

# A IMPORTÂNCIA DA INCORPORAÇÃO DE ADITIVOS QUÍMICOS NOS GEOTÊXTEIS DE POLIPROPILENO

## THE IMPORTANCE OF THE INCORPORATION OF CHEMICAL ADDITIVES ON POLYPROPYLENE GEOTEXTILES

Carneiro, José Ricardo, *FEUP, Porto, Portugal, rcarneir@fe.up.pt*

Almeida, Paulo Joaquim, *FCUP, Porto, Portugal, pjalmeid@fc.up.pt*

Lopes, Maria de Lurdes, *FEUP, Porto, Portugal, lcosta@fe.up.pt*

### RESUMO

Os geotêxteis aplicados em estruturas de engenharia civil podem estar expostos a vários agentes de degradação físicos e/ou químicos. Uma vez que os geotêxteis devem desempenhar determinadas funções durante um elevado período de tempo, é muito importante avaliar a sua resistência face aos diversos agentes de degradação. Neste trabalho foi estudada a durabilidade de geotêxteis não-tecidos de polipropileno face à imersão em soluções ácidas e alcalinas, à hidrólise, à termo-oxidação e à exposição a agentes climatéricos simulados artificialmente. Os geotêxteis foram especialmente fabricados com diferentes quantidades do aditivo químico Chimassorb 944 para avaliar o efeito deste composto na durabilidade dos materiais.

### ABSTRACT

Geotextiles applied in civil engineering structures may be exposed to several physical and/or chemical degradation agents. As geotextiles must perform specific functions for a long period of time, it is very important to evaluate their resistance against such degradation agents. In this paper the durability of non-woven polypropylene geotextiles against immersion in acid and alkaline solutions, hydrolysis, thermo-oxidation and artificial weathering was studied. The geotextiles were specially manufactured with different amounts of the chemical additive Chimassorb 944 to evaluate the effect of this compound on the durability of the materials.

### 1. INTRODUÇÃO

A degradação que os geotêxteis (GTXs) irão sofrer ao longo do tempo é uma das maiores limitações para a aplicação generalizada destes materiais na construção civil. A radiação solar e outros agentes climatéricos, as temperaturas elevadas, a oxidação, o contacto prolongado com soluções ácidas e alcalinas, a hidrólise e a actividade microbiológica são alguns dos agentes físicos e/ou químicos capazes de provocar a degradação dos GTXs [1]. A exposição prolongada dos GTXs a estes agentes de degradação pode causar um impacto negativo nas propriedades físicas, químicas, mecânicas e hidráulicas dos materiais, afectando a sua durabilidade e, consequentemente, o seu tempo de vida útil. Assim, a avaliação da durabilidade dos GTXs face aos diversos agentes de degradação é importante para assegurar que os materiais irão cumprir, durante o intervalo de tempo desejado, as funções para as quais foram instalados.

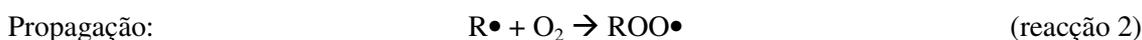
A termo-oxidação é uma das principais causas de degradação química dos GTXs e ocorre em situações em que os materiais se encontram na presença de oxigénio e expostos a temperaturas elevadas. Os GTXs expostos aos agentes climatéricos são danificados pela luz solar (principalmente devido aos raios ultravioleta), em combinação com a oxidação pelo oxigénio

atmosférico e com a hidrólise [2]. A degradação pela luz solar ocorre quando a energia fornecida pela radiação ultravioleta (UV) quebra as ligações moleculares da estrutura polimérica dos GTXs. Na presença de oxigénio, este processo iniciado pelos raios UV tem a denominação de foto-oxidação.

