 da CETESB define a vinhaça como um líquido derivado da

destilação do vinho, que é resultante da fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou melaço. A elevada concentração de sódio na vinhaça é indesejável já que pode causar condições nocivas ao solo e às plantas (GEMTOS et al., 1999).

De acordo com FREIRE e CORTEZ (2000), a vinhaça é efluente de destilarias com alto poder poluente e alto valor fertilizante. Seu poder poluente, cerca de cem vezes maior que o do esgoto doméstico, decorre da sua riqueza em matéria orgânica, baixo pH, elevada corrosividade e altos índices de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), além de elevada temperatura na saída dos destiladores. É considerada altamente nociva à fauna, flora, microfauna e microflora das águas doces, além de afugentar a fauna marinha que vem às costas brasileiras para procriação. ROSSETO (1987) esclarece que o constituinte principal da vinhaça é a matéria orgânica, basicamente sob a forma de ácidos orgânicos e, em menor quantidade, por cátions como o potássio (K), cálcio (Ca) e magnésio (Mg), sendo que sua riqueza nutricional está ligada à origem do mosto. Quando se parte de mosto de melaço, apresenta maiores concentrações em matéria orgânica, potássio, cálcio e magnésio, ao passo que esses elementos decaem consideravelmente quando se trata de mosto de caldo de cana, como é o caso de destilarias autônomas. A norma P4.231 (CETESB) regulamenta que a concentração máxima de potássio no solo não poderá exceder 5% da Capacidade de Troca Catiônica – CTC. Quando esse limite for atingido, a aplicação de vinhaça ficará restrita à reposição desse nutriente em função da extração média pela cultura, que é de 185 kg de K₂O por hectare por corte. A CETESB determinou que, a contar da primeira safra após a publicação da Norma Técnica P4.231 em dezembro de 2006, as agroindústrias do setor sucroalcooleiro no Estado de São Paulo, por meio de suas entidades representativas e com a participação

de entidades de pesquisas científicas, deverão promover estudos para a avaliação da qualidade das águas subterrâneas, do solo e avaliação dos parâmetros adotados na fórmula de dosagem da vinhaça.

Armazenamento e impermeabilização

A norma P4.231 (CETESB) prescreve os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça no solo. Dentre estes, está a profundidade do nível d'água do aquífero livre, no momento de aplicação de vinhaça que deve ser, no mínimo, de 1,50 m (um metro e cinquenta centímetros). A mesma norma refere-se aos tanques de armazenamento de vinhaça. Estes deverão ser impermeabilizados com geomembrana (GM) impermeabilizante ou outra técnica de igual ou superior efeito. A norma enfatiza também que os canais mestres ou primários de uso permanente para distribuição de vinhaça durante o período da safra deverão ser impermeabilizados com geomembrana impermeabilizante ou outra técnica de igual ou superior efeito.

As geomembranas são materiais poliméricos utilizadas potencialmente em obras geotécnicas e/ou ambientais. Sua principal função é atuar como barreira para líquidos e/ou vapores devido à sua baixa permeabilidade que é da ordem de 10⁻¹¹ cm/s (LODI, 2003; ROWE et al., 2009). No Brasil, as geomembranas mais utilizadas são as de polietileno de alta densidade (PEAD) e de poli cloreto de vinila (PVC) (LODI, 2003). Em sistemas de impermeabilização da base e cobertura de aterros sanitários, por exemplo, as geomembranas mais utilizadas são as de PEAD, devido principalmente à sua alta resistência química. Devido à sua utilização em obras ambientais e de contenção, as geomembranas

entram em contato direto com produtos químicos podendo alterar suas propriedades de resistência e de desempenho comprometendo sua estanqueidade e, portanto, do sistema como um todo. Em usinas de produção de álcool, as geomembranas são utilizadas em canais de armazenamento da vinhaça que é lançada a temperaturas de 80 a 90°C. Com a exposição química, pode ocorrer uma alteração na composição do material, cujas propriedades mecânicas podem também se alterar. Efeitos sinérgicos aumentam o nível de degradação do material se sujeito a altas temperaturas e quando sob tensões mecânicas durante tempo prolongado (KOERNER *et al.*, 1992). Quanto mais agentes agressivos atuarem simultaneamente, mais a geomembrana será atacada e, conseqüentemente, menor será sua resistência. Dessa forma, a primeira etapa em um projeto com geomembranas é a verificação de sua compatibilidade química. As principais normas específicas para avaliação da resistência química de geomembranas são a EPA 9090 (USEPA), ASTM D5747, ISO 12960 e EN 14414. LODI e BUENO (2003) sugerem que o método brasileiro L1.030 prescrito pela CETESB também pode ser utilizado para avaliar a compatibilidade de geomembranas em contato com resíduos. Porém, este método apresenta muitas deficiências e é semelhante ao método 9090 da EPA.

