

Inês Maria Afonso Valente

Monitorização dos Aditivos existentes em Materiais Geotêxteis ao longo de Diferentes Processos de Degradação

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEZEMBRO/2008



FC

Biblioteca
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto



D000120009

Inês Maria Afonso Valente

Monitorização dos Aditivos existentes em Materiais Geotêxteis ao longo de Diferentes Processos de Degradação

U. PORTO

FC FACULDADE DE CIÊNCIAS
UNIVERSIDADE DO PORTO

*Tese submetida à Faculdade de Ciências da Universidade do Porto para a obtenção do grau
de Mestre em Química*

*De acordo com o
versão e prazo da pelo Juri.
Mestrado em Ciências da Engenharia de H2O
30/Dezembro/2008*

UNIVERSIDADE DO PORTO
BIBLIOTECA
Sala _____
Coloc. <u>TMUP</u> - 217
N.º <u>10166</u>
Depart. Química

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
FACULDADE DE CIÊNCIAS DA UNIVERSIDADE DO PORTO
DEZEMBRO/2008

*A ciência compõe-se de erros, que
por sua vez são passos para a verdade.*

Júlio Verne

Agradecimentos

Os meus agradecimentos vão para todas as pessoas que, directa ou indirectamente, contribuíram para o meu percurso académico, em particular àqueles que durante estes últimos anos me possibilitaram a realização deste trabalho.

Em especial quero agradecer ao meu orientador, o Professor Doutor Paulo Almeida pela total disponibilidade que sempre teve comigo, por todo o apoio e pela valiosa ajuda prestada ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Aquiles Araújo Barros, ao Professor Doutor José António Rodrigues e ao Professor Doutor Luís Ferreira Guido pela oportunidade de fazer parte deste grupo de investigação e por toda a atenção que sempre tiveram comigo.

Ao Mestre José Ricardo Carneiro, pela grande ajuda, incentivo, confiança e enorme paciência.

A todos os meus colegas de laboratório, em especial à Manuela Moreira, ao Paulo Magalhães, ao João Paulo Pacheco, ao Luís Gonçalves, Daniel Carvalho e à Andreia Curto pelo bom ambiente de trabalho criado e pela ajuda que sempre me deram ao longo dos dois últimos anos.

À minha família, em particular, aos meus pais e irmão, pela compreensão e paciência que sempre tiveram comigo ao longo destes anos de percurso académico.

A todos os meus amigos, especialmente à Manuela Moreira e à Luísa Santos pela ajuda, paciência, boa disposição e, sobretudo, amizade.

A todos, os meus sinceros agradecimentos

Inês Maria Afonso Valente

Resumo

No fabrico dos geossintéticos recorre-se usualmente à incorporação de aditivos com o objectivo de aumentar a durabilidade desses materiais. Com a exposição dos geossintéticos a determinadas condições de degradação, os aditivos acabam por ser consumidos e os materiais tornam-se mais vulneráveis. Assim, a determinação do teor de aditivos é fundamental para a avaliação da sua importância na durabilidade dos materiais.

Este trabalho consistiu no estudo de um aditivo muito utilizado nos geossintéticos – o Chimassorb 944 (C944). Foram desenvolvidas três novas metodologias por HPLC-UV (cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica), recorrendo a fases estacionárias diferentes (exclusão molecular, C₁₈ e NH₂). O aditivo foi quantificado nos materiais de PP (polipropileno) através de um método que utiliza diferentes massas de geotêxtil com teor de C944 conhecido.

Foram também analisadas amostras de geotêxtil intactas (que não sofreram degradação) e amostras expostas a diversas condições de degradação. Apenas com a coluna cromatográfica NH₂ foi possível obter resultados em que há uma diminuição do teor de C944 com o aumento da degradação do PP.

Realizaram-se alguns ensaios preliminares de carácter qualitativo por MS (espectrometria de massa). Os resultados das amostras degradadas obtidos por MS foram comparados com os resultados obtidos pelo método cromatográfico, tendo-se concluído que eles são concordantes.

Finalmente, foram feitas análises por FTIR (espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier) de geotêxteis sujeitos à fotodegradação, para avaliar o grau de degradação. Os resultados obtidos por esta técnica e o teor de C944 obtido pelo método de HPLC-UV, confirmaram que à medida que a quantidade de aditivo diminui a degradação do PP aumenta.

Abstract

In the manufacture of geosynthetics there are usually incorporated additives with the aim of increasing the durability of these materials. With the exposure of geosynthetics to certain conditions of degradation, additives are consumed and the materials become more vulnerable. Thus, determining the content of additives is essential for assessing their importance in durability.

This work consisted in the study of an additive widely used in geosynthetics - the Chimassorb 944 (C944). Three new methodologies were developed by HPLC-UV (High Performance Liquid Chromatography with UV detection), using different stationary phases (molecular exclusion, C₁₈ and NH₂). The additive was measured in PP (polypropylene) material by a method that uses different weight of geotextile with known contents of C944.

Intact geotextile samples (which did not suffer degradation) and samples exposed to different degradation conditions were also analyzed. Only with the NH₂-column was able to get results where there is a decrease in the level of C944 with increasing degradation of the PP.

There were made some qualitative preliminary tests by MS (Mass Spectrometry). The results of degraded samples obtained by MS were compared with those of the chromatographic method, concluding that they are consistent.

Finally, photodegraded geotextiles were analyzed by FTIR (Infrared Spectroscopy with Fourier Transform) to evaluate their degree of degradation. A comparison of the degree of degradation assessed using this technique, with the content of C944 obtained by HPLC-UV method, showed that as the amount of additive reduces the degradation of the PP increases.

Résumé

Dans la fabrication des géosynthétiques il sont généralement incorporés d'additifs dans le but d'augmenter la durabilité de ces matériaux. Avec l'exposition des géosynthétiques à certaines conditions de dégradation, les additifs sont consommés et les matériaux deviennent plus vulnérables. Ainsi, la détermination du contenu d'additifs est indispensable pour évaluer leur importance dans la durabilité.

Ce travail a consisté à l'étude d'un additif largement utilisé dans les géosynthétiques - le Chimassorb 944 (C944). Trois nouvelles méthodes ont été développées par HPLC-UV (chromatographie liquide à haute performance avec détection par spectrophotométrie), en utilisant différentes phases stationnaires (exclusion moléculaire, C₁₈ et NH₂). L'additif a été déterminé au PP (polypropylène) par une méthode utilisant différents poids de géotextile avec des contenus connus de C944.

Nous avons également analysé des échantillons de géotextile intact (ce qui n'a pas subi de dégradation) et des échantillons exposés à différentes conditions de détérioration. Seulement avec la colonne NH₂ a été possible d'obtenir des résultats où il y a une diminution du niveau de C944 avec l'augmentation de la dégradation de la PP.

Il y a eu quelques essais préliminaires de caractère qualitatif par MS (spectrométrie de masse). Les résultats des échantillons dégradés obtenus par MS ont été comparés avec ceux de la méthode chromatographique, révélant que celles-ci sont compatibles.

Enfin, ont été analysés géotextiles soumis à la photodégradation par FTIR (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier). La comparaison du degré de dégradation évaluée à l'aide de cette technique avec le contenu de C944 obtenu par HPLC-UV a montré que comme la quantité d'additif réduit, la dégradation de la PP augmente.

Índice

Agradecimentos	5
Resumo	7
Abstract	8
Résumé.....	9
Índice	10
Índice de figuras.....	13
Índice de tabelas.....	16
Abreviaturas e símbolos.....	18

I. Parte teórica

1. Geossintéticos	21
1.1 Principais funções dos geossintéticos	22
1.2 Geotêxteis	23
2. Degradação dos geossintéticos	24
2.1 A perda de aditivos no processo de degradação dos geossintéticos	24
2.2 Exposição a substâncias químicas	25
2.3 Hidrólise.....	26
2.4 Degradação microbiológica	26
2.5 Degradação térmica e fotodegradação	27
2.5.1 Oxidação das poliolefinas.....	27
3. Aditivos	30
3.1 Tipos de aditivos	30
3.1.1 Estabilizadores de luz e radiação UV	31
3.1.2 Antioxidantes.....	32
3.2 HALS	33

3.2.1 Diminuição do teor de HALS na degradação de materiais poliméricos.....	34
3.3 Chimassorb 944	35
4. Métodos de extracção do Chimassorb 944	37
5. Métodos de determinação do Chimassorb 944.....	39

II. Parte experimental

6. Equipamentos e reagentes utilizados	44
6.1 Equipamento	44
6.2 Reagentes	45
7. Materiais estudados e ensaios realizados.....	46
7.1 Ensaio de degradação dos materiais.....	46
7.1.1 Imersão em soluções ácidas e básicas.....	46
7.1.2 Termo-oxidação	47
7.1.3 Combinação de imersão em soluções de cátions metálicos e termo-oxidação	47
7.1.4 Radiação UV	48
7.1.5 Exposição ao ar livre.....	49
8. Determinação do Chimassorb 944 por HPLC-UV	50
8.1 Separação cromatográfica em coluna de exclusão molecular.....	51
8.1.1 Identificação do C944 nos geotêxteis	51
8.1.2 Quantificação do C944 nos geotêxteis.....	53
8.1.3 Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação.....	56
8.2 Separação cromatográfica em coluna C ₁₈	56
8.2.1 Identificação do C944 nos geotêxteis	58
8.2.2 Quantificação do C944 nos geotêxteis.....	59
8.2.3 Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação.....	61
8.3 Separação cromatográfica em coluna amina (NH ₂).....	62
8.3.1 Identificação do C944 nos geotêxteis	63

8.3.2	Quantificação do C944 nos geotêxteis.....	64
8.3.3	Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação.....	66
8.3.3.1	Imersão em líquidos.....	66
8.3.3.2	Termo-oxidação.....	67
8.3.3.3	Combinação de imersão em soluções de cátions metálicos e termo-oxidação.....	67
8.3.3.4	Radiação UV.....	68
8.3.3.5	Exposição ao ar livre.....	69
9.	Análise por espectroscopia de massa	71
9.1	Identificação do C944 nos geotêxteis	72
9.2	Análise de amostras de geotêxtil degradadas.....	73
10.	Análise por FTIR de amostras fotodegradadas	75
11.	Conclusões e propostas de trabalho futuro	81
	Anexos	84
	Referências bibliográficas.....	89

Índice de figuras

Figura 1.1 Geotêxteis.....	21
Figura 1.2 Geomembranas.....	21
Figura 1.3 Geogrelhas.....	21
Figura 1.4 Georredes.....	21
Figura 1.5 Geocompósitos.....	21
Figura 1.6 Geotubos.....	21
Figura 1.7 Separação.....	22
Figura 1.8 Filtração.....	22
Figura 1.9 Reforço.....	22
Figura 1.10 Drenagem.....	22
Figura 1.11 Controlo da erosão (exemplo de protecção).....	22
Figura 1.12 Esquema ilustrativo dos tipos de geotêxtil.....	23
Figura 2.1 Fenómenos de extracção de aditivos (Adaptado de: Kay <i>et al.</i> , 2004).....	25
Figura 2.2 Degradação química dos polímeros: (a) cisão, (b) <i>cross-linking</i> , (c) substituição e (d) eliminação.....	25
Figura 2.3 Ciclo de auto-oxidação das poliolefinas (<i>Fonte: www.cibasc.com</i>).....	28
Figura 2.4 Estágios da oxidação do PE (a) não estabilizado e (b) estabilizado (Adaptado de: Koerner <i>et al.</i> , 2007).....	29
Figura 3.1 Fórmula de estrutura da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina.....	33
Figura 3.2 Mecanismo simplificado para a actuação das HALS (ciclo de Denisov).....	34
Figura 3.3 Fórmula de estrutura do Chimassorb 944 (C944).....	35
Figura 7.1 Banho termostático utilizado para a imersão dos materiais.....	47
Figura 7.2 Estufa.....	47
Figura 7.3 Autoclave.....	47
Figura 7.4 QUV: vista exterior (A), vista interior – lâmpadas (B) e vista interior com os materiais colocados (C).....	48
Figura 7.5 Geotêxteis expostos ao ar livre.....	49
Figura 8.1 Cromatograma obtido para uma solução padrão de C944 (102 mg/L; $t_R = 6,3$ min) com a coluna de exclusão molecular.....	51
Figura 8.2 Cromatogramas obtidos para as amostras B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna de exclusão molecular.....	52

Figura 8.3 Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna de exclusão molecular	53
Figura 8.4 Curva obtida para o método da adição de padrão para uma amostra de geotêxtil B04, com a coluna de exclusão molecular.....	54
Figura 8.5 Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna de exclusão molecular	54
Figura 8.6 Resultados obtidos, com a coluna de exclusão molecular, para a %C944 em amostras de geotêxtil B02 expostos à radiação UV.....	56
Figura 8.7 Cromatogramas obtidos para o solvente (THF) (—) e uma solução padrão de C944 em THF (210 mg/L) (—).....	57
Figura 8.8 Cromatogramas obtidos para as soluções padrão de C944 (4,74 – 142 mg/L) com a coluna C ₁₈	58
Figura 8.9 Cromatogramas obtidos para as amostras B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna C ₁₈	59
Figura 8.10 Cromatogramas obtidos para uma amostra de geotêxtil B04 (—) e uma amostra de geotêxtil B04 dopada (48,3 mg/L) (—) com a coluna C ₁₈	59
Figura 8.11 Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna C ₁₈	60
Figura 8.12 Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna C ₁₈	60
Figura 8.13 Cromatogramas obtidos para uma amostra de geotêxtil B04 exposto à radiação UV (69,12 MJ/m ²) (—) e com uma adição de padrão (—) com a coluna C ₁₈	62
Figura 8.14 Cromatograma obtido para uma solução padrão de C944 (101 mg/L; t _R = 5,3 min) com a coluna NH ₂	63
Figura 8.15 Cromatogramas obtidos para as amostras de geotêxtil B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna NH ₂	63
Figura 8.16 Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna NH ₂	64
Figura 8.17 Cromatogramas obtidos para as soluções padrão de C944 (10,1 – 101 mg/L) com a coluna NH ₂	65
Figura 8.18 Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna NH ₂	65
Figura 8.19 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos à termo-oxidação	67
Figura 8.20 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis imersos nas soluções de ferro e zinco expostos à termo-oxidação em estufa	68
Figura 8.21 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos à radiação UV.....	68

Figura 8.22 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos ao ar livre.....	69
Figura 8.23 Evolução do consumo de C944 nas amostras de geotêxtil B04 expostas ao ar livre	70
Figura 9.1 Espectro de massa obtido para uma solução padrão de C944 (19,9 mg/L).....	72
Figura 9.2 Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 (m(gtx)=0,2978 g).72	
Figura 9.3 Representação esquemática das fragmentações do C944.....	73
Figura 10.1 Amostras de geotêxtil B00 expostas a radiação UV de energia 35 MJ/m ²	75
Figura 10.2 Amostras de geotêxtil B04 expostas a radiação UV de energia 104 MJ/m ²	75
Figura 10.3 Espectros de infravermelho de amostras de geotêxtil B02.....	76
Figura 10.4 Evolução da absorvância (a 1720 cm ⁻¹) com a radiação UV incidente e com o teor de C944 nas fibras de geotêxtil.....	77
Figura 10.5 Comparação do grau de degradação dos geotêxteis B04 com os valores obtidos para a %C944.....	78
Figura 10.6 Imagens de SEM (x1000) de amostras de geotêxtil B02 antes (A) e depois da exposição à radiação UV de energia 35 MJ/m ² (B), 69 MJ/m ² (C) e 104 MJ/m ² (D)	79

Índice de tabelas

Tabela 3.1 Tipo, estrutura, função e exemplos de antioxidantes.....	33
Tabela 3.2 Massa molecular, densidade e solubilidade do Chimassorb 944.....	36
Tabela 6.1 Características das pré-colunas e colunas utilizadas em HPLC-UV	44
Tabela 6.2 Reagentes utilizados e respectivas características	45
Tabela 7.1 Teor de C944 nos geotêxteis estudados e designações adotadas.....	46
Tabela 7.2 Condições de imersão em soluções ácidas e básicas das amostras de geotêxtil.....	47
Tabela 7.3 Condições de imersão em soluções de cationes metálicos e termo-oxidação das amostras de geotêxtil	48
Tabela 7.4 Condições de temperatura e radiação UV utilizadas no QUV.....	48
Tabela 8.1 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna de exclusão molecular	51
Tabela 8.2 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna de exclusão molecular	53
Tabela 8.3 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna de exclusão molecular.....	55
Tabela 8.4 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 analisadas utilizando a coluna de exclusão molecular.....	55
Tabela 8.5 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna C ₁₈	57
Tabela 8.6 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna C ₁₈	60
Tabela 8.7 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna C ₁₈	60
Tabela 8.8 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 analisadas utilizando a coluna C ₁₈	61
Tabela 8.9 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna NH ₂	62
Tabela 8.10 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna NH ₂	64
Tabela 8.11 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna NH ₂	65
Tabela 8.12 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 utilizando a coluna NH ₂ .	66
Tabela 9.1 Condições da espectroscopia de massa.....	71
Tabela 9.2 Comparação dos resultados das análises por HPLC-UV e MS*	74

Abreviaturas e símbolos

ASE	Extracção acelerada com solvente (<i>Accelerated Solvent Extraction</i>)
B00	Geotêxtil com 0% de C944
B02	Geotêxtil com 0,2% de C944
B04	Geotêxtil com 0,4% de C944
C944	Chimassorb 944
DEA	Dietanolamina
ELSD	Detector evaporativo de dispersão de luz (<i>Evaporative Light Scattering Detector</i>)
ESI	Ionização por electrospray (<i>Electrospray ionization</i>)
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (<i>Infrared spectroscopy with Fourier transform</i>)
GTX	Geotêxtil
HALS	Amina estericamente bloqueada estabilizadora de luz (<i>Hindered Amine Light Stabilizer</i>)
HPLC-UV	Cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica (<i>High Performance Liquid Chromatography with UV detection</i>)
LD	Limite de detecção
LDPE	Polietileno de baixa densidade (<i>Low Density Polyethylene</i>)
LQ	Limite de quantificação
MAE	Extracção assistida por micro-ondas (<i>Microwave Assisted Extraction</i>)
MALDI	Ionização por desorção da matriz assistida por laser (<i>Matrix-assisted laser desorption/ionization</i>)
MS	Espectrometria de massa (<i>Mass Spectrometry</i>)
ND	Não detectado
PE	Polietileno
PET	Poliéster
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de vinilo (<i>Polyvinyl Chloride</i>)
Py-GC	Pirólise acoplada à cromatografia gasosa (<i>Pyrolysis gas chromatography</i>)
QUV	Simulador de condições climatéricas
SEM	Microscopia electrónica de varrimento (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SFE	Extracção por fluido supercrítico (<i>Supercritical Fluid Extraction</i>)
THF	Tetraidrofurano
TOF-SIMS	Espectrometria de massa de tempo-de-voo de iões secundários (<i>Time-of-flight secondary ion mass spectrometry</i>)
t_r	Tempo de retenção
UV	Ultravioleta
UVAs	Absorvedores de radiação UV (<i>UV Absorbers</i>)

I. Parte teórica

1. Geossintéticos

De acordo com a IGS¹, os geossintéticos são produtos planares fabricados a partir de material polimérico (sintético ou natural) utilizados em contacto com rochas, solos ou outro material geotécnico em aplicações de engenharia civil.

O mercado dos geossintéticos tem vindo a crescer rapidamente devido, em grande parte, ao aumento do número de aplicações que utilizam estes materiais. Para além de versáteis, os geossintéticos são muitas vezes a solução mais económica para a resolução de problemas nas áreas da engenharia civil, geotécnica, ambiental e hídrica.

Os geossintéticos podem ser divididos em dois grandes grupos: os geotêxteis e as geomembranas.



Figura 1.1 Geotêxteis



Figura 1.2 Geomembranas

Existem ainda outros tipos de materiais dos quais se destacam as geogrelhas, as georredes, os geocompósitos e os geotubos.