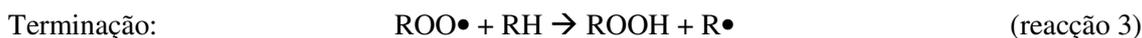
A oxidação dos GTXs é um fenómeno complexo que se processa por um mecanismo em cadeia constituído por 3 passos: iniciação, propagação e terminação [2,3]. O passo de iniciação é causado tipicamente por factores como a radiação UV (foto-oxidação) ou como a temperatura (termo-oxidação) e consiste na formação de um radical livre (R•) (reacção 1).



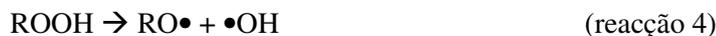
O oxigénio atmosférico reage prontamente com o radical livre formado (R•) dando origem a um radical peróxido muito reactivo ROO• (reacção 2).



O novo radical formado (ROO•) vai então extrair um átomo de hidrogénio a um polímero circundante (RH), dando origem a um hidroperóxido (ROOH) e a outro radical livre (R•) (reacção 3).



O hidroperóxido formado (ROOH) é muito instável, podendo ser facilmente convertido nos radicais RO• e •OH (reacção 4). Estes radicais podem extrair átomos de hidrogénio das cadeias poliméricas vizinhas e aumentar assim o grau de degradação.



O mecanismo de oxidação gera continuamente radicais livres extremamente reactivos, que vão degradar a estrutura polimérica dos GTXs. Este mecanismo de degradação em cadeia irá continuar até que todos os radicais livres formados sejam transformados em compostos não reactivos (por exemplo, pela acção de compostos antioxidantes). Assim, mesmo pequenas concentrações de radicais livres podem causar uma grande degradação nos GTXs.

A degradação dos GTXs por foto ou termo-oxidação é normalmente retardada pela incorporação de pigmentos e aditivos químicos, tais como antioxidantes e estabilizadores UV, na sua composição [2,4]. Os aditivos químicos, desde que incorporados correctamente, protegem os GTXs durante as várias fases do processo de fabrico e durante a subsequente exposição ao ambiente de utilização. O Chimassorb 944 (C944) (aditivo incorporado nos GTXs estudados neste trabalho) é um composto pertencente à família das HALS (do inglês, *Hindered Amine Light Stabilisers*) e é um aditivo principalmente aplicado na estabilização de poliolefinas contra os efeitos nocivos da radiação UV e da oxidação.

## 2. GEOTÊXTEIS

Foram estudados GTXs não-tecidos agulhados de polipropileno (PP) especialmente fabricados com diferentes quantidades do aditivo Chimassorb 944 (0%, 0,2% e 0,4%) (Quadro 1). As fibras utilizadas para o fabrico dos GTXs possuíam uma massa linear de 8 denier e foram cortadas com cerca de 7,5 cm de comprimento.

Quadro 1 – Principais características dos GTXs estudados

Geotêxtil	GTX com 0% de C944	GTX com 0,2% de C944	GTX com 0,4% de C944
Massa por unidade de área* (g.m <sup>-2</sup> )	283 (11%)	272 (7,8%)	263 (7,6%)
Espessura** (mm)	3,31 (3,5%)	3,24 (3,9%)	3,09 (4,8%)
Resistência à tracção*** (kN.m <sup>-1</sup> )	13,5 (7,1%)	13,6 (7,7%)	14,2 (6,7%)
Extensão na força máxima*** (%)	75,0 (8,3%)	81,6 (8,4%)	75,8 (8,3%)

\* determinado de acordo com a norma EN ISO 9864 [5]

\*\* determinado de acordo com a norma EN ISO 9863-1 [6]

\*\*\* determinado de acordo com a norma EN 29073-3 [7], valores na direcção de fabrico dos GTXs  
(entre parêntesis encontram-se os valores dos coeficientes de variação obtidos)

### 3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Imersão dos geotêxteis em soluções ácidas, alcalinas e neutras

Os GTXs foram imersos em soluções ácidas (ácido sulfúrico) e alcalinas (hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio) a diferentes temperaturas (60 °C e 90 °C) durante 3 ou 7 dias (Quadro 2). Os GTXs foram também imersos em água a 95 °C durante 28 dias.