As análises da compatibilidade entre a GM e o resíduo são baseadas na comparação entre as propriedades intactas e após imersão dos materiais por determinados períodos. As principais análises envolvem as propriedades físicas, mecânicas e térmicas dos materiais poliméricos. Diversos autores têm relatado as variações que geralmente ocorrem nessas avaliações. As principais pesquisas foram realizadas por DUZIK AND TISINGER (1990); ARTIERES *et al.*

(1991); OZSU and ACAR (1992); OVERMANN *et al.* (1993); SURMANN *et al.* (1995); DUQUENNOI *et al.* (1995); LORD *et al.* (1995); GUMARGLIEVA *et al.* (1996); MAISONNEUVE *et al.* (1998). Pesquisas de campo e laboratório foram realizadas também por HSUAN *et al.* (1991); HSUAN and KOERNER (1998); SANGAM and ROWE (2002); ROWE *et al.* (2004); RIMAL *et al.* (2004); ROWE (2005) e STARK *et al.* (2005) para mostrar que as geomembranas degradam com o tempo e ilustrar os diferentes aspectos da compatibilidade química. As principais conclusões dessas pesquisas são de que as geomembranas não devem apenas resistir quimicamente aos resíduos e contaminantes, mas também devem manter-se química e mecanicamente estáveis (duráveis) ao longo de sua vida útil. Outros trabalhos como HSUAN and KOERNER (1998), SANGAM and ROWE (2002), RIMAL *et al.* (2004), GULEC *et al.* (2004), ROWE *et al.* (2009) e ROWE *et al.* (2010) apresentam discussões sobre a severidade do envelhecimento em função do tempo de exposição em função dos resíduos e da temperatura de incubação.

Dentro desse contexto, esse trabalho avaliou a compatibilidade química de geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) expostas à vinhaça tendo-se em vista que esta é lançada a 90°C sobre a geomembrana nos tanques de armazenamento. O objetivo é a avaliação da resistência da geomembrana em contato com esse resíduo. O período total de avaliação foi de quatro meses. Foram avaliadas as propriedades físicas, mecânicas, teor de negro de fumo e análise termogravimétrica (TGA) para avaliação da degradação das membranas poliméricas.

MATERIAL E MÉTODOS

Compatibilidade entre os resíduos e as geomembranas

A compatibilidade química foi realizada de acordo com os métodos de ensaio EPA 9090A e ASTM D5747. O método em si consiste em imergir amostras de geomembranas em uma solução química com temperatura de 50°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) com o intuito de avaliar os efeitos químicos decorrentes desta exposição. Foram utilizados tanques de exposição constituídos de aço inoxidável, com dimensões de 300 mm de comprimento x 300 mm de largura x 350 mm de altura. Os tanques possuíam tampa para vedação e fios metálicos para suspensão das amostras, de modo que as mesmas ficassem devidamente distanciadas entre si e não tocassem as paredes ou o fundo do tanque, permitindo a livre circulação da solução (Figura 1a). O equipamento utilizado para aquecer os tanques de exposição (que contém as amostras de geomembranas e as soluções químicas) é composto por uma caixa metálica aberta, equipada com duas resistências, um termostato para controle da temperatura e dispositivo mecânico para manter o nível de água constante (Figura 1b). O equipamento tem capacidade para quatro tanques de exposição.

A vinhaça foi obtida em usina de cana-de-açúcar da região de Araraquara (SP). O período de exposição e de avaliação das amostras foi de 2880 horas (120 dias), de acordo com prescrições da EPA 9090A. As verificações foram feitas apenas para 120 dias uma vez que se desejava buscar apenas o resultado final da análise tendo em vista que geomembranas ensaiadas anteriormente (LODI, 2003) apresentaram tendência de comportamento no sentido de diminuição da resistência e da deformação. Evidentemente, que o ideal seria a realização de testes em tempos intermediários (EPA 9090), para se verificar as possíveis tendências de variação nas propriedades acompanhadas. Após o período de exposição, as amostras foram devidamente enxaguadas