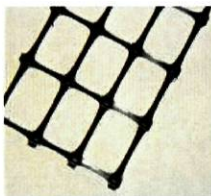


Figura 1.3 Geogrelhas

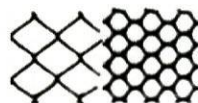


Figura 1.4 Georredes



Figura 1.5 Geocompósitos



Figura 1.6 Geotubos

Os materiais estudados neste trabalho foram os geotêxteis, pelo que serão descritos com mais pormenor no ponto seguinte.

¹ IGS: International Geosynthetics Society

1.1 Principais funções dos geossintéticos

Genericamente, os geossintéticos podem ter as seguintes funções¹:

- **Separação:** o material geossintético separa materiais adjacentes, evitando a mistura e o contacto directo entre materiais de natureza química ou física (granulometria, densidade...) incompatíveis.
- **Filtração:** o geossintético tem a função de reter o solo ou outras partículas, permitindo a passagem livre de um fluido em movimento.
- **Reforço:** utilizam-se as propriedades mecânicas de um geossintético para melhorar o comportamento mecânico de uma estrutura geotécnica.
- **Drenagem:** o geossintético tem a função de recolha e condução de um determinado fluido.
- **Protecção:** o geossintético previne danos noutros componentes de obras geotécnicas.

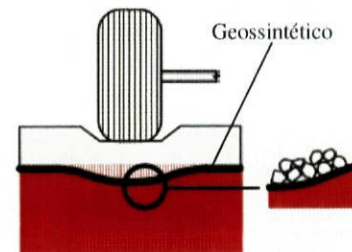


Figura 1.7 Separação



Figura 1.8 Filtração

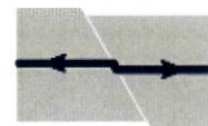


Figura 1.9 Reforço

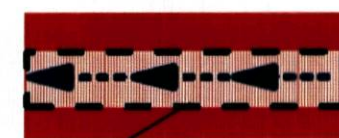


Figura 1.10 Drenagem



Figura 1.11 Controlo da erosão (exemplo de protecção)

¹ Fonte: geosyntheticssociety.org

1.2 Geotêxteis

Os geotêxteis são materiais têxteis poliméricos que apresentam uma grande variedade de propriedades, sendo muito utilizados na engenharia civil. A maioria dos geotêxteis é fabricada a partir de poliolefinas (polipropileno (PP), polietileno (PE)) e poliéster (PET). No que respeita à estrutura dos geotêxteis, existem dois grandes tipos de materiais:

- Tecidos: resultam do entrelaçamento de fios ou fibras segundo direcções preferenciais.

- Não tecidos: resultam da distribuição aleatória de fibras e posterior compactação das mesmas por processos mecânicos (geotêxteis agulhados), térmicos (geotêxteis termoligados) ou químicos (geotêxteis resinados).

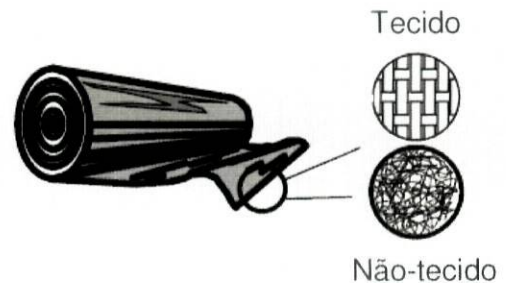


Figura 1.12 Esquema ilustrativo dos tipos de geotêxtil

2. Degradação dos geossintéticos

Durante o seu tempo de vida, os geossintéticos estão expostos a diversos factores de degradação que podem influenciar negativamente as suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e hidráulicas.

A degradação dos geossintéticos resulta de alterações moleculares do polímero provocadas por vários mecanismos de degradação que podem actuar isoladamente ou em combinação sinérgica. Os principais factores a considerar na exposição de longa duração são a exposição a substâncias químicas, hidrólise, degradação microbiológica, temperatura e radiação UV (Kay *et al.*, 2004). Nos pontos seguintes serão apresentados esses factores, assim como se discutirá brevemente a perda de aditivos como factor iniciador e precursor da degradação dos materiais geossintéticos.

2.1 A perda de aditivos no processo de degradação dos geossintéticos

Como será discutido mais à frente (Capítulo 3), a utilização de aditivos nos geossintéticos é de grande importância na durabilidade destes materiais. No entanto, durante o tempo de vida do polímero pode ocorrer a perda e/ou consumo dos aditivos.

A Figura 2.1 apresenta os principais fenómenos de perda de aditivos dos polímeros. Os aditivos que se localizam mais à superfície do material podem ser removidos por acção de uma substância química ou por evaporação (no caso de aditivos voláteis). A extracção dos aditivos que se encontram na zona central do material ocorre, em primeiro lugar, por difusão até à superfície.

A difusão e a remoção dos aditivos é acompanhada e promovida pela degradação da matriz polimérica e geralmente, ocorre em maior extensão em produtos com elevada superfície de contacto (fibras, filmes, etc.) (Scoconi *et al.*, 2000).

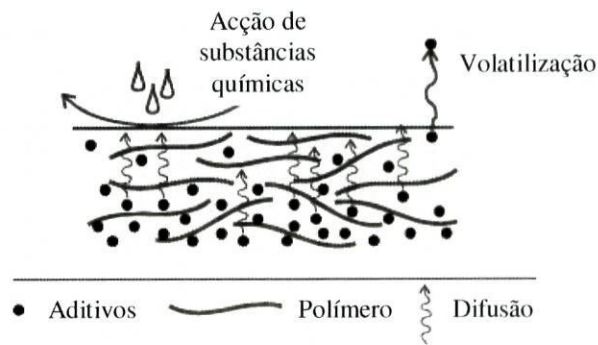


Figura 2.1 Fenómenos de extração de aditivos

(Adaptado de: Kay *et al.*, 2004)

No ponto 3.2.1 serão discutidos em maior detalhe os processos de perda e/ou consumo de um determinado grupo de aditivos estabilizadores de luz, as HALS.

2.2 Exposição a substâncias químicas

Quando em contacto com os geossintéticos, as substâncias químicas podem reagir com as cadeias poliméricas alterando a sua estrutura molecular. Dessa reacção podem resultar três tipos de alteração na estrutura do polímero (Figura 2.2):

- cisão da cadeia polimérica;
- formação de ligações moleculares entre cadeias poliméricas (*cross-linking*);
- substituição ou eliminação de grupos substituintes da cadeia polimérica.

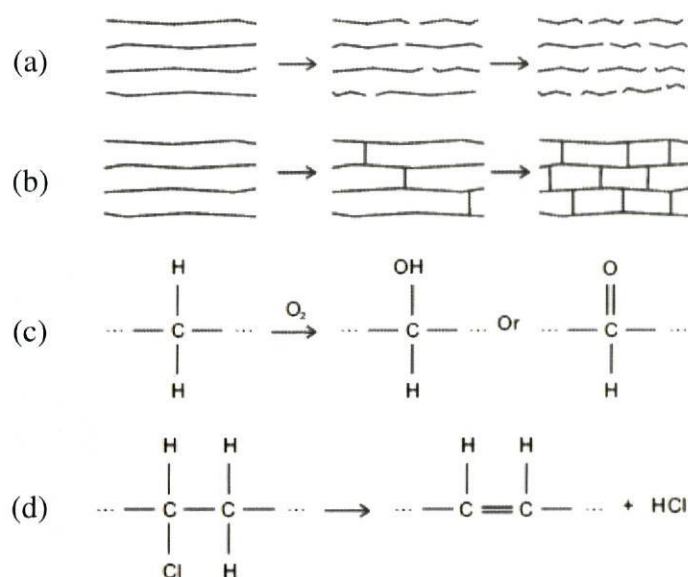


Figura 2.2 Degradação química dos polímeros: (a) cisão,

(b) *cross-linking*, (c) substituição e (d) eliminação

O grau de degradação dos materiais expostos a substâncias químicas depende da natureza e concentração do agente químico, da duração da exposição, da temperatura, e da estrutura química e morfologia do polímero. Contudo, a cinética das reacções químicas é essencialmente controlada pela temperatura. Geralmente, um aumento de 10 °C duplica a velocidade de reacção e favorece a difusão das substâncias químicas para o material (Kay *et al.*, 2004).

2.3 Hidrólise

A hidrólise envolve reacções entre moléculas de água absorvidas no material e alguns tipos de ligações moleculares do polímero. Os geotêxteis podem sofrer hidrólise sendo mais significativa em materiais constituídos por PET e PVC (policloreto de vinilo) e em soluções com elevada alcalinidade. As poliamidas podem ser afectadas por líquidos com valores de pH muito baixos (Perkins, 2007).

2.4 Degradação microbiológica

A degradação de geossintéticos causada por microrganismos, como bactérias e fungos, envolve a assimilação (metabolização) de pequenos segmentos de cadeia polimérica, geralmente através de hidrólise ou oxidação enzimática. Este tipo de degradação pode também ocorrer devido à formação de substâncias químicas produzidas pelo metabolismo dos microrganismos. Os principais factores que influenciam a actividade microbiológica são a temperatura, humidade e a luz.

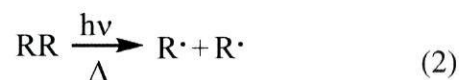
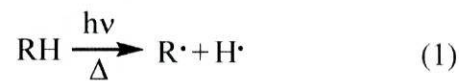
Os polímeros constituídos por moléculas com anéis aromáticos ou halogéneos não são geralmente afectados pelos microrganismos, enquanto que os polímeros com grupos éster são mais sensíveis. No caso das poliolefinas (PP, PE, etc.), o aumento da degradação microbiológica está relacionada com a diminuição da massa molecular do polímero, visto que os microrganismos atacam os grupos terminais da cadeia polimérica (Kay *et al.*, 2004). No entanto, em trabalhos realizados com geotêxteis constituídos por polímeros sintéticos (em testes de laboratório e em testes em condições reais) não houve indicação da ocorrência de ataques microbiológicos. Apenas os materiais constituídos por fibras vegetais ou fibra de vidro são afectados (Rollin, 2004).

2.5 Degradação térmica e fotodegradação

A degradação térmica e a fotodegradação são processos semelhantes no que diz respeito aos efeitos produzidos nos polímeros. Destes tipos de degradação podem resultar a cisão da cadeia, a eliminação de moléculas ou a formação de radicais livres que podem reagir e propagar a degradação. Na presença de oxigénio, pode ocorrer a oxidação do polímero. Devido à importância da oxidação na durabilidade das poliolefinas, esta será discutida com mais pormenor no ponto seguinte.

2.5.1 Oxidação das poliolefinas

A oxidação das poliolefinas é desencadeada essencialmente pela acção da temperatura (termo-oxidação) e da luz/radiação UV (foto-oxidação). A reacção pode ser catalisada pela presença de iões de metais de transição. Os iões com contribuição mais significativa são o Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} (Rollin, 2004). A acção destes factores sobre o polímero resulta na formação de radicais livres por remoção de hidrogénio (reacção 1) ou por quebra de ligações da cadeia polimérica formando radicais terminais (reacção 2).



Os radicais formados podem reagir entre si (por exemplo, no *crosslinking*) ou com outras moléculas absorvidas na matriz polimérica (por exemplo, o oxigénio).

A reacção desses radicais com o oxigénio molecular dá início a uma sequência de reacções, num processo conhecido por ciclo de auto-oxidação (Figura 2.3).

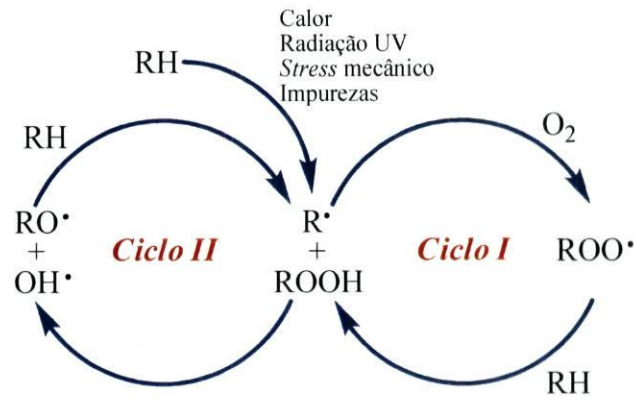
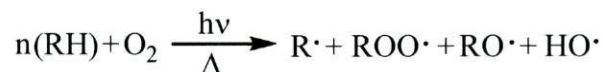


Figura 2.3 Ciclo de auto-oxidação das poliolefinas

(Fonte: www.cibasc.com)

O processo de degradação é iniciado pelo calor, radiação UV, *stress* mecânico ou impurezas. Os radicais livres ($R\bullet$) formados reagem rapidamente com o oxigénio formando radicais peróxido ($ROO\bullet$). Estes radicais peróxido reagem com as cadeias poliméricas (RH) formando hidroperóxidos (ROOH) e mais radicais livres ($R\bullet$) (ver ciclo I). Os hidroperóxidos formados são instáveis e podem ser fragmentados dando origem a mais radicais livres ($RO\bullet$ e $\bullet OH$) que iniciam as reacções e propagam o ciclo oxidativo (ver ciclo II).

De uma forma simples, o ciclo representado na Figura 2.3 pode ser descrito pela seguinte equação química:



Geralmente, a oxidação começa com um período de indução no qual não ocorrem variações significativas nas propriedades físicas do material. De seguida, existe um período de aceleração em que as cadeias poliméricas reagem rapidamente com o oxigénio. As propriedades mecânicas permanecem estáveis até que a degradação atinja o período de aceleração (Figura 2.4 a). A incorporação de antioxidantes e estabilizadores permite aumentar a duração do período de indução (Figura 2.4 b).

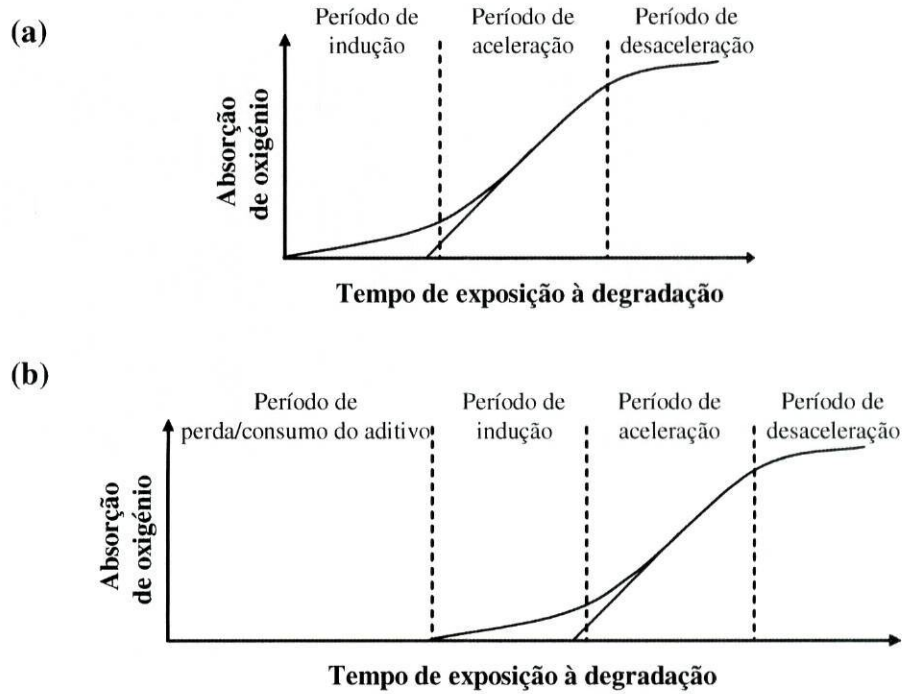


Figura 2.4 Estágios da oxidação do PE (a) não estabilizado e (b) estabilizado
(Adaptado de: Koerner *et al.*, 2007)

Commereuc e seus colaboradores (1998) demonstraram que em amostras de PP a oxidação se inicia logo após o início da exposição à radiação, enquanto que em PP estabilizado o processo só começa depois do período de perda/consumo do aditivo.

3. Aditivos

A estabilização de polímeros pode ser dividida em dois tipos: preventiva e por aditivação. O primeiro caso baseia-se na optimização da síntese do polímero permitindo melhorar a sua durabilidade. No entanto, o método de estabilização mais frequente é por aditivação, ou seja, a incorporação de aditivos nos materiais de forma a se conseguir um dado efeito técnico no produto final.

O uso bem sucedido de materiais plásticos em várias aplicações (indústria automóvel, electrónica, embalagens, entre outros) pode ser atribuído em parte à incorporação de aditivos nesses materiais. Os aditivos nos plásticos fornecem meios para contornar problemas de processamento, desempenho físico e estabilidade. Além da sua utilização em plásticos, os aditivos também assumem um papel importante em revestimentos, lacas e pinturas, tintas de impressão, películas e papéis fotográficos.

Existem inúmeros aditivos actualmente no mercado. A maioria dos aditivos comerciais são compostos simples, mas alguns são oligoméricos ou misturas. A concentração destas substâncias nos materiais depende da função pretendida (Bart, 2005). A eficiência de um aditivo no polímero depende de vários factores, entre os quais a solubilidade e a concentração na matriz polimérica.

3.1 Tipos de aditivos

Os aditivos são normalmente classificados de acordo com a sua função. Hoje em dia, muitos aditivos são multifuncionais e combinam diferentes funções num mesmo composto (Bart, 2005).

Os principais tipos de aditivos são:

- Estabilizadores: aumentam a durabilidade do material. Deste grupo fazem parte os estabilizadores térmicos, de radiação UV ou de luz.
- Antioxidantes: retardam ou reduzem as reacções de oxidação.
- Plastificantes: melhoram a processabilidade e flexibilidade dos materiais.

- Lubrificantes: reduzem a viscosidade do polímero durante o seu processamento reduzindo a aderência do material ao equipamento.
- Agentes anti-estáticos: reduzem a resistência eléctrica do material.
- Retardadores de chama: aumentam o tempo que o material leva a iniciar a combustão ou tornam a progressão da chama mais lenta.
- Pigmentos e corantes: utilizados para alterar a cor ou aparência do material.
- Agentes de expansão ou espumantes: geram gases durante o processamento, provocando a expansão do material e reduzindo a sua densidade.
- Nucleantes: para iniciar um processo de cristalização ou de formação de fases cristalinas na massa polimérica.
- Modificadores de impacto: são geralmente borrachas introduzidas na massa polimérica para servir como absorvedores de impacto, aumentando assim a resistência ao impacto.
- Agentes de reforço: são materiais orgânicos ou inorgânicos, em geral fibras, introduzidas no material para melhorar as suas propriedades mecânicas de forma controlada.

De seguida irão ser abordados mais aprofundadamente os estabilizadores de luz e radiação UV e os antioxidantes, dado que são as funções do aditivo estudado neste trabalho.

3.1.1 Estabilizadores de luz e radiação UV

A exposição à luz solar ou artificial pode ter efeitos adversos nos materiais contribuindo significativamente para a degradação dos polímeros, especialmente na presença de oxigénio. A luz e o oxigénio induzem reacções de degradação nos plásticos alterando as suas propriedades físicas e mecânicas. A inibição destas reacções de degradação é essencial e pode ser conseguida pela adição de substâncias químicas específicas ou estabilizadores de luz e radiação UV. Existem três tipos de estabilizadores de luz sendo que a sua designação se baseia no mecanismo de estabilização (Chanda & Roy, 2007).

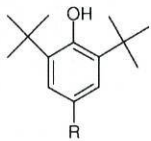
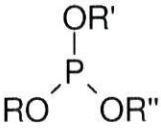
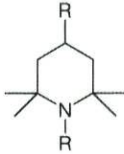
- UVAs (absorvedores de radiação UV): transformam a radiação UV absorvida em energia calorífica. Estas substâncias seguem a lei de Lambert-Beer, isto é, a intensidade da radiação absorvida é uma função da espessura do material e da concentração do aditivo.
- Quenchers: são estabilizadores de luz capazes de absorver a energia que seria absorvida pelos cromóforos, dissipando-a sob a forma de calor ou radiação fluorescente ou fosforescente.
- Decompositores de hidroperóxidos: reagem com os hidroperóxidos formando produtos mais estáveis.
- Scavengers (bloqueadores de radicais): o mais recente desenvolvimento neste campo dos estabilizadores de luz foi as aminas estericamente bloqueadas (HALS).