Quadro 2 – Condições experimentais dos ensaios de imersão

Ensaio de imersão	Agente de degradação	Condições do teste
Ácido I*	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,025 mol.L <sup>-1</sup> ) pH ≈ 1,6	3 dias, 60 °C
Ácido II	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,10 mol.L <sup>-1</sup> ) pH ≈ 1	7 dias, 90 °C
Alcalino I*	Ca(OH) <sub>2</sub> (2,5 g.L <sup>-1</sup> )*** pH ≈ 12,4	3 dias, 60 °C
Alcalino II	NaOH (0,10 mol.L <sup>-1</sup> ) pH ≈ 13	7 dias, 90 °C
Hidrólise**	H <sub>2</sub> O pH ≈ 7	28 dias, 95 °C

\* determinado de acordo com a norma EN 14030 [8]

\*\* determinado de acordo com a norma EN 12447 [9]

\*\*\* solução saturada; solubilidade do [Ca(OH)<sub>2</sub> (25 °C)] ≈ 0,87 g.L<sup>-1</sup>

Após a imersão, os GTXs foram lavados de modo a remover quaisquer soluções ácidas ou alcalinas remanescentes e foram secos durante 7 dias ao abrigo da luz.

As propriedades mecânicas dos GTXs imersos (resistência à tracção e extensão na força máxima) foram determinadas (na direcção de fabrico do material) de acordo com a norma EN 29073-3 [7] (Quadro 3) e os resultados obtidos foram comparados com os resultados obtidos para materiais de referência (não sujeitos a qualquer tipo de degradação). As eventuais alterações ocorridas a nível microscópico na estrutura dos GTXs foram caracterizadas por microscopia electrónica de varrimento (MEV).

Quadro 3 – Condições experimentais dos ensaios de tracção-extensão (EN 29073-3)

Largura Geotêxtil	Comprimento Geotêxtil (entre garras)	n Amostras	Velocidade	Temperatura	Humidade relativa
50 mm	200 mm	5	100 mm.min <sup>-1</sup>	20 ± 2 °C	65 ± 5%

### 3.2 Exposição à termo-oxidação

O ensaio de termo-oxidação (Figura 1) envolveu a exposição dos GTXs à temperatura de 110 °C numa atmosfera normal de oxigénio (21% de O<sub>2</sub>) durante diferentes períodos de tempo (7, 9 e 11 dias para o GTX sem C944 e 14, 28, 42 e 56 dias para os GTXs estabilizados com 0,2% e 0,4% de C944).



Figura 1 – Ensaio de termo-oxidação

Após o ensaio de termo-oxidação, os GTXs foram acondicionados pelo menos durante 24 horas em local seco e ao abrigo da luz. A danificação mecânica ocorrida nos GTXs foi avaliada através de ensaios de tracção-extensão (na direcção de fabrico do material), de acordo com a norma EN ISO 10319 [10] (Quadro 4), e comparando os valores obtidos para os materiais expostos com os valores obtidos para materiais intactos. As eventuais alterações ocorridas nas fibras de PP a nível microscópico foram caracterizadas por MEV.

Quadro 4 – Condições experimentais dos ensaios de tracção-extensão (EN ISO 10319)

Largura Geotêxtil	Comprimento Geotêxtil (entre garras)	n Amostras	Velocidade	Temperatura	Humidade relativa
200 mm	100 mm	5	20 mm.min <sup>-1</sup>	20 ± 2 °C	65 ± 5%

### 3.3 Exposição a agentes climatéricos artificiais

A simulação do efeito dos factores climatéricos (radiação UV, chuva e orvalho) nos GTXs foi efectuada num equipamento laboratorial – o QUV (*Q-Panel Lab Products*, modelo *QUV/spray*) (Figura 2). A radiação UV foi obtida através de lâmpadas fluorescentes do tipo UVA-340 (passo de exposição à radiação UV). O orvalho foi simulado pela condensação de água à superfície dos