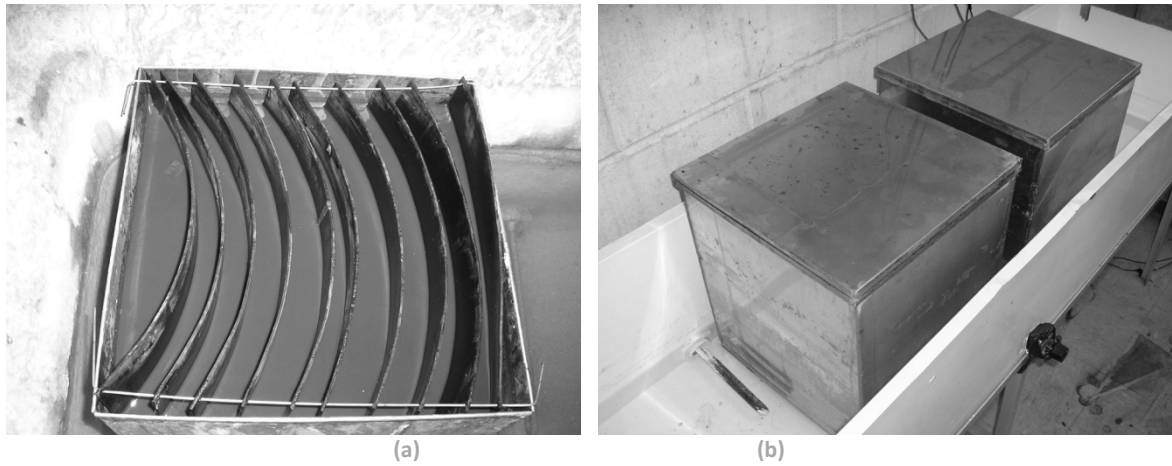


Figura 1 - (a) Tanque de exposição com amostras devidamente distanciadas; e (b) Equipamento utilizado para aquecer o resíduo, contendo dois tanques de exposição.

com água e secas com toalhas de papel absorvente para remover qualquer líquido visível na superfície das amostras.

A composição química da vinhaça está apresentada na Tabela 1.

Material e ensaios realizados

Foram utilizadas geomembranas de polietileno de alta densidade (PEAD) de 2,0 mm de espessura fabricadas e comercializadas por empresas nacionais. A CETESB (método L1.030) recomenda que essas mantas poliméricas apresentem espessura mínima de 1,5 mm. Os ensaios foram realizados de acordo com as normas da ASTM, a saber: determinação da espessura (ASTM D5199), determinação da densidade (ASTM D792), propriedades de tração (ASTM D6693), resistência ao rasgo (ASTM D1004), resistência ao puncionamento (ASTM D4833), dispersão de negro de fumo (ASTM D5596) e ensaio de TGA (ASTM E1131). O equipamento utilizado para a realização dos ensaios mecânicos (Figura 2) possui características próprias de controle e execução, assim como de aquisição e armazenamento direto

Tabela 1 - Caracterização da vinhaça utilizada.

Parâmetros	Resultados	Unidade
Condutividade Elétrica	4,83	mS
Dureza Total	5.600,0	mg/L
Nitrogênio Amonio	6,03	mg/L
Nitrogênio Nitrato	3,52	mg/L
Nitrogênio Nitrto	1,20	mg/L
pH	5,10	
Sódio	17,0	mg/L
Sulfato	283,0	mg/L
D.B.O.	10142	mg/L
D.Q.O.	37119	mg/L
Potássio	621	mg/L
Nitrogênio de Kjeldahl	418	mg/L
Fosfato	52,3	mg/L
Resíduo Não Filtrável Total	25000	mg/L
Cálcio	295,0	mg/L
Magnésio	188,00	mg/L

dos resultados obtidos via interface gráfica com um microcomputador acoplado ao sistema.

Análise Termogravimétrica (ensaio de TGA)



Figura 2 - Vista do equipamento utilizado para a realização dos ensaios mecânicos

O equipamento utilizado neste ensaio possui um analisador termogravimétrico que permite a medida contínua da massa do corpo de prova de uma amostra com exatidão de 0,1 µg. Foram utilizados corpos de prova com massas de 10 a 15 mg aquecidos a razão de 20°C/min. A primeira etapa do ensaio consiste em utilizar gás inerte (nitrogênio) aquecendo o corpo de prova até a temperatura de 560°C. Esta temperatura é mantida por 10 minutos até que não ocorra perda de massa. Nesta etapa do ensaio determina-se a perda de massa correspondente ao polietileno. A segunda etapa do ensaio consiste em injetar gás reativo (ar) aquecendo o corpo de prova até a temperatura de 800°C para oxidar o negro de fumo. Nesta etapa determina-se a quantidade de cinzas existente na amostra.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio Físicos e Mecânicos

As Tabelas 2 a 5 apresentam os resultados dos ensaios de densidade, de tração, de espessura, de rasgo e de punção realizados com as geomembranas intactas e imersas na vinhaça. Esses resultados podem ser visualizados na Figura 3 que apresenta as variações das propriedades considerando as duas direções para os parâmetros de resistência e deformabilidade conforme sugerem HSUAN & KOERNER (1998), KOERNER (1998), LODI (2003) e ROWE *et al.* (2009), ou seja, preferencialmente gráficos comparativos ilustrando os valores retidos das propriedades avaliadas. A Figura 4 que apresenta os resultados dos ensaios de rasgo e de punção.