3.1.2 Antioxidantes

Os antioxidantes interrompem o processo de degradação por diferentes vias, dependendo da sua estrutura. Assim, os antioxidantes podem ser classificados do seguinte modo (Tabela 3.1) (Schmutz & Stadler, 2003):

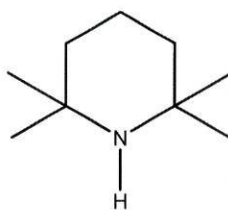
- Antioxidantes primários: reagem com os radicais livres $\text{ROO}\cdot$, $\text{RO}\cdot$ e $\text{HO}\cdot$ quebrando o ciclo de auto-oxidação das poliolefinas (ver ponto 2.5.1). Protegem o polímero durante o seu fabrico, armazenamento e utilização, especialmente a elevadas temperaturas.
- Antioxidantes secundários ou de prevenção: actuam por reacção com os hidroperóxidos (ROOH) para formar produtos não reactivos. São particularmente eficazes quando combinados com antioxidantes primários. Protegem quer o polímero quer o antioxidante primário durante o fabrico e melhoram a cor.
- Antioxidantes multifuncionais: combinam várias funções numa só molécula. As HALS são o exemplo mais comum.

Tabela 3.1 Tipo, estrutura, função e exemplos de antioxidantes

	Antioxidante primário	Antioxidante secundário	Antioxidante multifuncional
Tipo	Fenóis estericamente bloqueados	Fosfitos	Aminas estericamente bloqueadas
Estrutura			
Função	Estabilização do processo de fusão e térmica de longo prazo	Estabilização do processo de fusão	Estabilização de radiação UV e térmica de longo prazo
Exemplo	Irganox 1076 Irganox 1010 Irganox 3114	Irgafos 168	Tinuvin 622 Chimassorb 944 Tinuvin 783

3.2 HALS

As HALS são aminas estericamente bloqueadas geralmente incorporadas nos polímeros que funcionam como estabilizadores de luz e radiação UV e antioxidantes térmicos. São quase exclusivamente derivadas da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (Figura 3.1) e são utilizadas desde a década de 1970 na estabilização de polímeros.

**Figura 3.1** Fórmula de estrutura da 2,2,6,6-tetrametilpiperidina

As HALS, mesmo em baixas concentrações, são extremamente eficazes contra a degradação induzida pela luz na maioria dos polímeros. Elas não absorvem a radiação UV, mas actuam por bloqueio dos radicais formados por acção da radiação. O mecanismo de actuação das HALS é complexo e ainda não está completamente entendido. Na Figura 3.2 é apresentado um possível mecanismo (Ye & King III, 2003).

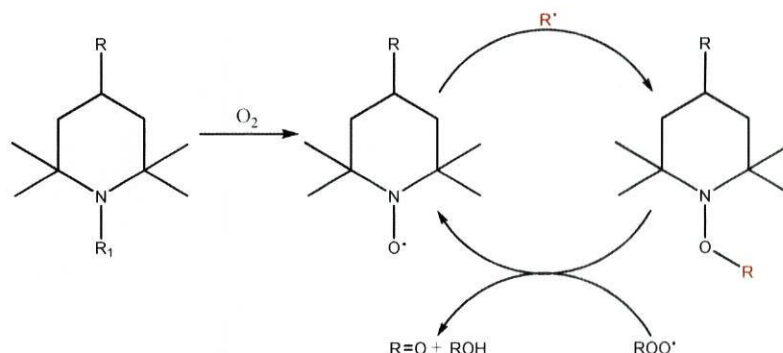


Figura 3.2 Mecanismo simplificado para a actuação das HALS
(ciclo de Denisov)

O oxigénio induz a conversão da amina num radical nitróxido (NO•). Estes radicais reagem com os radicais alquilo (R•) formados por acção da radiação dando origem a uma amina em que o grupo R₁ passa a ser um grupo OR. Da reacção desta amina com o radical peróxido (ROO•) formam-se um álcool e uma cetona, com regeneração do radical nitróxido. Assim, para além da excelente capacidade de evitar a degradação do polímero, as HALS apresentam uma grande longevidade devido à regeneração incluída no processo de estabilização.

3.2.1 Diminuição do teor de HALS na degradação de materiais poliméricos

O contacto dos polímeros com soluções aquosas pode provocar a perda dos aditivos por difusão e remoção, tal como descrito no ponto 2.1.

A perda de HALS é mais rápida para valores de pH da solução mais baixos. Provavelmente, a solubilidade das HALS é superior em solução com pH mais baixo, devido à presença de grupos amina (Haider & Karlsson, 1999b). Contudo, no estudo desenvolvido por Haider & Karlsson (2001) verificou-se, através da análise de amostras por GC-MS, que a maior quantidade de produtos de degradação do PE formados ocorreu para a exposição dos materiais à hidrólise química a pH 5. Assim, demonstraram que o grau de degradação do PE a esse valor de pH contribuiu para uma maior perda de aditivo. O decréscimo de aditivo C944 verificado nos materiais em contacto com soluções aquosas é menor do que no caso da exposição directa à luz solar e ao ar livre, devido à ausência dos efeitos da fotólise e à baixa quantidade de oxigénio (Haider & Karlsson, 2001). Por outro lado, a presença de ácidos fortes pode provocar a conversão das HALS em sais (Pospíšil *et al.*, 2007).

Alguns autores (Scoconi *et al.*, 2000; Haider & Karlsson, 2001) concluíram que o consumo de C944 em materiais expostos à foto-oxidação ocorre essencialmente devido a reacções fotoquímicas e à formação de ligações aditivo-matriz polimérica. Para além do bloqueio de radicais, a formação deste tipo de ligações tem sido apontada como uma explicação para a elevada eficiência das HALS no processo de estabilização (Scoconi *et al.*, 2000). O mecanismo proposto para a foto-estabilização das HALS encontra-se no Anexo A-2.

A temperatura é um dos factores que mais contribui para a perda das HALS, geralmente associado a outras variáveis, tais como pH, radiação UV, entre outros. A diminuição destes aditivos com o aumento da temperatura é descrita pela lei de Arrhenius (Haider & Karlsson, 1999b).

Geralmente, a perda/consumo das HALS em materiais expostos a condições de degradação é descrita por uma reacção de primeira ordem, independentemente da concentração inicial do aditivo (Pospíšil *et al.*, 2007).

3.3 Chimassorb 944

O aditivo estudado neste trabalho foi o Chimassorb 944 (C944), um produto produzido e comercializado pela Ciba (Figura 3.3). Trata-se de uma HALS de elevada massa molecular, com carácter alcalino ($pK_a = 8,0 - 9,7$) (Pospíšil *et al.*, 2007) e que apresenta uma baixa volatilidade e é solúvel nalguns solventes orgânicos, como indicam os dados da Tabela 3.2.

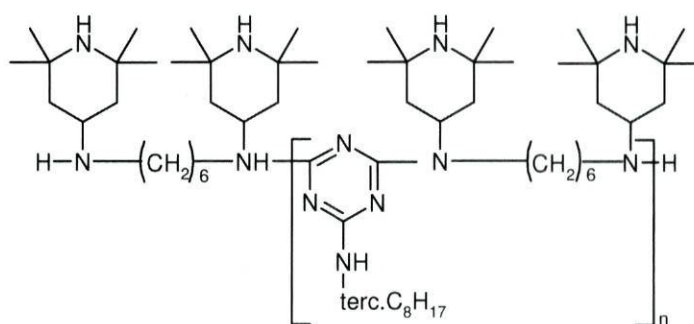


Figura 3.3 Fórmula de estrutura do Chimassorb 944 (C944)

Tabela 3.2 Massa molecular, densidade e solubilidade do Chimassorb 944

Massa molecular	2000-3100 g/mol
Densidade (20 °C)	1,01 g/cm ³
Solubilidade (20 °C) %m/m	
Acetato de etilo	>50
Acetona	>50
Água	<0,01
Clorofórmio	>30
Diclorometano	>50
Etanol	<0,1
n-Hexano	41
Metanol	3
Tolueno	>50

O C944 aplica-se em poliolefinas (PP e PE), co-polímeros de olefinas e misturas de polipropileno com elastómeros. É bastante eficaz em poliamidas, poliuretanos, PVC e em certos elastómeros de estireno. Confere uma excelente estabilidade à luz em materiais finos, particularmente filmes e fibras. É um bom estabilizador térmico de longa duração. Geralmente, em fibras de PP utiliza-se numa quantidade entre 0,10 e 1,0%.

4. Métodos de extracção do Chimassorb 944

Existem alguns métodos para quantificar aditivos sem recorrer à sua extracção do polímero. No entanto, existem outros em que a extracção é indispensável.

Nos métodos de extracção destacam-se duas grandes categorias: os métodos convencionais e os mais recentes. Nos convencionais estão incluídos a dissolução do polímero e a extracção sólido-líquido. Os métodos mais recentes incluem técnicas como a extracção com fluido supercrítico (SFE), a extracção assistida por microondas (MAE) e a extracção acelerada com solvente (ASE) que visam diminuir o tempo de extracção e o consumo de solventes tentando, se possível, automatizar o processo (Vandenburg *et al.*, 1997).

Um dos processos mais utilizados para a extracção de aditivos de amostras de PP e PE é a dissolução/precipitação (Schabron & Fenska, 1980; Juo *et al.*, 1995; Mansouri *et al.*, 1998; Coulier *et al.*, 2005). Geralmente, os polímeros são dissolvidos num solvente orgânico derivado do benzeno (xileno, tolueno). Posteriormente, faz-se precipitar o PP ou PE por arrefecimento ou por adição de um álcool (metanol ou etanol). Depois de filtrado, o extracto é evaporado e redissolvido num solvente adequado para a análise (diclorometano, tetraidrofurano, entre outros).

Para extrair o Chimassorb 944 do polipropileno, Vandenburg *et al.* (1997) indicam a dissolução/precipitação do polímero como a opção mais indicada. Porém, devido às desvantagens deste tipo de procedimento (essencialmente, elevado tempo de extracção e consumo de solventes), a extracção por ultra-sons apresenta-se como uma boa alternativa. Para além de ser mais simples, rápido, reproduzível e de baixo custo, este método permite a extracção em simultâneo de várias amostras.

Neste tipo de extracção, a amostra é colocada num recipiente fechado à qual se adicionada uma dada quantidade de solvente extractor. A extracção ocorre essencialmente por agitação da solução provocando, idealmente, o aumento da velocidade de transferência do aditivo do polímero para o líquido, sem aumentar a difusão dos componentes dentro do polímero (Vandenburg *et al.*, 1997). Haider & Karlsson (1999) estudaram os efeitos do tempo

e temperatura de extracção do C944 em amostras de PE. Verificaram que em clorofórmio se obtêm boas percentagens de recuperação para 1 hora de extracção a 60 °C.

Recentemente, Farajzadeh *et al.* (2007) aplicaram no seu trabalho a extracção líquido-líquido em amostras de polietileno estabilizadas com C944. Após a dissolução do polímero em xileno, foi efectuada a extracção líquido-líquido com ácido sulfúrico permitindo a passagem do aditivo para a fase aquosa. Depois de neutralizar a solução com hidróxido de sódio, o C944 é extraído com tetracloreto de carbono para posterior análise por HPLC-UV.

5. Métodos de determinação do Chimassorb 944

Devido à sua estrutura química complexa, a determinação das HALS não é fácil. Existem várias publicações que referem diversas técnicas para a determinação destes aditivos, sendo que as mais utilizadas são as espectroscópicas e as cromatográficas.

Haider & Karlsson (1999a) aplicaram a espectrofotometria, na região do UV, na identificação e quantificação do C944 em extractos de LDPE (*Low Density Polyethylene*). O referido trabalho diz respeito ao estudo de alguns parâmetros do processo de extracção por ultra-sons. Os mesmos autores utilizaram este método de determinação para a avaliação do teor de C944 em amostras de LDPE expostas a diferentes condições de degradação (Haider & Karlsson, 1999b; Haider & Karlsson, 2001). A absorvância da banda do espectro de absorção, centrada em 250 nm, foi utilizada para quantificar o estabilizador antes e depois da exposição. Utilizando a mesma metodologia, Scoponi *et al.* (2000) realizaram a determinação de C944 em filmes de LDPE sujeitos à foto-oxidação. Nos referidos trabalhos, concluiu-se que o teor de aditivo diminui com a diminuição do pH do meio, com o aumento da temperatura e com a exposição à foto-oxidação.

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para estudar a adsorção de estabilizadores em negro de carbono. A análise dos espectros obtidos para o C944 e para o aditivo adsorvido em negro de carbono permitiu verificar a presença de bandas características que podem ser utilizadas na identificação deste estabilizador (Peña *et al.*, 2001).

No entanto, tanto a espectrofotometria de UV como o FTIR apresentam alguns problemas, essencialmente no que diz respeito à dificuldade em distinguir as HALS de estrutura química semelhante. A determinação de aditivos por MS permite contornar este problema. O TOF-SIMS (*Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*) é uma técnica de análise de superfícies sólidas por MS. Esta técnica tem uma grande capacidade para distinguir pequenas diferenças químicas entre diferentes estruturas poliméricas. Walzak *et al.* (1999) realizaram a identificação e caracterização espacial do C944 em amostras de LDPE para a gama de concentrações geralmente utilizadas na estabilização de poliolefinas (0,1-0,5 % (m/m)). Outro tipo de análise por MS denominada MALDI (*Matrix-Assisted Laser*

Desorption/Ionization) foi utilizada na identificação de aditivos em extractos de PE (Hsiao *et al.*, 2001).

Uma das primeiras técnicas utilizadas na determinação de HALS em polímeros foi a pirólise acoplada à cromatografia gasosa (Py-GC). A pirólise da estrutura polimérica resulta na formação de produtos mais pequenos permitindo a análise por GC. Uma das principais vantagens do uso desta técnica é a rápida preparação da amostra. Geralmente, a detecção é feita por espectrometria de massa (MS). Coulier *et al.* (2005) apresentaram um estudo de identificação de várias HALS, demonstrando que esta técnica permite distinguir aditivos com estruturas químicas semelhantes.

Porém, a determinação directa dos aditivos na matriz polimérica é difícil, principalmente quando estes estão presentes em baixas concentrações. A influência dos restantes constituintes da amostra na análise é uma das grandes limitações na determinação dos aditivos. Assim, a cromatografia líquida é importante para a separação destes aditivos (Freitag, 1988; Caceres *et al.*, 1996; Coulier *et al.*, 2005).

A cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica (HPLC-UV) é a técnica cromatográfica geralmente utilizada para a determinação do C944. No entanto, a presença de grupos amina na sua estrutura pode promover a adsorção quase irreversível às fases estacionárias de base de sílica (devido à actividade dos grupos silanol residuais da fase estacionária). Assim, torna-se necessária a utilização de uma coluna de fase reversa com um grau de desactivação elevado (baixo teor de grupos silanol livres) ou um agente de desactivação na fase móvel (por exemplo, trietilamina, dietilamina) (Trones *et al.*, 2000).

Em 1988, Freitag determinou o C944 em PE utilizando uma coluna de fase reversa C₁₈. A fase móvel foi preparada com tetraidrofurano, água, acetona e dietanolamina, em modo de gradiente. O pico cromatográfico obtido a 240 nm surge a um tempo de retenção de cerca de 7 minutos (fluxo: 1 mL/min).

Mais tarde, Coulier *et al.* (2005) desenvolveram uma metodologia analítica para a determinação de antioxidantes e estabilizadores de luz e radiação UV em polímeros recorrendo à separação cromatográfica por HPLC com detecção UV e ELSD (*Evaporative Light Scattering Detector*). Foi utilizada uma coluna de fase reversa C₈ e uma fase móvel baseada em acetato de amónio, acetonitrilo, isopropanol e hexilamina. O pico cromatográfico do C944

surge cerca dos 35 minutos (fluxo: 0,5 mL/min) e apresenta um máximo de absorvância a 226 nm. Porém, concluiu-se que este método não permitiu separar os três aditivos do tipo Chimassorb em estudo (C119, C944 e C2020¹).

Recentemente, Farajzadeh *et al.* (2007) apresentaram uma metodologia analítica para a quantificação do C944 em amostras de poliolefinas com uma coluna C₁₈. A fase móvel foi uma mistura de tetraidrofurano, metanol e trietanolamina e a detecção por UV foi realizada a 240 nm. Foram efectuados estudos de interferências no método analítico com alguns dos aditivos mais frequentemente utilizados em poliolefinas. Não foi verificado qualquer sinal analítico no mesmo tempo de retenção do C944, nem interferência na determinação do analito. Além disso, com este método foi possível fazer a separação do C944 e do C2020.

Apesar da fase estacionária mais utilizada ser a fase reversa C₁₈, Caceres *et al.* (1996) apresentaram um estudo sobre a separação e quantificação do Chimassorb 944 por HPLC utilizando vários tipos de colunas de fase normal e reversa. A melhor separação foi obtida com a coluna amina, utilizando uma mistura de acetonitrilo-água como fase móvel.

¹ C199 – Chimassorb 119; C2020 – Chimassorb 2020

II. Parte experimental

6. Equipamentos e reagentes utilizados

6.1 Equipamento

- Balança de precisão *Mettler*, modelo PE200, para pesagem de alguns reagentes.
- Balança analítica *Mettler*, modelo AE50, para pesagem rigorosa de geotêxteis e reagentes.
- Banho termostático *GFL*, modelo 1003, para os ensaios de imersão em líquidos.
- Placas de aquecimento *Framo-Gerätetchnik*, modelo M21/1, para o aquecimento da água para os banhos de ultra-sons.
- Banho de ultra-sons *Bandelin Sonorex*, modelo TK52, para as extracções do aditivo dos geotêxteis, homogeneização e degaseificação de soluções.
- As análises por HPLC-UV (cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica) foram efectuadas num cromatógrafo com as seguintes características:
 - Bomba de fluxo *Jasco*, modelo PU-2089 Plus
 - Detector espectrofotométrico *Jasco*, modelo UV-2070 Plus
 - Integrador *Jasco*, modelo LC-NetII/ADC
 - Injector *Jasco*, modelo AS-950

Tabela 6.1 Características das pré-colunas e colunas utilizadas em HPLC-UV

	Coluna PLgel	Pré-coluna ChromSep Guard C₁₈	Coluna Nucleosil C₁₈	Pré-coluna Kromasil NH₂	Coluna Kromasil NH₂
Fabricante	<i>Varian</i>	<i>Varian</i>	<i>Varian</i>	<i>HiChrom</i>	<i>HiChrom</i>
Comprimento	300 mm	10 mm	250 mm	10 mm	250 mm
Diâmetro interno	7,5 mm	4 mm	4,6 mm	4 mm	4,6 mm
Tamanho dos poros	100 Å	100 Å	100 Å	100 Å	100 Å
Diâmetro das partículas	5 µm	5 µm	5 µm	5 µm	5 µm

- As análises por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram efectuadas num equipamento *Perkin-Elmer*, modelo *Spectrum RXI FT-IR system*.
- As análises por MS (espectrometria de massa) foram efectuadas num Detector de espectrometria de massa *Finnigan LCQ DECA XP Plus* (fonte de ionização: electrospray (ESI) e analisador de massa: Quadropolo/Ion Trap).