Analisando-se os resultados das Tabelas 4 e 5 nota-se que a amostra imersa na vinhaça apresentou aumento de 7,80% na espessura. Esse aumento geralmente está relacionado à absorção de componentes do resíduo pela geomembrana como exposto em Koerner et al. (1992) e Lodi (2003). Em relação à densidade, nota-se que a amostra apresentou variações irrelevantes (diminuição de 0,46%).

Analisando a Figura 3, observa-se uma excessiva diminuição na resistência à tração no escoamento (41,02% na direção longitudinal e 27,24% na direção transversal), uma expressiva diminuição na deformação específica (29,75% na direção longitudinal e 17,20% na direção transversal) e um aumento no módulo de elasticidade (14,23% na direção longitudinal e 5,03% na direção transversal). Esse comportamento está associado à perda de resistência que ocorre nas geomembranas quando em contato com resíduos químicos. No caso específico, a geomembrana perde resistência e apresenta diminuição em sua deformabilidade considerando-se o escoamento. O material tornou-se mais rígido podendo apresentar início de fissuramento e, portanto, da sua função impermeabilizante. Deve-se levar em conta que a variação dos parâmetros de resistência e deformabilidade não afetam o desempenho global da geomembrana. Não existe norma

Tabela 2 - Resultados dos ensaios de tração e de densidade realizados na amostra virgem

CP	Tração no Escoamento						Tração na Ruptura						Densidade (g/cm ³)
	Direção Longitudinal			Direção Transversal			Direção Longitudinal			Direção Transversal			
	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ε (%)	E (MPa)	
1	17,69	17,67	332,4	18,88	17,38	348,2	26,07	752,3	680,7	28,83	766,1	686,2	0,9499
2	18,61	19,40	318,3	18,89	17,38	334,0	31,13	872,6	596,2	34,21	917,6	628,3	0,9511
3	18,52	19,40	329,8	18,14	17,88	333,5	26,86	795,5	751,9	29,01	792,5	707,6	0,9486
4	18,21	20,84	297,4	17,64	18,17	314,0	29,65	846,2	614,4	28,40	787,7	719,4	0,9468
5	18,49	17,67	352,6	19,13	18,46	339,4	23,50	703,8	667,7	29,28	794,9	766,1	0,9495
Média	18,31	18,99	326,1	18,54	17,85	333,8	27,44	794,1	662,2	29,95	811,8	701,5	0,9492
C.V. (%)	2,04	7,09	6,21	3,36	2,69	3,77	10,97	8,63	9,26	8,04	7,42	7,17	0,17

σ = resistência à tração; ε = deformação; E = módulo de elasticidade; CV = coeficiente de variação.

Tabela 3 - Resultados dos ensaios de espessura, rasgo e punção realizados na amostra virgem

Ensaio	Espessura	Rasgo		Punção
		Dir. Longitudinal	Dir. Transversal	
Unidade	mm	N	N	N
Valor Médio	2,032	307,0	311,3	711,2
C.V. (%)	4,54	5,88	5,43	4,82

Tabela 4 - Resultados dos ensaios de tração e de densidade realizados na amostra imersa na vinhaça

CP	Tração no Escoamento						Tração na Ruptura						Densidade (g/cm ³)
	Direção Longitudinal			Direção Transversal			Direção Longitudinal			Direção Transversal			
	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)	
1	11,08	14,42	359,7	10,68	13,05	432,0	21,18	644,6	499,5	16,69	492,8	558,1	0,9446
2	10,74	12,19	428,2	11,06	13,92	388,5	15,27	479,8	524,2	24,57	756,6	539,9	0,9444
3	10,59	13,41	329,8	18,71	17,38	231,3	19,95	639,3	430,0	19,39	630,3	428,1	0,9448
4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9446
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,9455
Média	10,80	13,34	372,5	13,49	14,78	350,6	18,8	587,9	484,6	20,2	626,6	508,7	0,9448
C.V. (%)	2,29	8,39	13,55	33,58	15,49	30,12	16,59	15,93	10,08	19,81	21,06	13,84	0,047

Tabela 5 - Resultados dos ensaios de espessura, rasgo e punção realizados na amostra imersa na vinhaça

Ensaio	Espessura	Rasgo		Punção
		Dir. Longitudinal	Dir. Transversal	
Unidade	mm	N	N	N
Valor Médio	2,191	292,5	313,4	767,1
C.V. (%)	1,56	0,71	2,53	5,28

Tabela 6 - Parâmetros obtidos a partir dos resultados dos ensaios de TGA

Parâmetro	Unidade	Intacta	Vinhaça
Polietileno	%	97,95	97,85
Negro de fumo+ cinzas	%	2,05	2,15
Negro de fumo	%	1,78	2,00
Cinzas	%	0,27	0,15
Temperatura com 5% de perda de massa	°C	426,42	427,47
Temperatura com 50% de perda de massa	°C	476,79	473,18

específica para a quantificação dessas variações. A literatura cita algumas variações baseadas na experiência dos autores conforme KOERNER (1998).

O comportamento em tração na ruptura demonstrou redução na resistência à tração (31,49% na

direção longitudinal e 32,50% na direção transversal), na deformação específica (25,97% na direção longitudinal e 22,82% na direção transversal), e no módulo de elasticidade (26,82% na direção longitudinal e 27,48% na direção transversal).

Comparando-se os valores das tabelas 3 e 5, verifica-se que houve diminuição na força necessária para iniciar o rasgo da geomembrana na direção longitudinal (4,72%) e, ligeiro aumento (0,67%) na direção transversal. Os resultados do ensaio

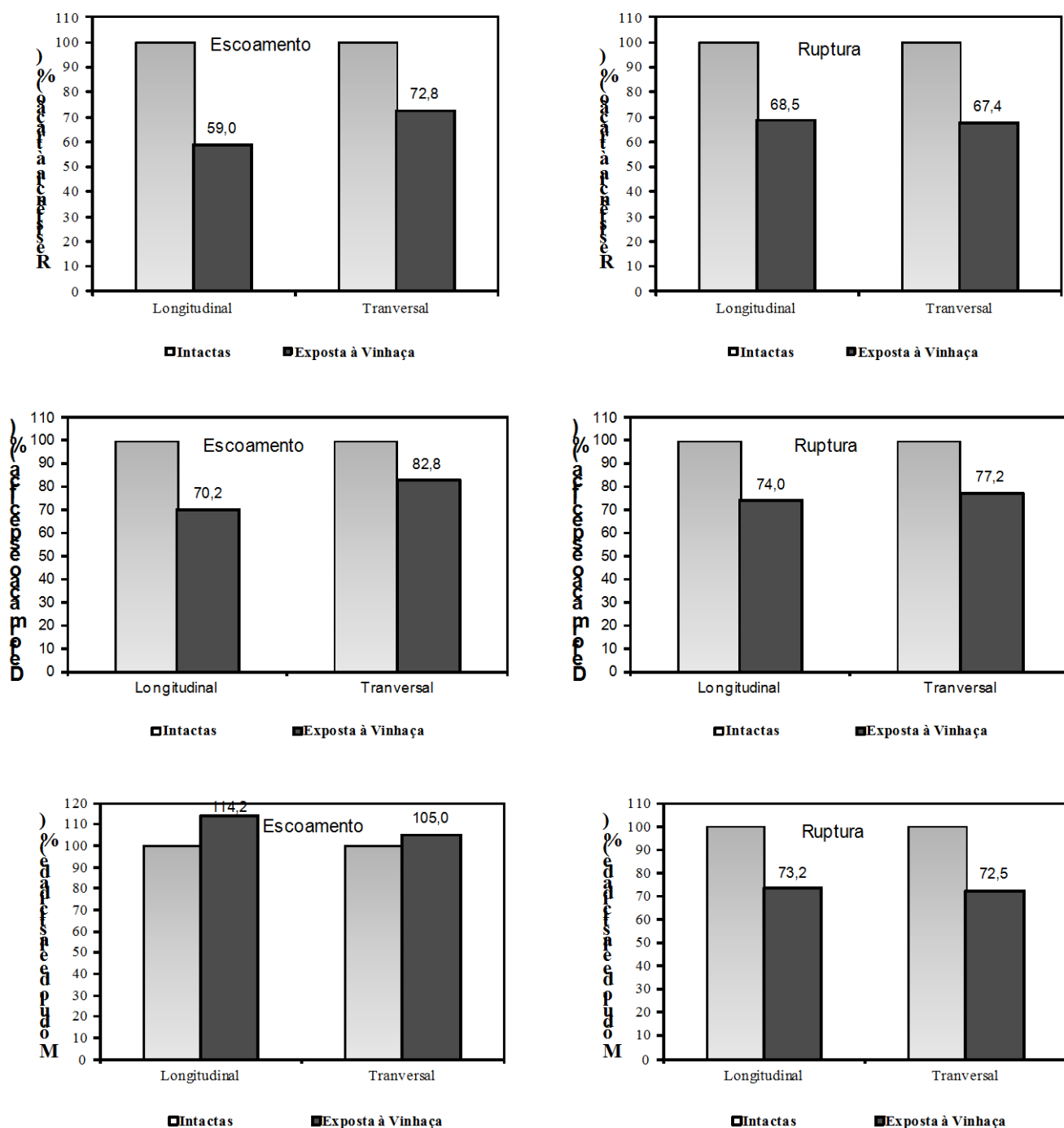


Figura 3 – Variação das propriedades mecânicas (escoamento e ruptura)

de punção apresentaram aumento de 7,86% na resistência ao puncionamento. A Figura 4 apresenta as variações ocorridas nos ensaios de rasgo e de puncionamento.