6.2 Reagentes

Tabela 6.2 Reagentes utilizados e respectivas características

Reagente	Fórmula molecular	Pureza	Fabricante
Ácido fórmico	HCOOH	<i>pro analysis</i>	<i>VWR-Prolabo</i>
Ácido nítrico	HNO ₃	<i>pro analysis</i>	<i>Riedel-de-Haën</i>
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	<i>pro analysis</i>	<i>Merck</i>
Chimassorb 944 LD (C944)	C ₂₄ H ₅₀ N ₄ (C ₃₅ H ₆₆ N ₈) _n H	-	<i>Ciba</i>
Clorofórmio	CHCl ₃	<i>pro analysis</i>	<i>Merck</i>
Dietanolamina (DEA)	C ₄ H ₁₁ NO ₂	<i>pro analysis</i>	<i>Alfa Aesar</i>
Hidróxido de sódio	NaOH	<i>pro analysis</i>	<i>Merck</i>
Metanol	CH ₃ OH	<i>HPLC grade</i>	<i>Panreac</i>
Tetraidrofurano (THF)	C ₄ H ₈ O	<i>HPLC grade</i>	<i>Merck</i>

7. *Materiais estudados e ensaios realizados*

Foram estudados três geotêxteis não tecidos, constituídos por fibras de PP, especialmente fabricados com diferentes teores do aditivo C944 (0%; 0,2%; 0,4%)¹. As designações adoptadas para cada um dos geotêxteis estão descritas na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 Teor de C944 nos geotêxteis estudados e designações adoptadas

Teor de C944 (%)	Designação
0	B00
0,2	B02
0,4	B04

O teor de C944 referido na Tabela 7.1 é o teor definido pelo fabricante e será utilizado como valor de referência na determinação do aditivo nas amostras.

7.1 **Ensaio de degradação dos materiais**

Foram também analisadas amostras expostas a alguns agentes de degradação¹. As condições dos ensaios de degradação realizados encontram-se descritas nos pontos seguintes.

7.1.1 **Imersão em soluções ácidas e básicas**

As amostras foram imersas num banho termostático (Figura 7.1), de acordo com as condições descritas na Tabela 7.2. Após serem retiradas dos banhos, as amostras foram lavadas com água desionizada e secas à temperatura ambiente.

¹ As amostras intactas e as degradadas utilizadas para a realização deste trabalho foram fornecidas pelo CEC - Centro de Estudos da Construção da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.



Figura 7.1 Banho termostático utilizado para a imersão dos materiais

Tabela 7.2 Condições de imersão em soluções ácidas e básicas das amostras de geotêxtil

Solução	C/M	Temperatura /°C	Duração /dias
H ₂ SO ₄	0,1	90	7
NaOH			

7.1.2 Termo-oxidação

Os geotêxteis foram sujeitos à termo-oxidação por dois métodos: o método clássico do forno e um novo método que utiliza um autoclave a pressão elevada.

– Forno: as amostras de geotêxtil B04 foram colocadas numa estufa a 110 °C (Figura 7.2). A avaliação da degradação do C944 ao longo do tempo foi feita através de recolhas de amostras a 14, 28, 42 e 56 dias.

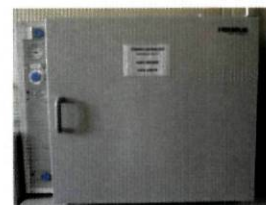


Figura 7.2 Estufa

– Autoclave: as amostras de geotêxtil B04 foram imersas em água oxigenada (15 volumes) a 80 °C e elevada pressão, durante 14 e 28 dias num autoclave (Figura 7.3).



Figura 7.3 Autoclave

7.1.3 Combinação de imersão em soluções de cátions metálicos e termo-oxidação

Com o objectivo de estudar a eficácia antioxidante do C944 numa situação de termo-oxidação em combinação com outros factores de degradação, realizaram-se alguns ensaios de termo-oxidação (em estufa – ver ponto 7.1.2) com materiais previamente imersos em soluções de ferro (III) e zinco (II). As condições dos ensaios encontram-se na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 Condições de imersão em soluções de cátions metálicos e termo-oxidação das amostras de geotêxtil

	Ferro (III) (Fe)*	Zinco (II) (Zn)*
Concentração	5 g/L	5 g/L
Temperatura	Temperatura ambiente	
Duração (imersão)	100 dias	
Duração (termo-oxidação)	14, 28, 42 e 56 dias	

*As soluções foram acidificadas a pH 2 com HNO₃

7.1.4 Radiação UV

Os materiais foram sujeitos à simulação de condições climáticas (raios UV, chuva, humidade e orvalho) num QUV (simulador de condições climáticas) (Figura 7.4). O QUV permite expor os materiais a ciclos de radiação UV, *spray* (chuva) e condensação (humidade e orvalho). Para o presente estudo, a duração total do ensaio foi de 1000 horas e apenas se considerou o ciclo de radiação UV como variável. As condições dos ensaios encontram-se descritas na Tabela 7.4.

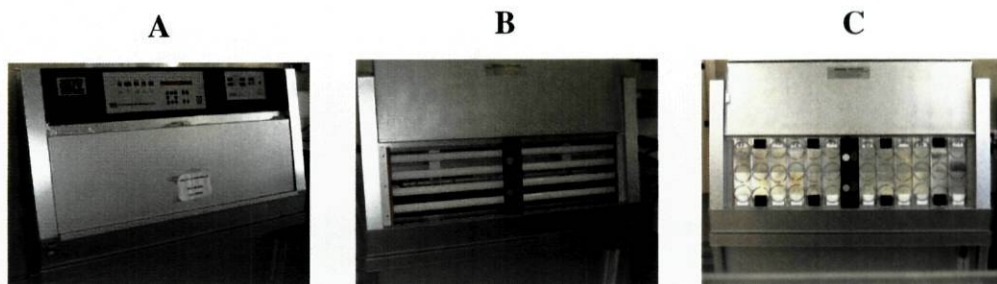


Figura 7.4 QUV: vista exterior (A), vista interior – lâmpadas (B) e vista interior com os materiais colocados (C)

Tabela 7.4 Condições de temperatura e radiação UV utilizadas no QUV

Temperatura /°C	Radiação UV incidente total nos geotêxteis (290 – 400 nm) / MJ/m ²			
60	35	69	104	138

Este tipo de avaliação, efectuada num curto espaço de tempo, permite simular o comportamento dos geotêxteis a uma exposição prolongada (anos) ao ar livre.

7.1.5 Exposição ao ar livre

As amostras de geotêxtil estiveram expostas a condições climáticas reais na Lipor II (41°13'46'' N, 8°79'13'' O) durante 6, 12, 18 e 24 meses, como ilustrado na Figura 7.5. Após a recolha, as amostras foram secas à temperatura ambiente durante, pelo menos, 7 dias.



Figura 7.5 Geotêxteis expostos ao ar livre

8. Determinação do Chimassorb 944 por HPLC-UV

A determinação analítica do C944 nos geotêxteis é uma tarefa difícil. Pela sua importância na durabilidade dos materiais geossintéticos e devido à complexidade da sua determinação, este aditivo tem merecido especial atenção por parte deste grupo de investigação há alguns anos.

A análise espectrofotométrica do aditivo C944 em amostras de geotêxtil permitiu obter bons resultados para amostras intactas, isto é, que não sofreram degradação. No entanto, os problemas surgiram nalgumas amostras degradadas. Os produtos de degradação interferem no sinal analítico resultando em conclusões erradas quanto à evolução do teor de C944 nessas amostras. Este tipo de comportamento é mais significativo no caso das amostras expostas à radiação UV e ao ar livre (Ramos, 2006).

No sentido de contornar este problema, houve a necessidade de desenvolver uma metodologia analítica para a determinação do C944 por cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica (HPLC-UV). Desta vez, surgiram novos problemas. Foram feitas várias tentativas quer com colunas de fase reversa quer com colunas de fase normal sem sucesso. Na maioria dos casos não surge nenhum sinal analítico que possa corresponder ao C944 enquanto que noutros surge um pico cromatográfico mas que desaparece ao fim de 2 a 3 injeções no sistema cromatográfico. As razões para estes fenómenos podem estar relacionadas com a estrutura polimérica do aditivo e a presença de grupos amina secundários (Carrott *et al.*, 1998).

Neste capítulo serão discutidas três metodologias desenvolvidas com recurso a três colunas cromatográficas diferentes e que permitiram obter resultados:

- exclusão molecular
- C₁₈
- NH₂

8.1 Separação cromatográfica em coluna de exclusão molecular

A metodologia seguida baseou-se num método analítico da Ciba¹ para a caracterização físico-química do C944. O modo de preparação das amostras bem como as condições cromatográficas utilizadas encontram-se descritos a seguir:

Preparação das amostras

1. Corte e pesagem de $0,1000 \pm 0,0050$ g de geotêxtil.
2. Adição de 5,00 mL de THF.
3. Extração por ultra-sons a 60 °C durante 120 minutos.
4. Filtração do extracto com filtro de *Nylon* (0,45 μm).
5. Análise por HPLC-UV (condições da Tabela 8.1).

Tabela 8.1 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna de exclusão molecular

Fase estacionária	coluna de exclusão molecular*
Fase móvel	THF (0,02 M DEA) a 0,8 mL/min
Volume de amostra injectado	20 μL
Comprimento de onda de detecção	240 nm

*Características no ponto 6.1.

8.1.1 Identificação do C944 nos geotêxteis

A identificação do pico cromatográfico do C944 foi realizada pela análise de soluções padrão de diferentes concentrações do aditivo, preparadas em THF. Na Figura 8.1 encontra-se representado o cromatograma de uma solução padrão de C944.

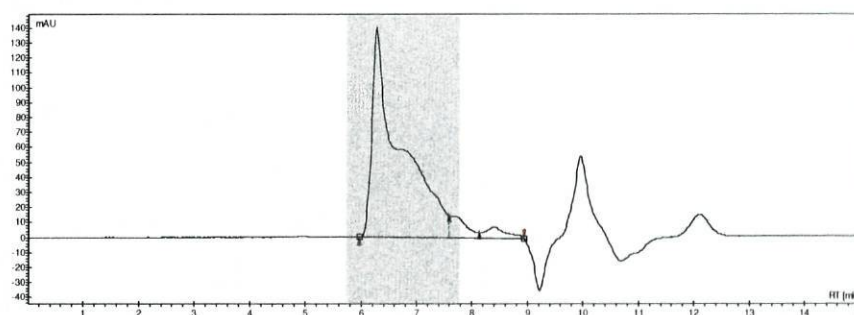


Figura 8.1 Cromatograma obtido para uma solução padrão de C944 (102 mg/L; $t_R = 6,3$ min) com a coluna de exclusão molecular

¹ Ciba: empresa que produz e comercializa o C944.

Para a identificação do C944 nas amostras de geotêxtil procedeu-se à análise de três amostras com diferentes teores de C944 (Figura 8.2). Verificou-se a sobreposição de dois picos cromatográficos relacionados com o C944 (assinalados a sombreado na Figura 8.2), nas amostras de geotêxtil B02 e B04, o que não aconteceu na amostra de geotêxtil sem aditivo (amostra B00).

Comparando os cromatogramas obtidos para amostras de geotêxtil contendo C944 com o cromatograma de uma solução padrão de C944 (Figura 8.1), verifica-se que a forma dos dois picos cromatográficos do aditivo nas amostras é diferente da forma dos picos das soluções padrão. Este facto pode estar relacionado, essencialmente, com as diferenças de composição do C944, em termos de massas moleculares, entre o utilizado no fabrico dos geotêxteis e aquele que foi utilizado para preparar as soluções padrão.

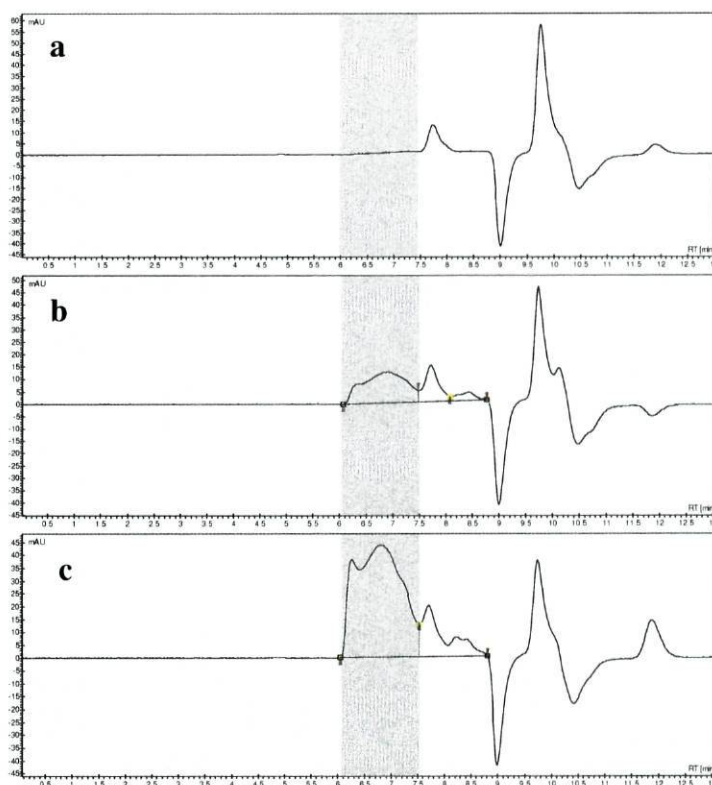


Figura 8.2 Cromatogramas obtidos para as amostras B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna de exclusão molecular

Foram também analisadas duas amostras de geotêxtil B04 em que a uma delas foi adicionada uma quantidade conhecida de C944 (amostra dopada). Por comparação dos cromatogramas obtidos para as amostras analisadas, verifica-se um aumento do pico cromatográfico na amostra dopada, correspondente ao C944.

8.1.2 Quantificação do C944 nos geotêxteis

O C944 nas amostras de geotêxtil pode ser quantificado através de três métodos: o método da curva de calibração utilizando soluções padrão do aditivo, o método da adição de padrão e o método da curva de calibração utilizando diferentes massas de amostra. Neste estudo, pretendeu-se verificar qual o melhor método para a quantificação do aditivo nas amostras de geotêxtil.

Os valores de área de pico obtidos para as amostras analisadas (Figura 8.3) encontram-se na Tabela 8.2.

Tabela 8.2 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna de exclusão molecular

Gtx	Área do pico	t _R /min
B00	ND	-
B02	12,35	6,89
B04	46,53	6,80

Nas figuras seguintes, apresentam-se as curvas de calibração obtidas através de cada um dos métodos.

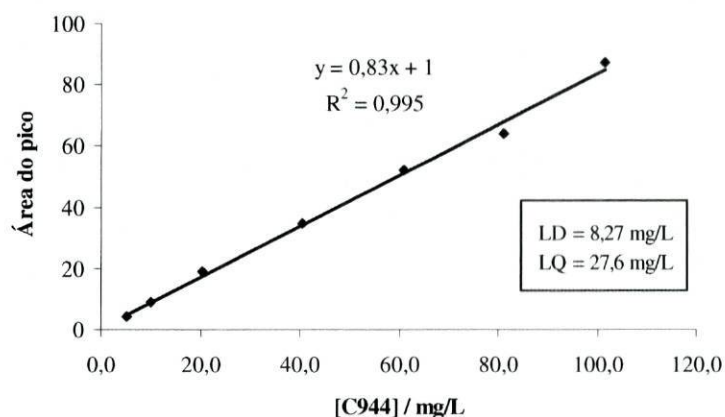


Figura 8.3 Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna de exclusão molecular

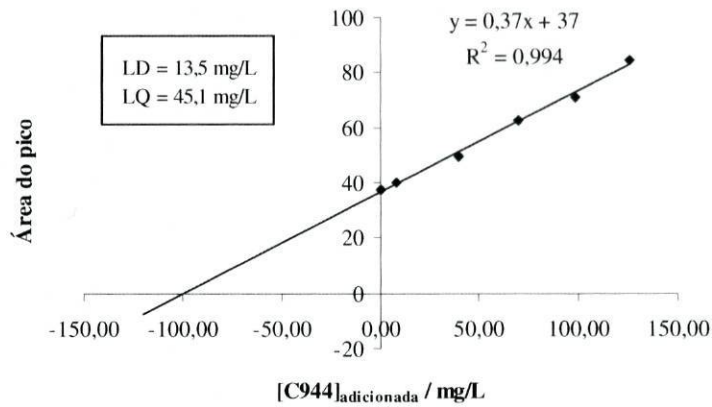


Figura 8.4 Curva obtida para o método da adição de padrão para uma amostra de geotêxtil B04, com a coluna de exclusão molecular

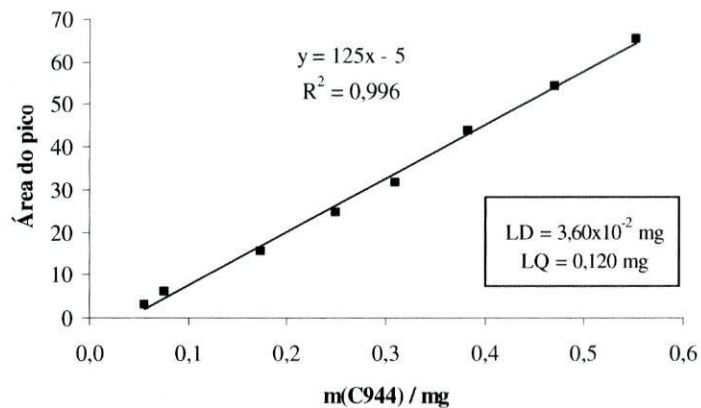


Figura 8.5 Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna de exclusão molecular

Os teores de C944 nas amostras analisadas foram obtidos pelos três métodos estudados e os resultados encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 8.3 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna de exclusão molecular

	Curva de calibração Padrões	Curva de calibração Geotêxteis
Equação da curva	$y=0,83x+1$	$y=125x-5$
%C944*	$0,07 \pm 0,03$	$0,14 \pm 0,03$
%C944_{fabricante}	0,2	

* $\%C944 = \frac{m(C944)}{m(gt\ x)} \times 100$; limites de confiança calculados de acordo com Miller & Miller (1993) e a equação de propagação do erro.

Tabela 8.4 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 analisadas utilizando a coluna de exclusão molecular

	Padrões		Curva de calibração Geotêxteis
	Curva de calibração	Adição de padrão	
Equação da curva	$y=0,83x+1$	$y=0,37x+37$	$y=125x-5$
%C944	$0,27 \pm 0,03$	$0,25 \pm 0,04$	$0,40 \pm 0,02$
%C944_{fabricante}	0,4		

Comparando os valores obtidos para o teor de C944 nas amostras de geotêxtil B04 (

Tabela 8.4) pelos métodos de quantificação utilizando padrões de C944 (curva de calibração e adição de padrão) verifica-se que não há diferença entre eles. Por outro lado, através da curva de calibração utilizando diferentes massas de geotêxtil é possível obter um valor de %C944 mais próximo do teor definido pelo fabricante. Eliminada a hipótese do efeito de matriz, a diferença na quantificação existente entre os três métodos pode ser explicada pelo facto de este último método ter em conta o rendimento do processo de extracção, que habitualmente é diferente de 100%. Além disso, as diferenças na forma do pico cromatográfico do C944 obtido para os padrões e para as amostras poderão estar na origem da discrepância entre estes valores.

8.1.3 Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação

O estudo da evolução do teor de C944, quando os materiais são expostos a condições adversas, torna-se fundamental dado que a durabilidade dos geotêxteis depende da presença do aditivo. No entanto, a análise de amostras sujeitas a condições de degradação é mais complexa do que a análise de amostras intactas.

A exposição à radiação UV representa um dos maiores desafios. A determinação do C944 conduziu a valores praticamente idênticos, nas diferentes amostras analisadas (Figura 8.6), contrariando a diminuição esperada à luz do que foi referido no ponto 3.2.1. A principal razão para este facto é a formação de compostos provenientes do processo de degradação e que interferem no pico cromatográfico. A semelhança de massas moleculares do C944 e dos restantes constituintes da amostra, associada à fraca capacidade de separação da coluna tornam este método pouco selectivo.