Ensaio de TGA (Análise Termogravimétrica)

Os parâmetros obtidos a partir dos resultados destes ensaios podem ser vistos na Tabela 6. Foram obtidas as porcentagens de cada componente da geomembrana, assim como as temperaturas de decomposição do polietileno com 5% e 50% de perda de massa.

Observou-se uma quantidade de negro de fumo adicionada ao PEAD para a amostra virgem (1,78%) inferior ao que prescreve a GM 13 (GRI) donde as geomembranas devem apresentar de 2 a 3% de negro de fumo. Para a amostra exposta à vinhaça, as temperaturas de decomposição do polietileno

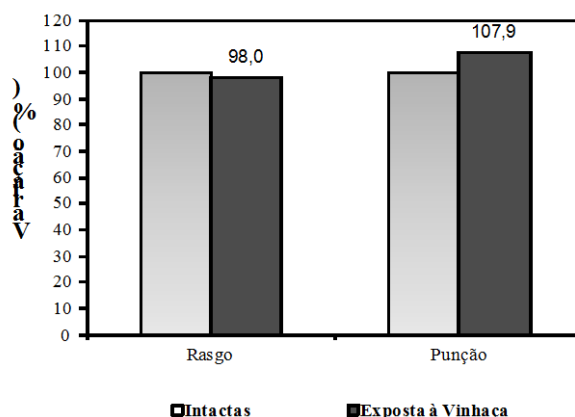


Figura 4 – Variação da resistência ao rasgo (valor médio) e ao puncionamento.

Tabela 7 – Limites sugeridos nas propriedades das geomembranas (KOERNER, 1998 – modificado)

Polímeros termofixos e termoplásticos (PVC, por ex.)		
Propriedade	Resistente	Não Resistente
Taxa de permeação (g/m ² /hr)	< 0.9	> 0.9
Variação no peso (%)	< 10	> 10
Variação no volume (%)	< 10	> 10
Variação na resistência à tração (%)	< 20	> 20
Variação da deformação na ruptura (%)	< 30	> 30
Variação no módulo de elasticidade a 100 ou 200% (%)	< 30	> 30
Variação na dureza (pontos)	< 10	> 10
Polímeros semicristalinos (HDPE, por ex.)		
Propriedade	Resistente	Não Resistente
Taxa de permeação (g/m ² /hr)	< 0.9	≥ 0.9
Variação no peso (%)	< 2.0	≥ 2.0
Variação no volume (%)	< 1.0	≥ 1.0
Variação na resistência à tração no escoamento (%)	< 20	≥ 20
Variação na deformação no escoamento (%)	< 30	≥ 30
Variação no módulo de elasticidade (%)	< 30	≥ 30
Variação na resistência ao rasgo (pontos)	< 20	≥ 20
Variação na resistência ao puncionamento (pontos)	< 30	≥ 30

apresentaram pequenas variações (aumento de 0,25% para a temperatura com 5% de perda de massa e diminuição de 0,76% para a temperatura com 50% de perda de massa) quando comparadas à amostra virgem.

De forma geral, percebe-se que a vinhaça afetou significativamente as geomembranas em alguns aspectos chegando a alterar a espessura do material em cerca de 7,8%. Verifica-se também uma diminuição média

na resistência e deformabilidade (escoamento) de 34% e 23,5%, respectivamente. Houve um aumento médio na rigidez de 7,8% e uma pequena diminuição na resistência média ao rasgo (2,7%). Deve-se levar em conta que as geomembranas ficaram expostas por 120 dias nesses resíduos à temperatura de 50°C e o efeito esperado era de que realmente os materiais apresentassem alterações em suas propriedades. O importante dessa análise é avaliar se existe uma

tendência de comportamento das propriedades das geomembranas em contato com os resíduos. De certa forma, percebe-se que o material apresenta perda de resistência e deformabilidade com a exposição, mas que não chega a comprometer o desempenho do material tendo em vista que a literatura corrente (KOERNER, 1998) refere-se a essas variações dentro de limites aceitáveis (Tabela 7).

Outro fator importante é que as análises térmicas mostraram que

a composição da geomembrana não está de acordo com os padrões exigidos (LODI, 2003). Esse fato pode alterar as propriedades de resistência do material ainda mais sob o efeito pronunciado de temperatura como acontece com a vinhaça ao ser lançada sobre a geomembrana. Com o comprometimento da função impermeabilizante, o resíduo irá contaminar o solo e o lençol freático.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- Não houve variação significativa para a densidade (diminuição de 0,48%) e espessura (aumento de 7,8%) das geomembranas após a exposição;
- Considerando-se os valores médios nas duas direções, observou-se para o escoamento uma expressiva perda de resistência à tração (34,13%) e deformação (23,48%) e um aumento no módulo de elasticidade (9,63%). O material tornou-se mais rígido. Para a ruptura, o comportamento foi semelhante. Houve perda de 32% para a resistência à tração e 24,4% para a deformação. Houve pequena perda de resistência ao rasgo (4,72%) e ligeiro aumento na resistência ao puncionamento (7,9%) após a imersão das geomembranas;
- Os ensaios de TGA não conseguiram detectar evidências de degradação nas amostras de geomembranas após as exposições, mas identificaram problemas na

qualidade do material fornecido;

- No geral, as variações ocorridas nas amostras demonstram que o ensaio acelerado foi útil para promover a degradação das membranas poliméricas imersas na vinhaça e, portanto, servir de parâmetro para análises futuras bem como avaliar a tendência de comportamento dos materiais expostos;
- Em se tratando do processo impermeabilizante, a geomembrana demonstrou resistência adequada cumprindo sua função. No entanto, deve-se atentar para o fato de que o material deve ser analisado e ensaiado corretamente para que não ocorra a degradação deste e, portanto, a contaminação do solo e lençol freático.

REFERÊNCIAS

- ARTIERES, O., GOUSSE, F. & PRIGENT, E. **Laboratory - Aging of Geomembranes in Municipal Landfill leachates**. Proceedings Sardinia 91, Italy, pp.587-603, 1991.
- ASTM D1004. Test Method for Initial Tear Resistance of Plastic Film and Sheeting, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2009.
- ASTM D4833. Test Method for Index Puncture Resistance of Geotextiles, Geomembranes and Related Products, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2007.
- ASTM D5199. Measuring Nominal Thickness of Geotextiles and Geomembranes, American Society for Testing and Materials, West

Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2006.

ASTM D5596. Standard Test Method for Microscopic Evaluation of the Dispersion of Carbon Black in Polyolefin Geosynthetics, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2003.

ASTM D5747. Standard Practice for Tests to Evaluate the Chemical Resistance of Geomembranes to Liquids, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2008.

ASTM D6693. Standard Test Method for Determining Tensile Properties of Nonreinforced Polyethylene and Nonreinforced Flexible Polypropylene Geomembranes, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2010.

ASTM D792. Specific Gravity and Density of Plastics by Displacement, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2008.

ASTM E1131. Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 2008.

BS EN 14414. Geosynthetics. Screening test method for determining chemical resistance for landfill applications, British Standards, 2004.

CETESB, P4.231. **Vinhaça – Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola**, 12 p., 2006.

CUNHA, R. C. A.; COSTA, A. C. S.; MASET FILHO, B.; CASARINI, D. C. P. **Effects of irrigation with vinasse and dynamics of its constituents in the soil: I – physical and chemical aspects**. Water Science Technology, v.19, n.8, p.155-165, 1981.