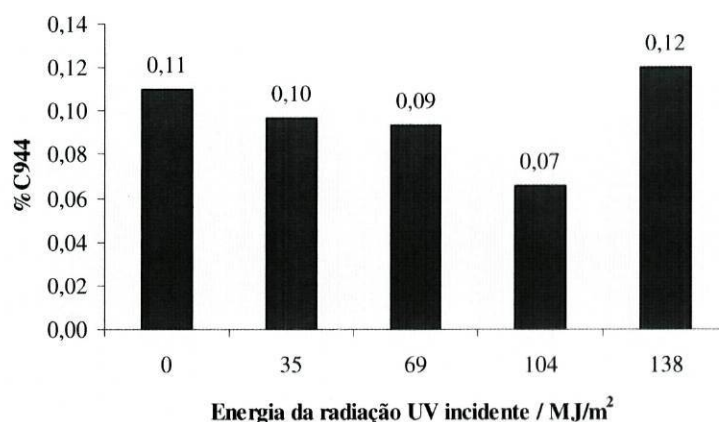


Figura 8.6 Resultados obtidos, com a coluna de exclusão molecular, para a %C944 em amostras de geotêxtil B02 expostos à radiação UV

8.2 Separação cromatográfica em coluna C₁₈

Como foi referido anteriormente, não existem certezas quanto às razões para a ausência de pico cromatográfico em diversas situações estudadas. No entanto, numa tentativa de conseguir determinar o C944 com uma coluna C₁₈ usando metanol como fase móvel, surgiram indícios de que o composto não ficava retido na coluna. Na Figura 8.7 encontram-se dois cromatogramas que ilustram a diferença entre o solvente (THF) e uma solução padrão de C944, preparada em THF. De facto, verifica-se o aparecimento de um pequeno pico com um tempo de retenção de 2 minutos, que poderá ser utilizado para quantificar o C944.

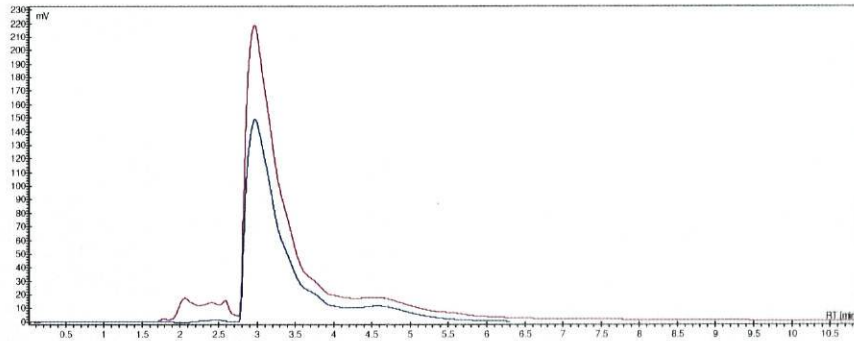


Figura 8.7 Cromatogramas obtidos para o solvente (THF) (—) e uma solução padrão de C944 em THF (210 mg/L) (---)

No sentido de promover a retenção do C944 na coluna foram feitos alguns ensaios de alcalinização do eluente. Contudo, nenhuma das situações conduziu ao pretendido. Assim, foram testadas hipóteses de acidificação da fase móvel, sendo que a adição de uma pequena percentagem de ácido fórmico ao metanol foi aquela que permitiu realizar os ensaios seguintes. A adição deste ácido permitiu a protonação dos grupos N-H da molécula de C944 tornando a molécula mais polar.

O procedimento para a preparação das amostras e as condições cromatográficas utilizadas encontram-se descritos a seguir:

Preparação das amostras

1. Corte e pesagem de $0,1000 \pm 0,0050$ g de geotêxtil.
2. Adição de 5,00 mL de THF.
3. Extração por ultra-sons a 60°C durante 60 minutos.
4. Filtração do extracto com filtro de *Nylon* ($0,45\ \mu\text{m}$).
5. Análise por HPLC-UV (condições da Tabela 8.5).

Tabela 8.5 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna C_{18}

Fase estacionária	pré-coluna e coluna C_{18} *
Fase móvel	Metanol (1% ácido fórmico) a 1 mL/min
Volume de amostra injectado	20 μL
Comprimento de onda de detecção	240 nm

* Características no ponto 6.1.

8.2.1 Identificação do C944 nos geotêxteis

Inicialmente, a identificação do pico cromatográfico do C944 foi possível pela análise de soluções padrão preparadas em THF. Os resultados demonstram um aumento desse pico a um tempo de retenção de cerca de 2 minutos, com o aumento da concentração do aditivo (Figura 8.8).

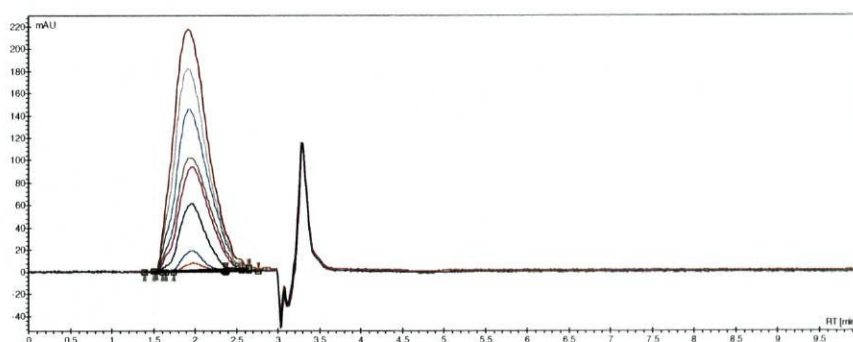
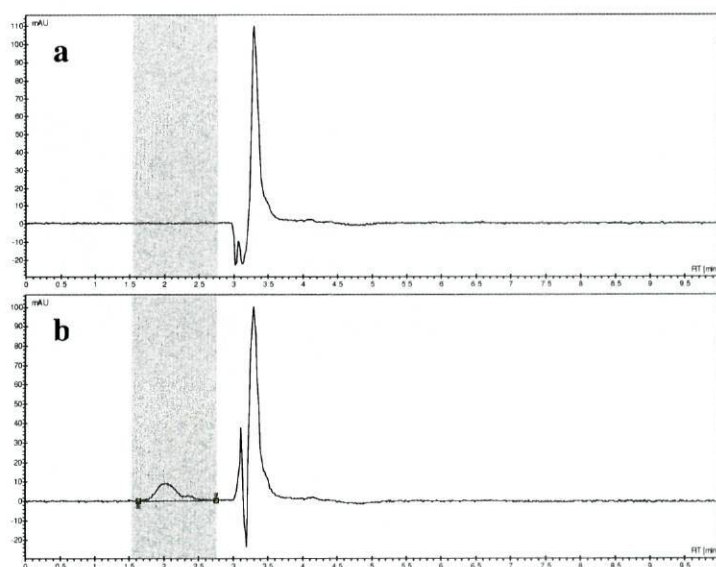


Figura 8.8 Cromatogramas obtidos para as soluções padrão de C944 (4,74 – 142 mg/L) com a coluna C₁₈

Foram analisadas três amostras com diferentes teores de C944 (Figura 8.9) tendo-se verificado o aumento do pico cromatográfico aos 2 minutos.



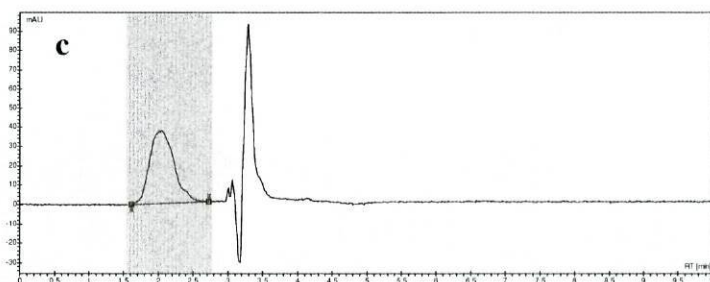


Figura 8.9 Cromatogramas obtidos para as amostras B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna C₁₈

Quando se comparam os cromatogramas de uma amostra de geotêxtil B04 e de uma amostra dopada (adicionando uma quantidade conhecida de C944), verifica-se o aumento do pico cromatográfico correspondente ao aditivo (Figura 8.10).

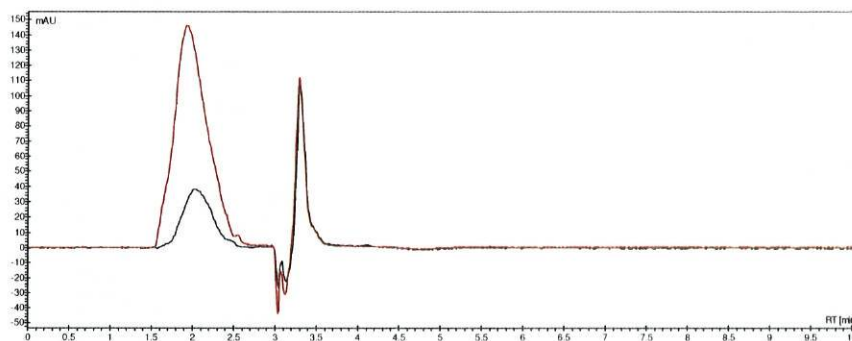


Figura 8.10 Cromatogramas obtidos para uma amostra de geotêxtil B04 (—) e uma amostra de geotêxtil B04 dopada (48,3 mg/L) (---) com a coluna C₁₈

8.2.2 Quantificação do C944 nos geotêxteis

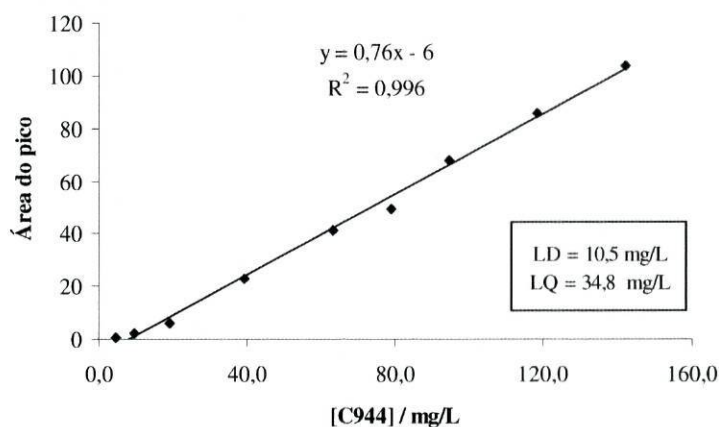
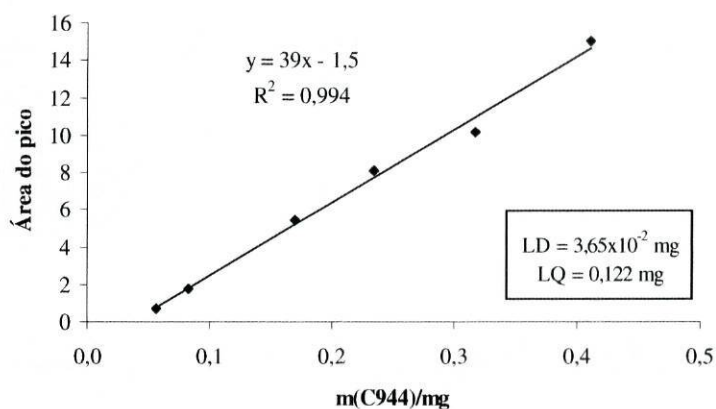
Devido às diferenças obtidas na quantificação do C944 com o método da coluna de exclusão molecular, o C944 nas amostras de geotêxtil foi novamente quantificado através de dois métodos: o método da curva de calibração utilizando soluções padrão do aditivo e o método da curva de calibração utilizando diferentes massas de amostra.

Os valores de área de pico obtidos para as amostras analisadas, e cujos cromatogramas foram apresentados na Figura 8.9, encontram-se na Tabela 8.6.

Tabela 8.6 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna C₁₈

Gtx	Área do pico	t _R /min
B00	ND	-
B02	3,45	2,01
B04	15,34	2,03

Nas figuras seguintes estão representadas as curvas de calibração obtidas e nas tabelas os valores obtidos através de cada um dos métodos para o teor de C944 nas amostras analisadas.

**Figura 8.11** Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna C₁₈**Figura 8.12** Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna C₁₈**Tabela 8.7** Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna C₁₈

	Curva de calibração Padrões	Curva de calibração Geotêxteis
Equação da curva	$y=0,76x-6$	$y=39x-1,5$
% C944	$0,06 \pm 0,04$	$0,12 \pm 0,03$
% C944_{fabricante}	0,2	

Tabela 8.8 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 analisadas utilizando a coluna C₁₈

	Curva de calibração Padrões	Curva de calibração Geotêxteis
Equação da curva	$y=0,76x-6$	$y=39x-1,5$
% C944	$0,14 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,03$
% C944_{fabricante}	0,4	

À semelhança do método anterior (ver ponto 8.1.2) também neste caso se verificam diferenças significativas entre os valores obtidos pelas duas curvas de calibração. Conclui-se que a quantificação de C944 através da curva de calibração utilizando diferentes massas de geotêxtil permite obter um valor mais próximo do indicado pelo fabricante, tal como se verificou no ponto 8.1.2.

8.2.3 Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação

No que diz respeito à análise de amostras sujeitas a agentes de degradação, não foi possível obter com este método resultados com sentido lógico. Novamente a presença de compostos derivados do processo de degradação dos materiais parece afectar a separação cromatográfica.

De forma a confirmar que o pico cromatográfico obtido é do C944, realizaram-se adições de padrão às amostras sujeitas à radiação UV. O aumento desse sinal permitiu confirmar que o pico é do C944 (Figura 8.13).

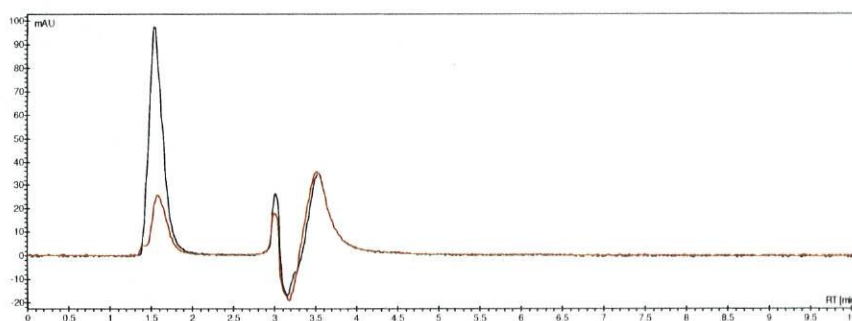


Figura 8.13 Cromatogramas obtidos para uma amostra de geotêxtil B04 exposto à radiação UV ($69,12 \text{ MJ/m}^2$) (—) e com uma adição de padrão (---) com a coluna C_{18}

No entanto, comparando os valores de área do pico obtidos para várias amostras de geotêxtil expostas à radiação UV, observa-se um aumento do pico cromatográfico com o aumento da energia de radiação UV incidente. Esta verificação é contrária ao que seria de esperar. Por isso, resolveu-se recorrer a outro tipo de colunas para obter uma separação cromatográfica eficaz.

8.3 Separação cromatográfica em coluna amina (NH_2)

A preparação das amostras analisadas e as condições cromatográficas utilizadas para a determinação do C944 estão descritas a seguir.

Preparação das amostras

1. Corte e pesagem de $1,0000 \pm 0,0050$ g de geotêxtil.
2. Adição de 20,00 mL de clorofórmio.
3. Extração por ultra-sons a 60°C durante 60 minutos.
4. Filtração do extracto com filtro de *Nylon* ($0,45 \mu\text{m}$).
5. Análise por HPLC-UV (condições cromatográficas na Tabela 8.9).

Tabela 8.9 Condições utilizadas para a separação cromatográfica em coluna NH_2

Fase estacionária	Pré-coluna e coluna NH_2^*
Fase móvel	Clorofórmio a 1 mL/min
Volume de amostra injectado	20 μL
Comprimento de onda de detecção	244 nm

*Características no ponto 6.1.

8.3.1 Identificação do C944 nos geotêxteis

A identificação do C944 nas amostras de geotêxtil foi realizada através da análise de padrões do aditivo (Figura 8.14) e de amostras de geotêxtil.

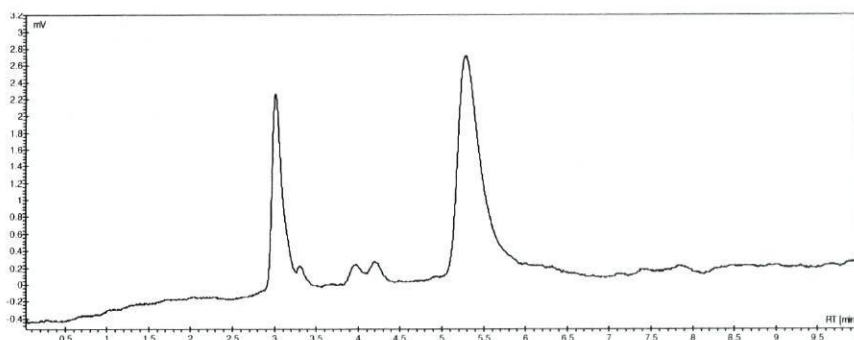


Figura 8.14 Cromatograma obtido para uma solução padrão de C944 (101 mg/L; $t_R = 5,3$ min) com a coluna NH_2

Os cromatogramas das amostras de geotêxtil B00, B02 e B04 analisadas encontram-se na Figura 8.15.

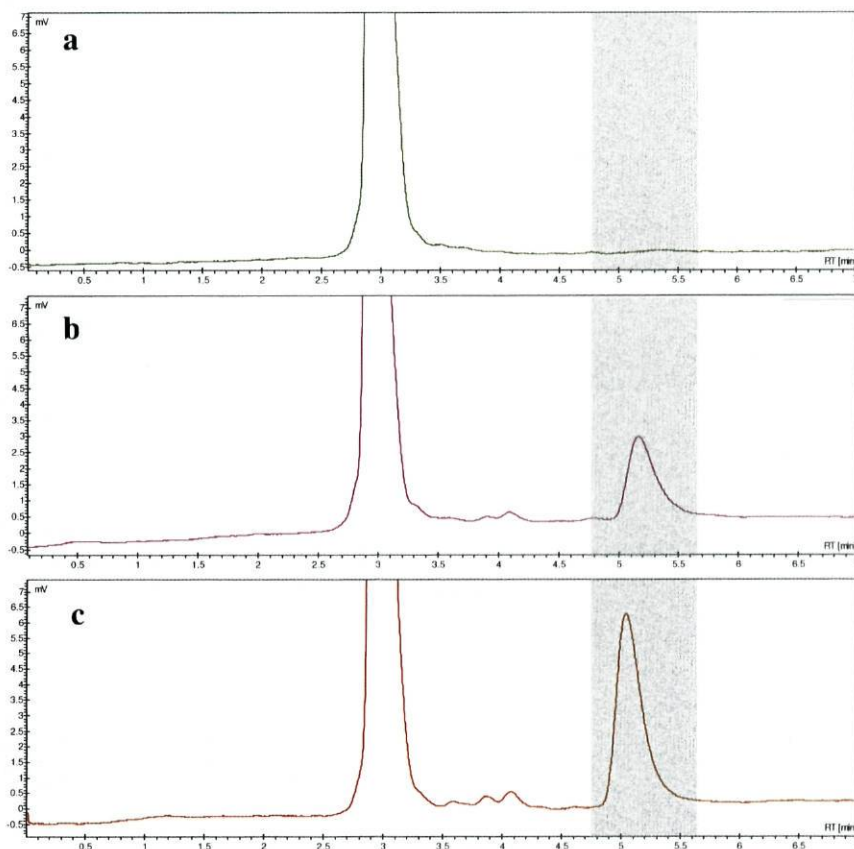


Figura 8.15 Cromatogramas obtidos para as amostras de geotêxtil B00 (a), B02 (b) e B04 (c) com a coluna NH_2

8.3.2 Quantificação do C944 nos geotêxteis

Devido às diferenças verificadas na quantificação do aditivo nas metodologias descritas anteriormente, o C944 nas amostras analisadas foi quantificado pelo método da curva de calibração utilizando soluções padrão e utilizando diferentes massas de geotêxtil.

Os resultados obtidos para as amostras analisadas (Figura 8.15) encontram-se na Tabela 8.10.

Tabela 8.10 Valores obtidos na análise de amostras de geotêxtil utilizando a coluna NH₂

Gtx	Área do pico	t _R /min
B00	ND	-
B02	0,689	5,168
B04	1,529	5,043

A curva de calibração obtida para soluções padrão de C944 preparadas em clorofórmio encontra-se representada na Figura 8.16.

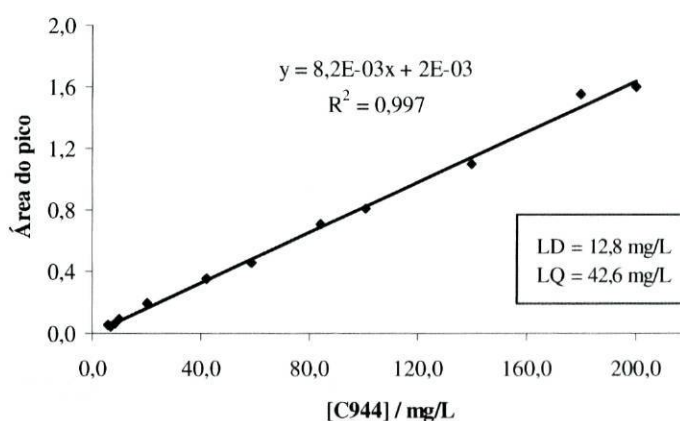


Figura 8.16 Curva de calibração utilizando soluções padrão de C944, com a coluna NH₂

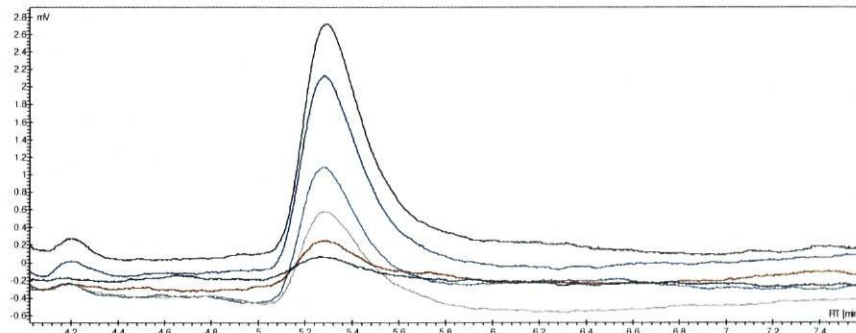


Figura 8.17 Cromatogramas obtidos para as soluções padrão de C944 (10,1 – 101 mg/L) com a coluna NH₂

Foram realizados ensaios com geotêxteis B04, obtendo-se a representação gráfica da Figura 8.18.

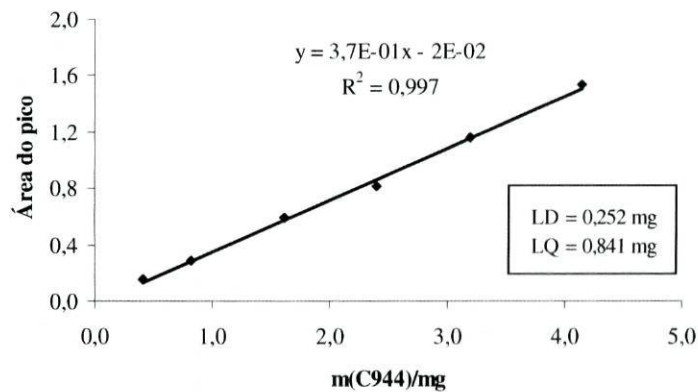


Figura 8.18 Curva de calibração obtida utilizando diferentes massas de geotêxtil B04, com a coluna NH₂

O teor de C944 nas amostras analisadas (Tabela 8.10) foi obtido através dos dois métodos de quantificação utilizados e os resultados encontram-se nas tabelas seguintes.

Tabela 8.11 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B02 analisadas utilizando a coluna NH₂

	Curva de calibração Padrões	Curva de calibração Geotêxteis
Equação da curva	$y=8,2E-03x+2E-03$	$y=3,7E-01x-2E-02$
% C944	$0,17 \pm 0,02$	$0,19 \pm 0,02$
% C944_{fabricante}	0,2	

Tabela 8.12 Quantificação do C944 em amostras de geotêxtil B04 utilizando a coluna NH₂

	Curva de calibração Padrões	Curva de calibração Geotêxteis
Equação da curva	$y=8,2E-03x+2E-03$	$y=3,7E-01x-2E-02$
% C944	$0,36 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$
% C944_{fabricante}	0,4	

Em ambas as amostras (B02 e B04) os teores de C944 calculados a partir dos dois métodos de quantificação encontram-se bastante próximos, ao contrário do que aconteceu nos casos anteriores (coluna de exclusão molecular e C₁₈). No entanto, por se considerar mais correcta a quantificação através da curva de calibração utilizando diferentes massas de geotêxtil, por ter em conta o rendimento da extracção, será este o método utilizado para a determinação do teor de aditivo nas amostras em estudo.

8.3.3 Análise de amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação

De seguida apresentam-se os resultados obtidos, para o teor de aditivo em amostras de geotêxteis sujeitas a diversas condições de degradação. As condições dos ensaios de degradação em estudo encontram-se descritas no ponto 7.1.

8.3.3.1 Imersão em líquidos

Foram imersas amostras de geotêxtil B04 em soluções de H₂SO₄ e de NaOH, de acordo com o descrito no ponto 7.1.1. Quer no caso da imersão em ácido, quer em meio alcalino, a degradação é praticamente total; na amostra imersa em ácido observou-se 95% de perda de C944 e não foi detectado o aditivo na amostra imersa em meio alcalino.

A imersão dos materiais em solução aquosa provoca a perda do aditivo por difusão e posterior remoção, tal como foi descrito no ponto 2.1. De acordo com Haider & Karlsson (1999b), para valores de pH mais baixos, a perda de C944 é mais rápida, provavelmente devido à maior solubilidade do aditivo (protonação dos grupos amina). No entanto, as perdas verificadas no presente trabalho poderão estar relacionadas com a temperatura a que se

efectuou a imersão (90 °C) visto que as temperaturas elevadas facilitam o processo de difusão e remoção do C944 da matriz polimérica.

8.3.3.2 Termo-oxidação

Na termo-oxidação pelo método do forno, as perdas de C944 não são significativas e não variam com o aumento do tempo de exposição (Figura 8.19). Confirma-se assim uma boa resposta do aditivo mesmo a altas temperaturas. Por outro lado, o teor de C944 nos materiais ensaiados pelo método do autoclave é praticamente nulo já que não foi detectado sinal analítico. Conclui-se que os ensaios em autoclave apresentam um maior poder de degradação nos geotêxteis do que os ensaios em estufa (método do forno), facto que foi comprovado por ensaios mecânicos.

A principal razão para esta diferença de resultados poderá estar relacionada com o facto de no autoclave as amostras estarem imersas em água oxigenada facilitando a remoção do C944, apresentando um comportamento idêntico à situação anterior (ponto 8.3.3.1).

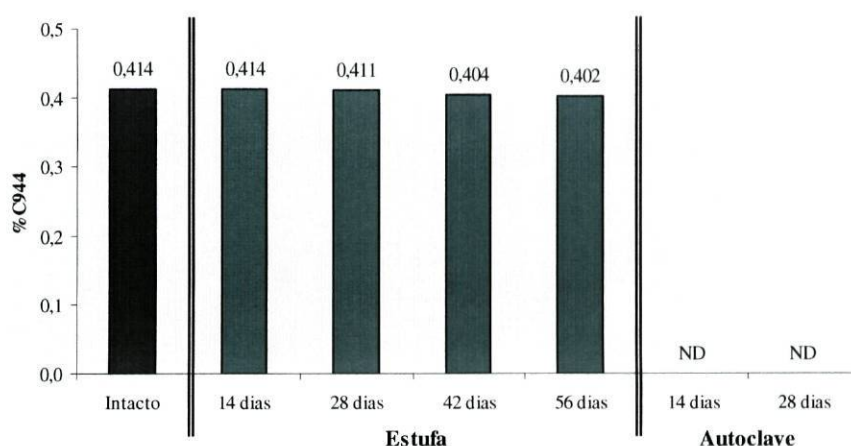


Figura 8.19 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos à termo-oxidação

8.3.3.3 Combinação de imersão em soluções de cátions metálicos e termo-oxidação

Nos geotêxteis sujeitos previamente a imersão em soluções de ferro (III) e zinco (II), a %C944 diminui com o tempo de exposição à termo-oxidação. Efectuando a imersão dos materiais em solução de Fe(III), a perda de C944 (9,5%) é bastante inferior à que se obtém quando os materiais são imersos na solução de Zn(II) (48%), o que leva a concluir que o Zn(II) por si só tem um efeito mais acentuado na degradação do C944 (Figura 8.20). No

entanto, a perda de aditivo nos materiais imersos em solução de Fe(III) e sujeitos à termo-oxidação é mais acentuada do que no caso do Zn(II). Logo, conclui-se que o Fe(III) tem um efeito catalítico superior ao do Zn(II), na oxidação do PP.

Como as soluções em questão foram acidificadas com ácido nítrico (ver ponto 7.1.3), foram também comparados estes resultados de Fe(III) e Zn(II) com os da imersão em ácido nítrico e verificou-se que a influência deste último na diminuição do teor de C944 nos materiais é pouco significativa.

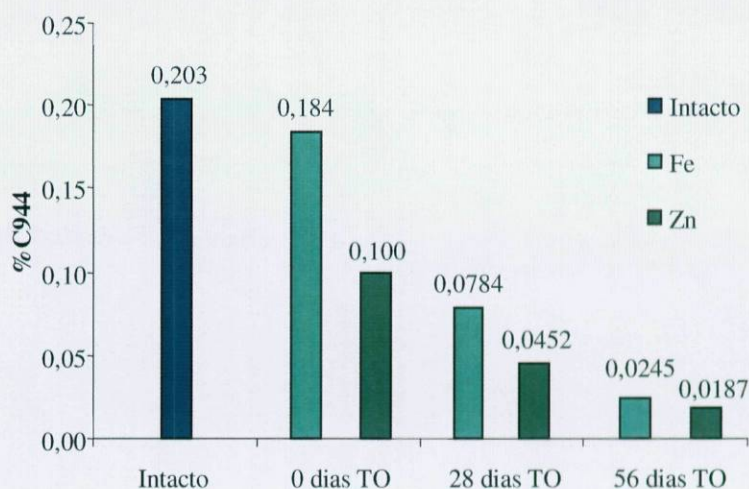


Figura 8.20 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis imersos nas soluções de ferro e zinco expostos à termo-oxidação em estufa

8.3.3.4 Radiação UV

A exposição à radiação UV provoca uma grande diminuição do teor de C944 nos materiais, como evidencia a Figura 8.21.

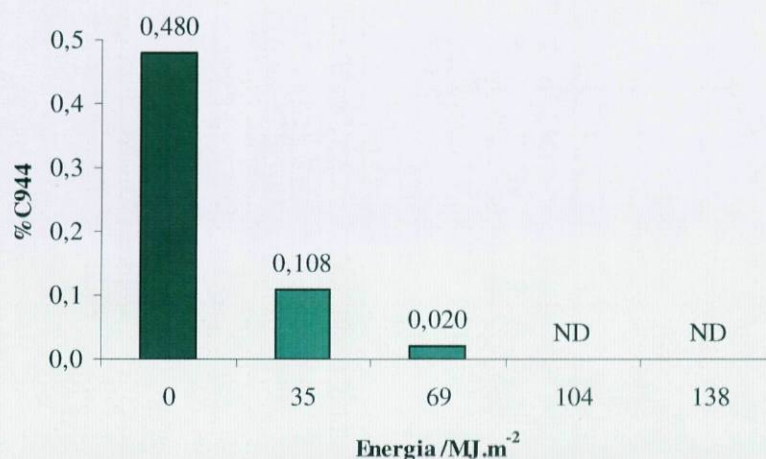


Figura 8.21 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos à radiação UV

Além da ligação das moléculas de aditivo à cadeia polimérica do PP poder dificultar a extracção do C944 das amostras de geotêxtil, a modificação química do C944 por reacções fotoquímicas pode estar na origem dos resultados obtidos (ver Anexo A-2).

8.3.3.5 Exposição ao ar livre

Como mostra a Figura 8.22, em ambos os tipos de geotêxtil (B02 e B04), verifica-se a diminuição do teor de C944 com o aumento do tempo de exposição, mais significativa durante o primeiro ano.

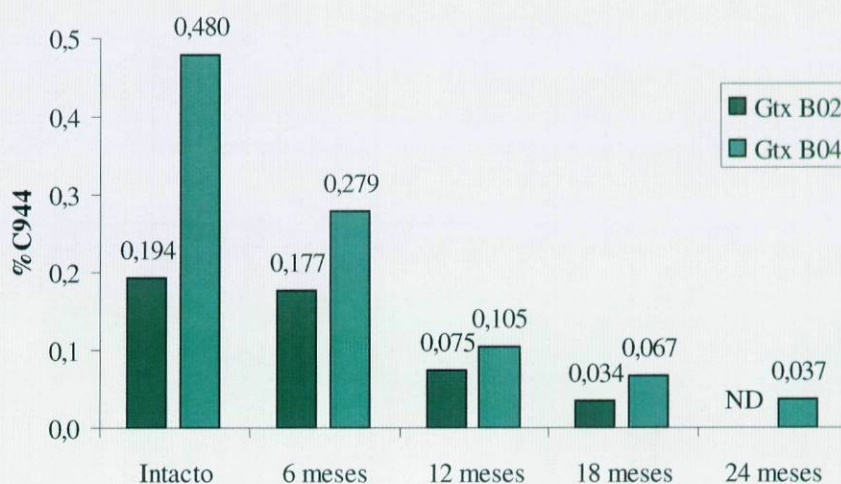


Figura 8.22 Resultados obtidos para a %C944 em geotêxteis expostos ao ar livre

A título de curiosidade, representou-se na Figura 8.23 a curva de consumo de C944 em função do tempo de exposição para as amostras de geotêxtil B04 expostas a condições climáticas reais. Verificou-se que o ajuste exponencial dos pontos experimentais confirma que se trata de um processo de primeira ordem, tal como foi descrito no ponto 3.2.1. Pela equação da curva obtida, estimou-se que para se atingir a perda praticamente completa de C944 são necessários cerca de 42 meses, nas condições de exposição utilizadas.

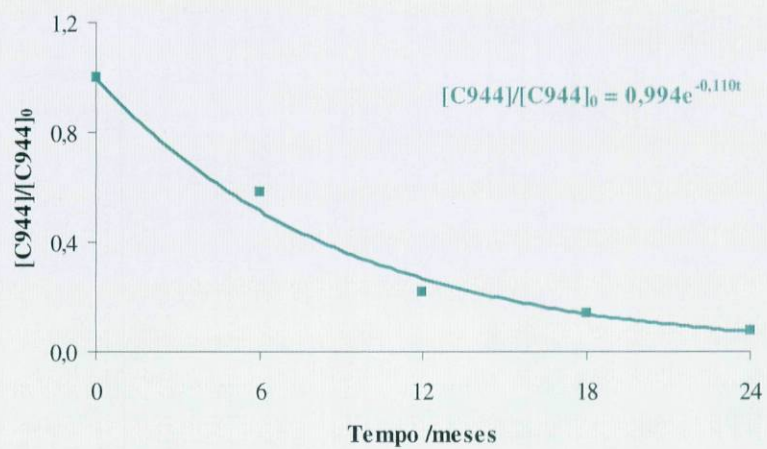


Figura 8.23 Evolução do consumo de C944 nas amostras de geotêxtil B04 expostas ao ar livre

9. Análise por espectroscopia de massa

Como complemento do trabalho realizado por HPLC-UV, foram efectuados alguns ensaios por espectroscopia de massa (MS). No entanto, por terem sido ensaios feitos unicamente com o objectivo de avaliar a presença ou não dos aditivos nos materiais estudados, os resultados apresentados de seguida são apenas de carácter qualitativo.

A análise de amostras intactas de geotêxtil com diferentes massas permitiu obter informação acerca do seu espectro de massa bem como da quantidade de material necessário na extracção para que os sinais fossem bem visíveis.

O método de análise das amostras dividiu-se em cinco passos:

1. Corte e pesagem de $0,4000 \pm 0,0050$ g de geotêxtil.
2. Adição de 20,00 mL de clorofórmio.
3. Extracção por ultra-sons a 60 °C durante 60 minutos.
4. Filtração dos extractos.
5. Análise por MS¹ (condições na Tabela 9.1).

Tabela 9.1 Condições da espectroscopia de massa

Fonte de ionização	Electrospray (ESI) em modo positivo
Analizador de massa	Quadropolo
Temperatura do capilar	275,00 °C
Voltagem da fonte de ionização	5,00 kV
Intensidade da descarga na fonte	80,00 uA
Voltagem do capilar	15,00 V
Intervalo de massa	250,0-2000,0 m/z

¹ Antes da introdução no espectrómetro de massa, as amostras foram filtradas em linha através de um filtro de pressão (colocado em substituição da coluna cromatográfica).

9.1 Identificação do C944 nos geotêxteis

A identificação dos picos característicos foi feita por análise de vários padrões e de amostras de geotêxtil. A Figura 9.1 apresenta o espectro de massa obtido para uma solução padrão de C944 (19,9 mg/L) preparada em clorofórmio.

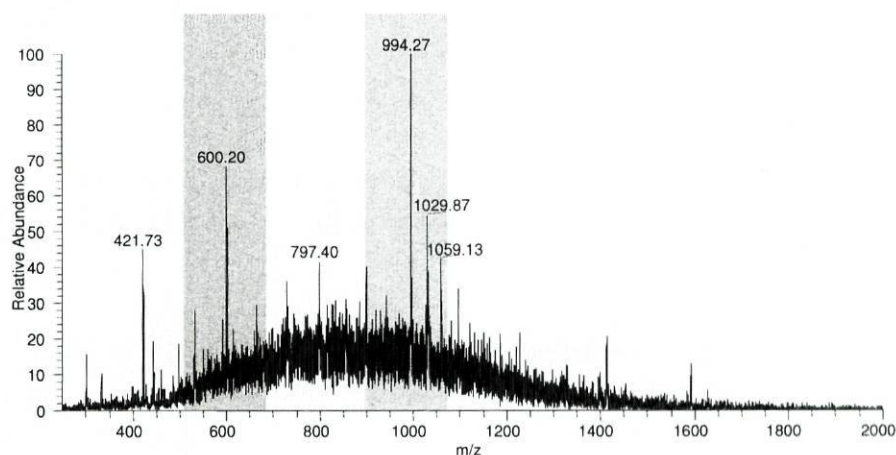


Figura 9.1 Espectro de massa obtido para uma solução padrão de C944 (19,9 mg/L)

Da análise dos espectros de massa de vários padrões conclui-se que existem dois picos característicos com aproximadamente 600 e 994 (m/z). Como referido anteriormente, não é possível quantificar o aditivo. No entanto, conseguiu-se detectar o aditivo para concentrações superiores a 1 mg/L.

A Figura 9.2 representa o espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04.