- DUDZIK, B. E.; TISINGER, L. G. **Geosynthetic Testing for Waste Containment Applications**, ASTM STP 1081, Robert M. Koerner, editor, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1990.
- DUQUENNOI, C., BERNAHRD, C., GAUMET, S. **Laboratory Aging of Geomembranes in Landfill Leachates**. Proceedings Sardina 95, Fifth International Landfill Symposium, Italy, 1995, pp. 397-404, 1995.
- EPA METHOD 9090. **Compatibility Tests for Wastes and Membrane liners in EPA SW-846**, Test Methods for Evaluating Solid Waste, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., 1990.
- FREIRE, W. J.; CORTEZ, L. A. B. **Vinhaça de cana-de-açúcar**. Guaíba: Agropecuária, 203p., 2000.
- GEMTOS, T. A.; CHOULIARAS, N.; MARAKIS, S. **Vinasse rate, time of application and compaction effect on soil properties and durum wheat crop**. Journal of Agriculture and Engineering Research, v.73, n.3, p.283-296, 1999.
- GRI TEST METHOD GM13. Test Properties, Testing Frequency and Recommended Warranty for High Density Polyethylene (HDPE) Smooth and Textured Geomembranes, 2000.
- GULEC, S.B., EDIL, T.B., & BENSON, C.H. **Effect of acidic mine drainage on the polymer properties of an HDPE geomembrane**. Geosynthetics International, 2(11): 60-72, 2004.
- GUMARGALIEVA, K.Z., IVANOV, V.B., ZAIKOV, G.E., MOISEEV, JU.V. & POKHOLOK, T.V. **Problems of ageing and stabilization of poly(vinyl chloride)**. Polymer Degradation and Stability. 52. 73-79, 1996.
- HSUAN, Y.G., LORD Jr., A.E., KOERNER, R.M. **Effects of outdoor exposure on high density polyethylene geomembrana**. Geosynthetics 91 Conference Proceedings, Atlanta, USA. IFIA, St Paul, MN, USA, pp.287-302, 1991.
- HSUAN, Y.G., KOERNER, R.M. **Antioxidant depletion lifetime in high density polyethylene geomembranes**. Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering ASCE, 532-541, 1998.
- ISO/TR 12960. **Geotextiles and geotextile-related products -- Screening test method for determining the resistance to liquids**, International Organization for Standardization, 1998.
- KOERNER, R. M.; HALSE, Y. H.; ARTHUR, E. L. **Long Term Durability and Aging of Geomembranes, Waste Containment Systems: Construction, Regulation, and Performance**, Edited by Rudolph Bonaparte, 1992.
- KOERNER, R.M. **Designing with Geosynthetics**, 3rd Ed. Prentice Hall Publ. Co., Englewood Cliffs - págs 426 - 469, 1998.
- LODI, P. C.; BUENO, B. S. **Analysis of aging and degradation of HDPE and PVC geomembranes**. Proceedings of the Seventh International Conference on Geosynthetics, pp. 523-526. Nice - France, 2002.
- LODI, P. C. **Aspectos de degradação de geomembranas poliméricas de polietileno de alta densidade e de poli cloreto de vinila**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP), Brasil, (2003).
- LYRA, M. R. C. C.; ROLIM, M. M.; SILVA, J. A. A. **Topossequência de solos fertirrigados com vinhaça: contribuição para a qualidade das águas do lençol freático**. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental, v.7, n.3, p.525-532, 2003.
- MAISONNEUVE, C.; PIERSON, P.; DUQUENNOI, C.; MORIN, A. **Assessing the long term behavior of geomembranes in multi-factor environments**. Proceedings of the 6th International Conference on Geosynthetics, Vol.1, pp.355-358. Atlanta, USA, 1998.
- MÉTODO L1.030. **Membranas impermeáveis e resíduos - avaliação da compatibilidade**, Companhia de Tecnologia e Saneamento ambiental (CETESB), 1990.
- OVERMANN, L.K., COWLAND, J.W., MATTRAVERS, N.K., SHUNG, W.K., LEE, B.S., and WAN, C.H. **Chemical Resistance Testing of Liner Materials for Hong Kong Landfills**. Proceedings Sardina 93, Fourth International Landfill Symposium, pp. 333- 347, 1993.
- OZSU, E. & ACAR, Y.B. **Liquid Conduction Tests for Geomembranes**. Geotextiles and Geomembranes, vol. 11, pp. 291 a 318, Elsevier Science Publishers Ltd, 1992.
- RIMAL, S.; ROWE, R. K.; HANSEN, S. **Durability of geomembrane exposed to jet fuel A-1**. In: Proceedings of 57th Canadian Geotechnical Conference, Quebec City, October, BiTech Publishing Ltd, Richmond, British Columbia, pp. 13-19. Canada, 2004.
- ROSSETTO, A. J. **Utilização agrônômica dos subprodutos e resíduos da indústria açucareira e alcooleira**. In: Paranhos, S.B. (ed.). Cana-de-açúcar: cultivo e utilização. Campinas: Fundação Cargill, v.2, p.435-504, 1987.
- ROWE, R. K; QUIGLEY, R. M.; BRACHMAN, R. W. I; Booker, J. R. **Barrier Systems for Waste Disposal Facilities**, 2nd ed. Spon Press, 587pp, 2004.
- ROWE, R.K. **Long-term performance of contaminant barrier systems**. Geotechnique 55 (9), 631-678, 2005.

ROWE R. K.; RIMAL S.; SANGAM H.
Ageing of HDPE geomembrane exposed to air, water and leachate at different temperatures.
Geotextiles and Geomembranes (27) 137-151, 2009.

ROWE, R. K.; RIMAL, S.; ARNEPALLI, D. N.; BATHURST, R. J. **Durability of fluorinated high density polyethylene geomembrane in the Arctic.** Geotextiles and Geomembranes (28), 100–107, 2010.

SANGAM, H. P.; ROWE, R. K. **Effects of exposure conditions on the depletion of antioxidants from high density polyethylene (HDPE) geomembranes.** Canadian Geotechnical Journal (39), 1221-1230, 2002.

STARK, T.D., CHOI, H., & DIEBEL, P.W. **Plasticizer retention in PVC geomembranes.** Geo-Frontiers, Rathje, E.M. (Ed.), Geotechnical Special Publication, pp. 130-142, 2005.

SURMANN, R., PIERSON, P., COTTOUR, P. **Geomembrane Liner Performance and Long Term Durability.** In.: Fifth International Landfill Symposium. Proceedings of the Sardina 95, pp. 405-414. Italy, 1995.

Recebido em: nov/2012
Aprovado em: out/2013