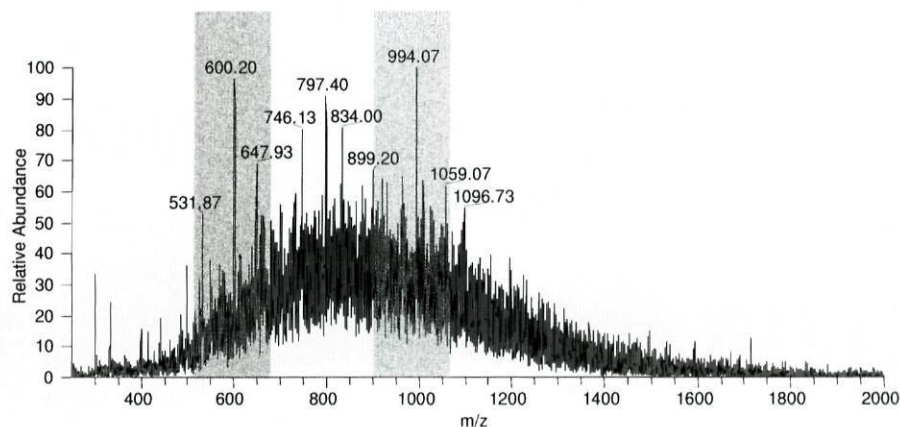


Figura 9.2 Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 (m(gtx)=0,2978 g)

A partir dos valores obtidos e atendendo à estrutura molecular do aditivo, obtêm-se as fragmentações representadas na Figura 9.3 (Juo *et al.*, 1995).

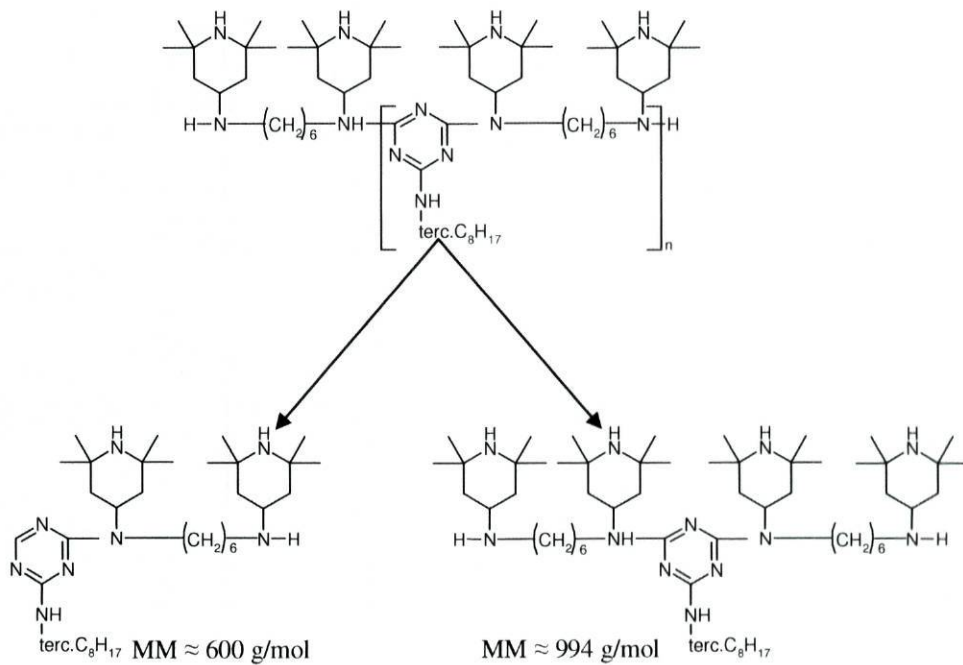


Figura 9.3 Representação esquemática das fragmentações do C944

9.2 Análise de amostras de geotêxtil degradadas

De seguida são apresentados os resultados obtidos para amostras degradadas¹ de geotêxtil B04 (Tabela 9.2) comparando-os com os obtidos pelo método cromatográfico (coluna NH₂). Como foi referido anteriormente, as conclusões para a espectrometria de massa são relativas à presença ou ausência do aditivo nas amostras consideradas. Uma vez que não surgem os dois picos característicos (600 e 994 m/z) no espectro de massa, conclui-se que o C944 não é detectado. Os espectros de massa de algumas amostras analisadas encontram-se no Anexo A-1.

¹ As condições de degradação das amostras analisadas por MS encontram-se descritas no ponto 7.1.

Tabela 9.2 Comparação dos resultados das análises por HPLC-UV e MS*

Tipo de degradação		HPLC-UV (% C944)	MS
Imersão em líquidos	H ₂ SO ₄	0,021	D
	NaOH	ND	ND
Termo-oxidação (autoclave)	14 dias	ND	ND
	28 dias	ND	ND
Termo-oxidação (estufa)	14 dias	0,414	D
	28 dias	0,411	D
	42 dias	0,404	D
	56 dias	0,402	D
QUV	35 MJ/m ²	0,106	D
	69 MJ/m ²	0,040	ND
	104 MJ/m ²	ND	ND
	138 MJ/m ²	ND	ND
Ar livre	6 meses	0,300	D
	12 meses	0,149	D
	18 meses	0,103	ND
	24 meses	0,073	D

* Os resultados assinalados a vermelho são aqueles em que não se verifica concordância entre as duas metodologias de análise.

D- detectado (> 0,005 % de C944)

ND- não detectado

Verifica-se então que os resultados obtidos por HPLC-UV estão de acordo com a análise por MS, excepto nos dois casos assinalados a vermelho. A explicação para a diferença observada nessas amostras poderá estar relacionada com a presença de interferentes que afectam o resultado na detecção espectrofotométrica ou na detecção de massa. Contudo, a associação da separação cromatográfica, com uma coluna NH₂, com a detecção por espectroscopia de massa poderá ser uma boa solução para a determinação do C944 em geotêxteis.

10. Análise por FTIR de amostras fotodegradadas

O estudo das amostras de geotêxtil sujeitas a condições de degradação é de enorme utilidade para avaliar a durabilidade destes materiais nas situações reais. Com o presente estudo pretendeu-se avaliar o grau de degradação de materiais expostos à radiação UV e correlacionar esses dados com os resultados do teor do aditivo C944. A caracterização das amostras foi feita através de três técnicas:

- cromatografia líquida de alta eficiência com detecção espectrofotométrica (HPLC-UV) para a determinação do teor de C944;

- espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para a determinação de compostos de degradação da matriz polimérica constituídos por grupos carbonilo;

- microscopia electrónica de varrimento (SEM) para a avaliação da degradação física das fibras de PP que constituem os geotêxteis.

Nas figuras seguintes observam-se os efeitos da radiação UV em amostras de geotêxtil sem C944 (Figura 10.1) e com 0,4% de aditivo (Figura 10.2). De salientar que no caso das amostras não estabilizadas, a energia de radiação UV incidente necessária para provocar danos visíveis nos materiais é muito inferior àquela à qual foram expostas amostras estabilizadas sem causar o mesmo tipo de danos.



Figura 10.1 Amostras de geotêxtil B00 expostas a radiação UV de energia 35 MJ/m²

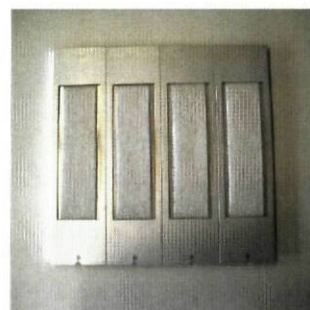


Figura 10.2 Amostras de geotêxtil B04 expostas a radiação UV de energia 104 MJ/m²

A análise por FTIR foi realizada para amostras de geotêxtil B02 e B04 expostas à radiação UV no QUV (condições dos ensaios de degradação no ponto 7.1.4). As pastilhas para análise foram preparadas a partir de cerca de 6 mg de fibras de geotêxtil. A comparação dos espectros de infravermelho de amostras intactas (que não sofreram degradação) e degradadas permitiu verificar o aparecimento de uma banda centrada a 1720 cm^{-1} na análise das amostras degradadas, que aumentou com o aumento da energia de radiação incidente (Figura 10.3).

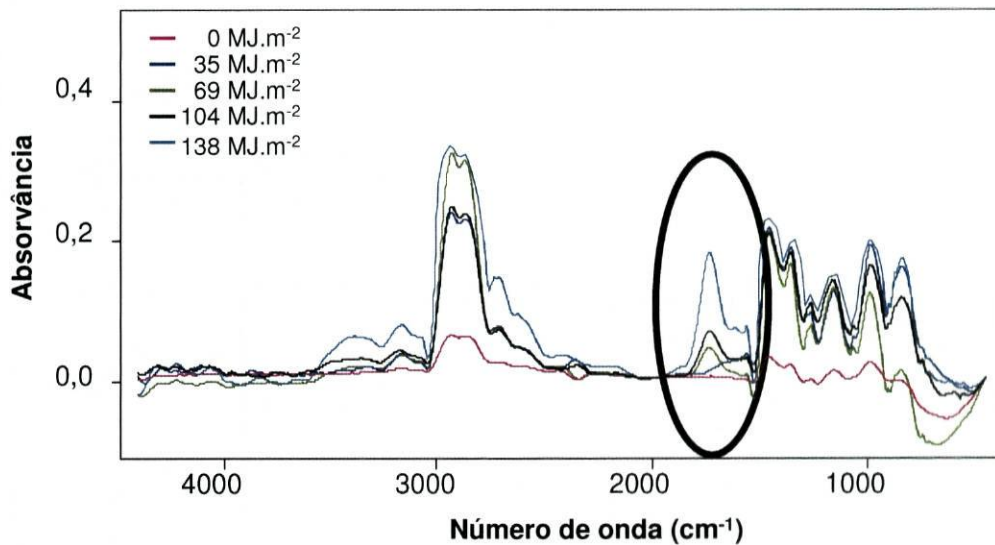
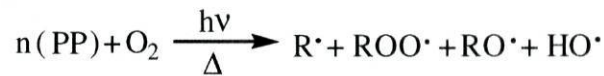


Figura 10.3 Espectros de infravermelho de amostras de geotêxtil B02

A absorvância dessa banda é proporcional à quantidade de compostos com grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) existentes na amostra. Esses compostos derivam do processo de oxidação do PP, de acordo com a seguinte reação (Gijssman & Dozeman, 1996):



Os valores de absorvância obtidos para as amostras analisadas encontram-se registados na Figura 10.4.

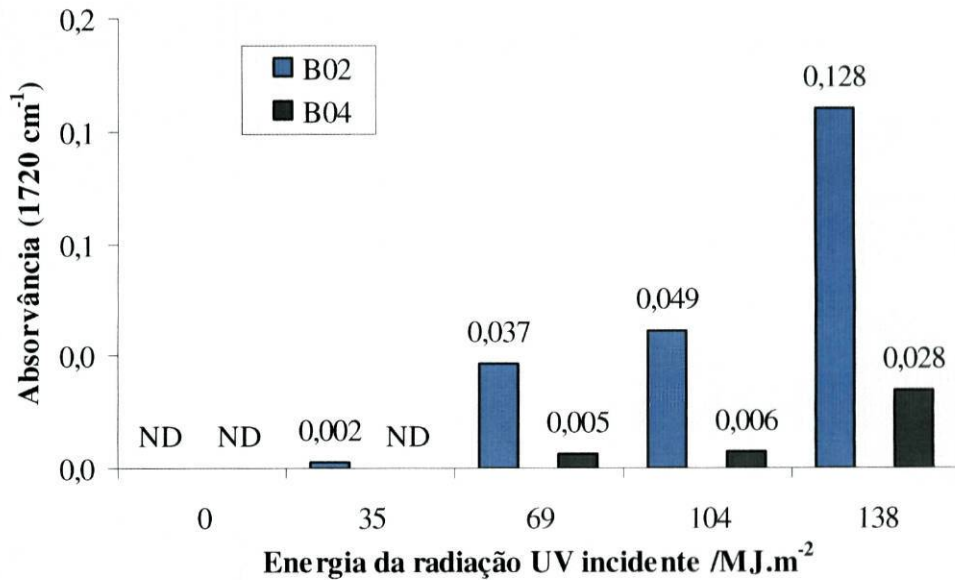


Figura 10.4 Evolução da absorvância (a 1720 cm⁻¹) com a radiação UV incidente e com o teor de C944 nas fibras de geotêxtil

A absorvância da banda centrada em 1720 cm⁻¹ aumenta, com o aumento da radiação incidente. No entanto, os valores obtidos para o geotêxtil com maior teor de C944 (0,4%) são inferiores aos obtidos para as amostras com 0,2% de C944. Além disso, no caso das amostras B04 verifica-se um período de indução superior. Isto é, a adição de maior quantidade de estabilizador permite aumentar a resistência inicial à oxidação (ver ponto 2.5.1). Deste modo, conclui-se que o C944 desempenha um importante papel na estabilização do PP na degradação pela radiação UV.

Na Figura 10.5 encontram-se representados os resultados obtidos por FTIR e por HPLC-UV (condições cromatográficas no ponto 8.3). Verifica-se que a diminuição do teor de C944 nos geotêxteis expostos à radiação UV é acompanhada de um aumento da absorvância da banda centrada a 1720 cm⁻¹.

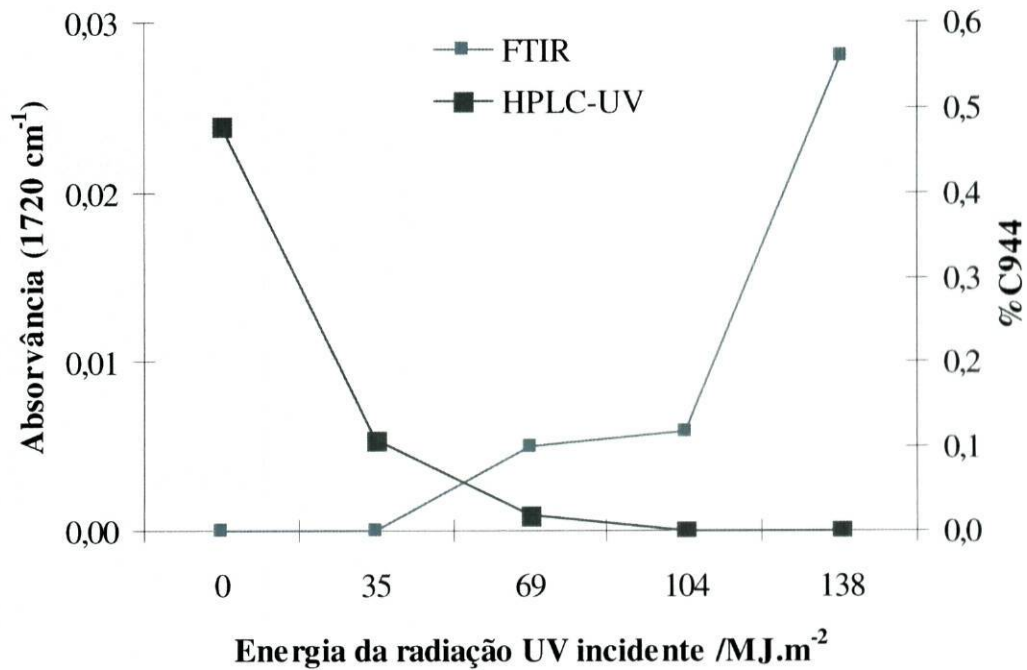


Figura 10.5 Comparação do grau de degradação dos geotêxteis B04 com os valores obtidos para a %C944

A análise por SEM permitiu avaliar as alterações morfológicas sofridas por estas amostras. Na Figura 10.6 apresentam-se as imagens obtidas por SEM para amostras de geotêxtil B02 e B04 expostas a diferentes energias de radiação UV incidente. Para a energia de radiação mais baixa (35 MJ/m²), as fibras de geotêxtil B02 apresentam mais fissuras do que as fibras estabilizadas com maior percentagem de C944 (B04). A 69 MJ/m², as fibras com 0,2% de C944 (B02) apresentam notoriamente uma maior degradação quando comparadas com o geotêxtil B04. Estas imagens permitem confirmar os resultados obtidos por FTIR que comprovam a eficácia do C944 na protecção contra a fotodegradação dos geotêxteis de PP.

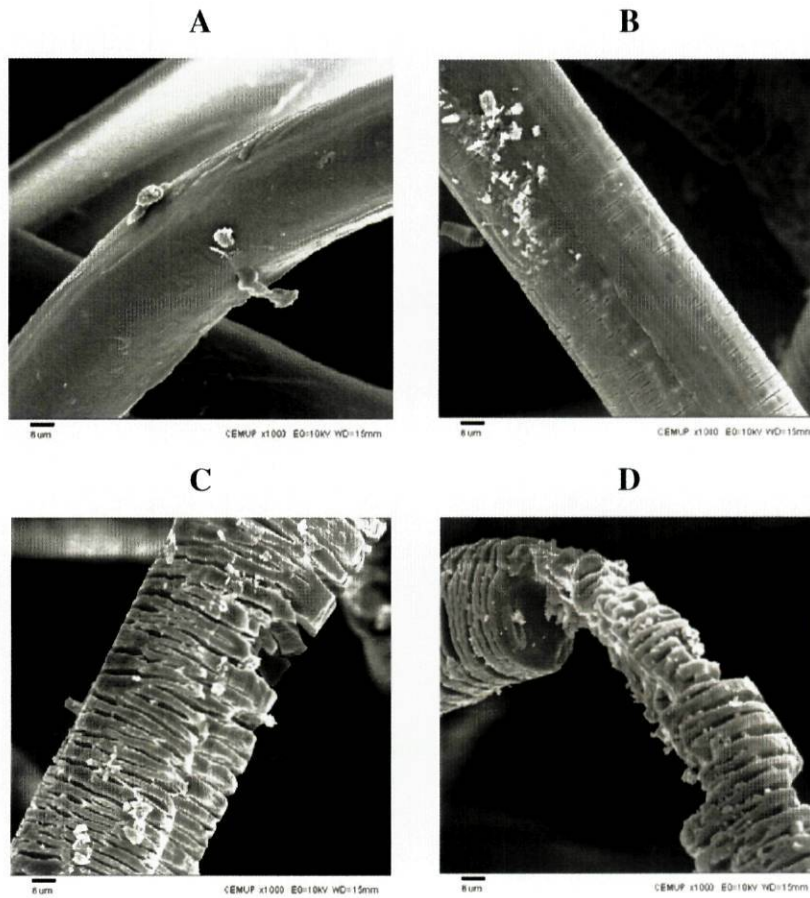


Figura 10.6 Imagens de SEM (x1000) de amostras de geotêxtil B02 antes (A) e depois da exposição à radiação UV de energia 35 MJ/m² (B), 69 MJ/m² (C) e 104 MJ/m² (D)

11. Conclusões e propostas de trabalho futuro

Neste trabalho foram desenvolvidas três metodologias analíticas para a determinação do C944 em amostras de geotêxtil de PP. A extração do aditivo dos materiais foi efectuada por ultra-sons e determinado espectrofotometricamente após separação cromatográfica usando três tipos de coluna: exclusão molecular, C₁₈ e amina (NH₂).

O C944 foi quantificado nos geotêxteis, em amostras intactas e degradadas, usando o método da curva de calibração com soluções padrão e um método de calibração que utiliza diferentes massas de geotêxtil com teor de aditivo conhecido. Este último método foi o adoptado uma vez que tem em conta o rendimento do processo de extração.

As separações cromatográficas por exclusão molecular e C₁₈ colocaram algumas dificuldades na determinação do C944, especialmente no caso de amostras de material sujeitas a diferentes condições de degradação. As diferentes massas moleculares do C944 nas amostras e a formação de compostos de degradação parecem ser a principal causa do menor sucesso destas duas metodologias. No entanto, será importante a continuação do trabalho com a coluna de exclusão molecular, eventualmente para a caracterização das amostras de geotêxtil no que diz respeito à variação de massa molecular nas amostras degradadas. Por outro lado, devido às dificuldades encontradas com as colunas de fase reversa, a fase normal (polar) poderá ser a solução.

A utilização da coluna NH₂ permitiu bons resultados analíticos e representou um avanço na determinação do C944 em amostras degradadas. Foram analisadas várias amostras de geotêxtil com diferentes teores do aditivo expostas a diferentes condições de degradação. A análise desses materiais permitiu concluir que a diminuição do teor de C944 é maior em amostras imersas em meios ácido e alcalino, e termo-oxidação a pressão elevada. Deste modo, considera-se a remoção do aditivo pela solução aquosa e a temperatura como os factores dominantes (Haider & Karlsson, 1999b).

A monitorização do C944 em amostras sujeitas à radiação UV (em laboratório ou ao ar livre) permitiu concluir que o teor de aditivo diminui à medida que aumenta a radiação incidente (ou o tempo de exposição). A transformação química do C944 devido a reacções fotoquímicas é a responsável pela diminuição do estabilizador (Scoconi *et al.*, 2000).

A exposição dos geotêxteis à termo-oxidação através do método do forno não provocou um consumo/perda de C944 significativa.

As análises efectuadas por espectrometria de massa contribuíram para a confirmação (qualitativa) de resultados obtidos por HPLC-UV, abrindo as portas para a utilização deste tipo de detecção associado a uma coluna cromatográfica.

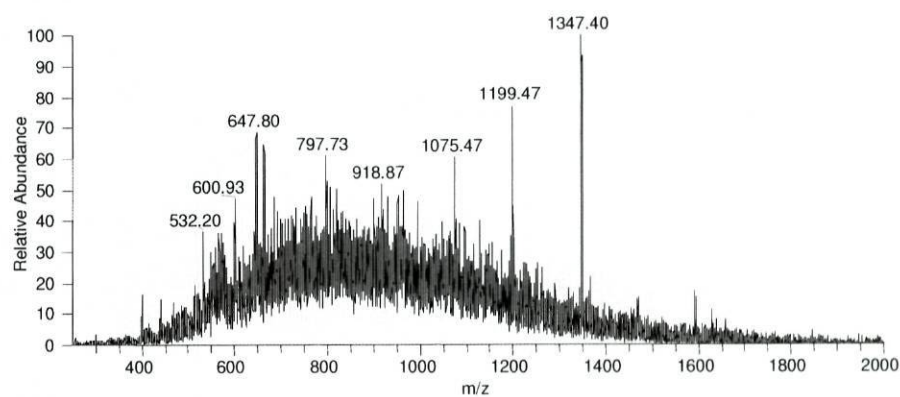
A análise por FTIR permitiu avaliar a degradação das amostras de geotêxtil expostas à radiação UV e relacionar esses dados com os valores de teor de C944 obtidos pelo método cromatográfico. A partir do aumento da banda do espectro de infravermelho centrada em 1720 cm^{-1} foi possível obter uma relação entre a degradação do PP e a importância do C944 na estabilização dos geotêxteis. Concluiu-se que a absorvância da banda em questão aumenta com o aumento da energia da radiação UV, traduzindo uma degradação crescente dos materiais. Por outro lado, os materiais com maior percentagem de aditivo (0,4%) apresentam menor degradação, quando comparados com os geotêxteis estabilizados com 0,2% de C944.

Além disso, a comparação dos valores obtidos por FTIR com os obtidos por HPLC-UV permitem verificar que a um aumento da degradação dos geotêxteis (aumento da absorvância) corresponde uma diminuição do teor de C944 nos materiais. Logo, ao mesmo tempo que o consumo/perda do C944 promove a degradação do polímero, essa diminuição do teor de aditivo é acelerada pela degradação do PP (Haider & Karlsson, 2001). Será de grande interesse continuar a apostar no FTIR para outras amostras sujeitas a outras condições de degradação.

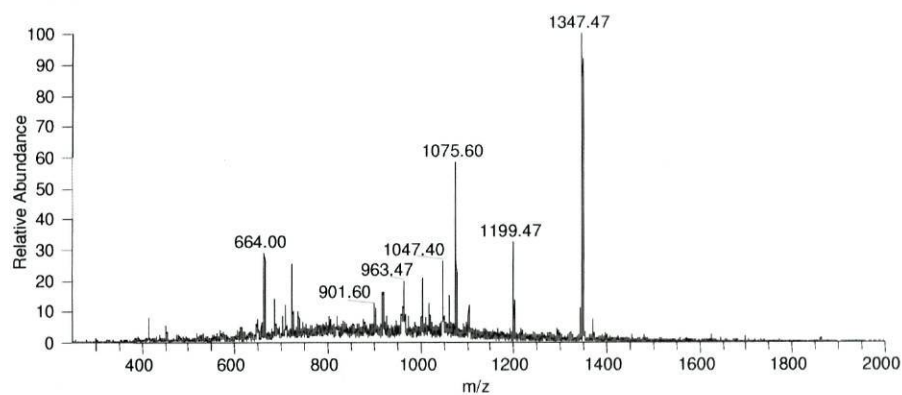
Anexos

Anexo A-1: Espectros de massa obtidos para amostras de geotêxtil expostas a diferentes condições de degradação

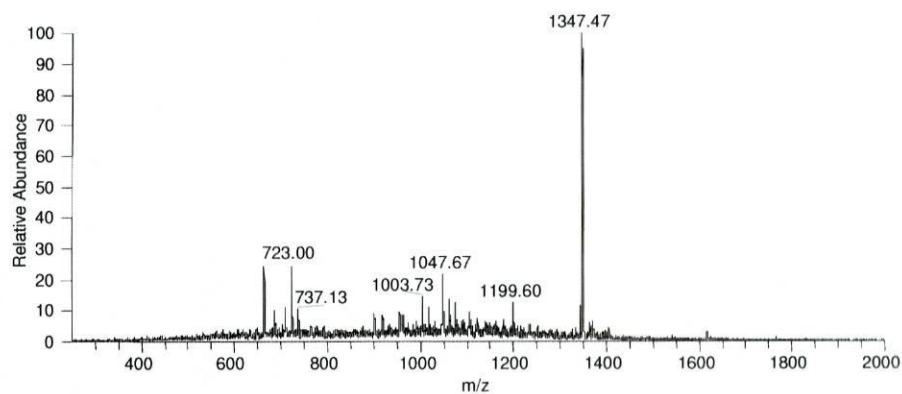
Anexo A-2: Mecanismo de estabilização das HALS



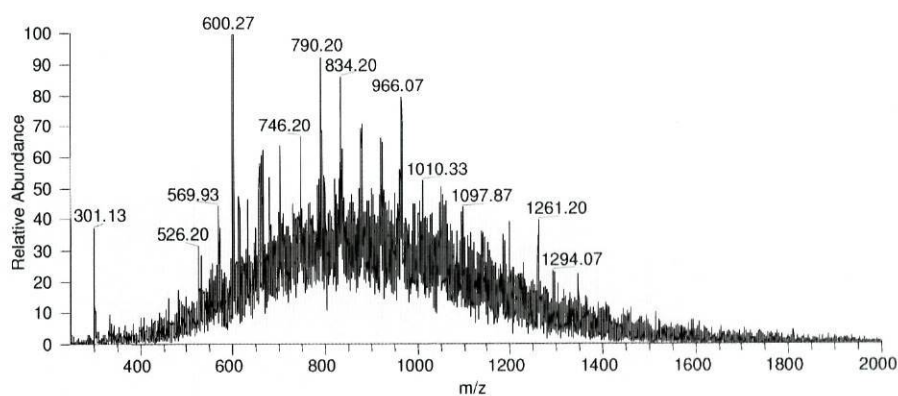
Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após imersão em H_2SO_4



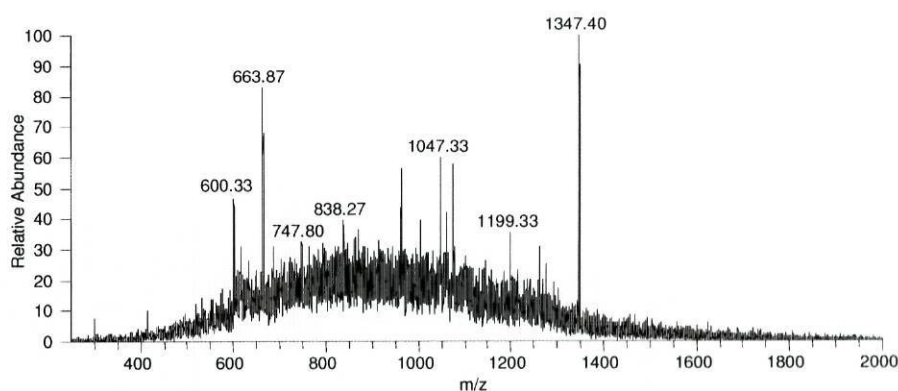
Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após imersão em NaOH



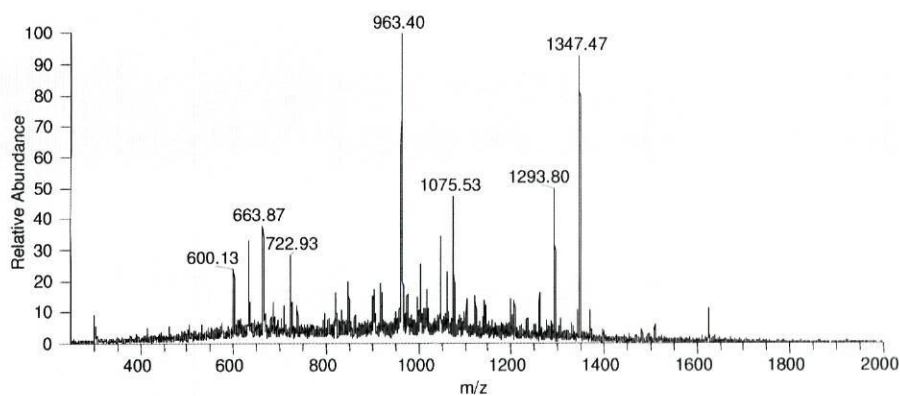
Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após 14 dias no autoclave



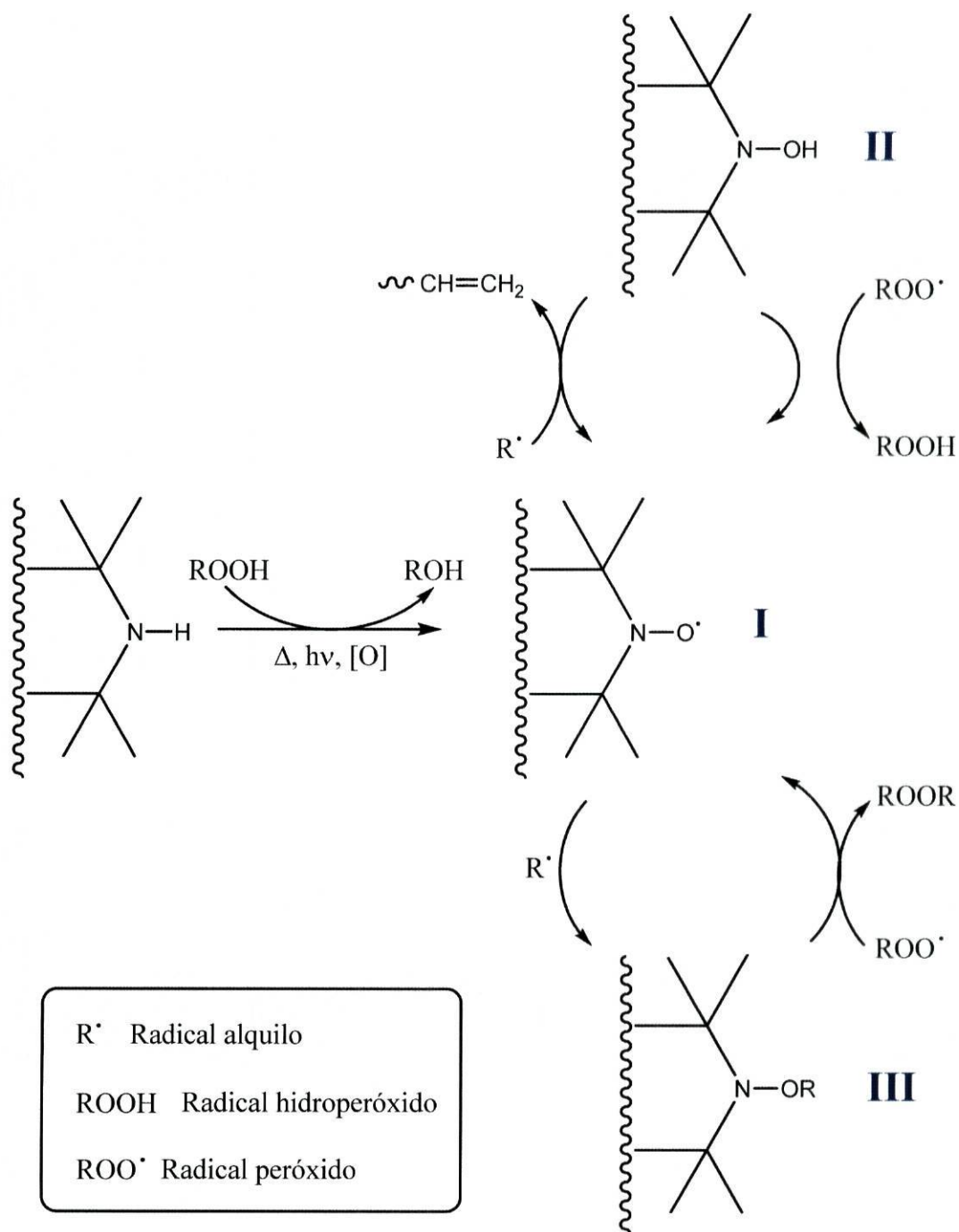
Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após 14 dias na estufa



Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após exposição à radiação UV no QUV (35 MJ/m²)



Espectro de massa obtido para uma amostra de geotêxtil B04 após exposição ao ar livre (6 meses)



Mecanismo de foto-estabilização das HALS (Adaptado de: Scoconi et al., 2000)

Referências bibliográficas

- Bart, J.C.J. (2005) *Additives in polymers-industrial analysis and applications*, cap. 1, John Wiley & Sons Ltd.
- Caceres, A., Ysambertt, F., Lopez, J., Marquez, N. (1996) "Analysis of Photostabilizer in High-Density Polyethylene by Reverse-Phase and Normal-Phase HPLC", *Separation Science and Technology* 31: 2287-2298.
- Carrott, M.J., Jones, D.C., Davidson, G. (1998) "Identification and analysis of polymer additives using packed-column supercritical fluid chromatography with APCI mass spectrometric detection" *Analyst* 123: 1827-1833
- Chanda, M., Roy, S.K. (2007) *Plastics technology handbook* 4^a ed., cap. 1, CRC Press.
- Costa, C. (1999) *Fluência de geotêxteis*, Tese de Mestrado em Geotecnia, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.
- Coulier, L., Kaal, E.R., Tienstra, M., Hankemeier, Th. (2005) "Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-ultraviolet absorbance detection-evaporative light scattering detection" *Journal of Chromatography A* 1062: 227-238.
- Duarte, I. (2005) "Determinação de aditivos em materiais geossintéticos", Tese de Seminário em Química, FCUP
- Farajzadeh, M.A., Eskandar, S.G., Ranji, A., Feyz, E. (2007) "HPLC technique for quantitation of Chimassorb 944, and its evaluation in analysis of real and standard samples of polyolefins" *Microchimica Acta* 159: 363-369
- Freitag, W. (1988) "Determination of the polymeric light stabilizer Chimassorb 944 in polyolefins by reversed-phase high-performance liquid chromatography", *Journal of Chromatography* 450: 430-432
- Gaiani, L., Herzfeld, D. (1994) "Analytical Method for Chimassorb 944 FD (KBC-234/2)", Ciba-Geigy Additives

- Gijsman, P., Dozeman, A. (1996) "Comparison of the UV-degradation chemistry of unstabilized and HALS-stabilized polyethylene and polypropylene", *Polymer Degradation and Stability* 53: 45-50
- Haider, N., Karlsson, S. (1999a) "A rapid ultrasonic extraction technique to identify and quantify additives in poly(ethylene)", *The Analyst* 124: 797-800
- Haider, N., Karlsson, S. (1999b) "Migration and release profile of Chimassorb 944 from low-density polyethylene film (LDPE) in simulated landfills", *Polymer Degradation and Stability* 64: 321-328
- Haider, N., Karlsson, S. (2001) "Loss of Chimassorb 944 from LDPE and identification of additive degradation products after exposure to water, air and compost", *Polymer Degradation and Stability* 74: 103-112
- Hsiao, S.T., Tseng, M.C., Chen, Y.R., Her, G.R. (2001) "Analysis of polymer additives by Matrix-Assisted Laser Desorption Ionization/Time of Flight Mass Spectrometer using Delayed Extraction and Collision Induced Dissociation", *Journal of the Chinese Chemical Society* 48:1017-1027
- Juo, C.G., Chen, S.W., Her, G.R. (1995) "Mass spectrometric analysis of additives in polymer extracts by desorption chemical ionization and collisional induced dissociation with B/E linked scanning", *Analytica Chimica Acta* 311: 153-164
- Kay, D., Blond, E., Mlynarek, J. (2004) "Geosynthetics durability: a polymer chemistry issue", 57th Canadian Geotechnical Conference, Quebec, Canada
- Koerner, G.R., Hsuan, Y.G., Koerner, R.M. (2007) "The durability of geosynthetics" in *Geosynthetics in civil engineering* (Sarsby, R.W.), Woodhead Publishing Ltd.
- Mansouri, H., Yagoubi, N., Ferrier, D. (1998) "Extraction of Polypropylene Additives and Their Analysis by HPLC" *Chromatographia*, 48: 491-496
- Miller, J.C., Miller, J.N. (1993) *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood
- Peña, J.M., Allen, N.S., Edge, M., Liauw, C.M., Noiset, O., Valange, B. (2001) "Factors affecting the adsorption of stabilisers on to carbon black (flow micro-calorimetry studies) - Part II Hindered amine light stabilisers (HALS)", *Journal of Materials Science* 36: 4419-4431

- Perkins, S.W. (2007) "The material properties of geosynthetics" in *Geosynthetics in civil engineering* (Sarsby, R.W.), Woodhead Publishing Ltd.
- Pospíšil, J., Pilař, J., Nešpůrek, S. (2007) "Exploitation of the Complex Chemistry of Hindered Amine Stabilizers in Effective Plastics Stabilization", *Journal of Vinyl Additive and Technology* 13:119-132
- Ramos, A.I. (2006) "Determinação de aditivos em materiais sintéticos", Tese de Seminário em Química, FCUP
- Rollin, A.L. (2004) "Long term performance of geotextiles", *57th Canadian Geotechnical Conference*, Quebec, Canadá
- Schabron, J.F., Fenska, L.E. (1980) "Determination of BHT, Irganox 1076, and Irganox 1010 Antioxidant Additives in Polyethylene by High Performance Liquid Chromatography", *Analytical Chemistry* 52: 1411-1415
- Schmutz, T., Stadler, U. (2003) "Advanced Processing and Light Stabilisers for Rotational Moulding", Ciba Specialty Chemicals
- Scoponi, M., Cimmino, S., Kaci, M. (2000) "Photo-stabilisation mechanism under natural weathering and accelerated photo-oxidative conditions of LDPE films for agricultural applications", *Polymer* 41: 7969-7980
- Trones, R., Andersen, T., Greibrokk, T., Hegna, D.R. (2000) "Hindered amine stabilizers investigated by the use of packed capillary temperature-programmed liquid chromatography I. Poly((6-((1,1,3,3-tetramethylbutyl)-amino)-1,3,5-triazine-2,4-diyl)(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino)-1,6-hexanediyl((2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)imino))", *Journal of Chromatography A* 874: 65-71
- Vanderburg, H. J., Clifford, A. A., Bartle, K. D., Carroll, J., Newton, J., Garden, L. M., Dean, J. R., Costley, C. T. (1997) "Analytical Extraction of Additives From Polymers", *The Analyst* 122: 101R-115R
- Walzak, M.J., McIntyre, N.S., Prater, T., Kaberline, S., Graham, B.A. (1999) "Detection and Mapping of Chimassorb 944FD Antioxidant Additive in Polyethylene Using TOF-SIMS", *Analytical Chemistry* 71: 1428-1430

Ye, Y., King III, R.E. (2003) Additives for polyolefin film products: an overview of chemistry and effects”, Ciba Specialty Chemicals