GTXs (passo de condensação), enquanto que a chuva foi simulada através da projecção de jactos de água contra a superfície dos GTXs (passo de chuva). A água utilizada para simular o efeito da chuva (caudal de 5 L.min<sup>-1</sup>) foi purificada através de um sistema de osmose inversa com tratamento microbiológico, seguido de desionização em resinas de permuta iónica de leito misto. No passo de condensação, a água (proveniente da rede de abastecimento pública) existente num reservatório localizado no fundo do QUV é aquecida, ocorrendo a formação de vapor, que vai condensar (água destilada) à superfície dos GTXs.



Figura 2 – Simulador climatérico QUV

Os GTXs foram expostos durante 250, 500 e 1000 horas ao seguinte ciclo climatérico:

- Passo 1: Exposição à radiação UV (60 °C, 4 horas)
- Passo 2: Chuva (choque térmico, 10 minutos)
- Passo 3: Condensação (45 °C, 4 horas)
- (retorno ao passo 1)

A radiação UV incidente nos GTXs durante as 250, 500 e 1000 horas de ensaio encontra-se no Quadro 5. O passo de chuva, imediatamente após o passo de exposição à radiação UV, causa um choque térmico dos materiais) (diminuição brusca da temperatura dos 60 °C para os 24 °C) e promove a erosão da sua superfície.

Quadro 5 – Radiação incidente durante o passo de exposição aos raios UV

Tempo total do ensaio	Radiação incidente (340 nm)	Radiação incidente total (340 nm)	Radiação incidente total (290-400 nm)
250 horas		0,30 MJ.m <sup>-2</sup>	17,3 MJ.m <sup>-2</sup>
500 horas	0,68 J.m <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	0,60 MJ.m <sup>-2</sup>	34,6 MJ.m <sup>-2</sup>
1000 horas		1,20 MJ.m <sup>-2</sup>	69,1 MJ.m <sup>-2</sup>

Após exposição ao ensaio climatérico, os GTXs foram secos à temperatura ambiente e ao abrigo da luz. A alteração das propriedades mecânicas dos GTXs (resistência à tracção e extensão na força máxima) foi avaliada através de ensaios de tracção-extensão, de acordo com a norma EN 29073-3 [7] (Quadro 3). As alterações microscópicas na morfologia fibras de PP dos GTXs foram caracterizadas por MEV.

## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

### 4.1 Resistência dos geotêxteis à imersão em soluções ácidas, alcalinas e neutras

A imersão dos GTXs nas diversas soluções ácidas, alcalinas e neutras (nas condições descritas no Quadro 2) não originou alterações nos materiais detectáveis a olho nu. A análise por MEV confirmou a inexistência de modificações nas fibras de PP dos GTXs. A resistência dos GTXs permaneceu praticamente inalterada após a imersão dos materiais nas diversas soluções ácidas, alcalinas e neutras (Quadro 6). Assim, os GTXs de PP mostraram possuir uma boa resistência à hidrólise e à degradação sob condições ácidas e alcalinas fortes.

Ensaio de imersão	Resistência residual dos GTXs (%)		
	0% de C944	0,2% de C944	0,4% de C944
Ácido I	100	99	100
Ácido II	91	97	102
Alcalino I	99	102	97
Alcalino II	94	99	102
Hidrólise	99	102	98

### 4.2 Resistência dos geotêxteis à termo-oxidação

O GTX sem C944 não resistiu ao ensaio de termo-oxidação. Após 11 dias de ensaio, o GTX apresentava uma cor amarelada (originalmente era branco) e era facilmente reduzido a pequenas partes e transformado em pó (Figura 3). A despolimerização das fibras de PP foi facilmente perceptível, tendo ocorrido a libertação de compostos voláteis com um odor intenso a “plástico queimado”. O processo de degradação foi acompanhado por uma perda de massa dos GTXs (perda de 6% após 11 dias) e por uma redução nas suas dimensões (redução de 12% após 11 dias).

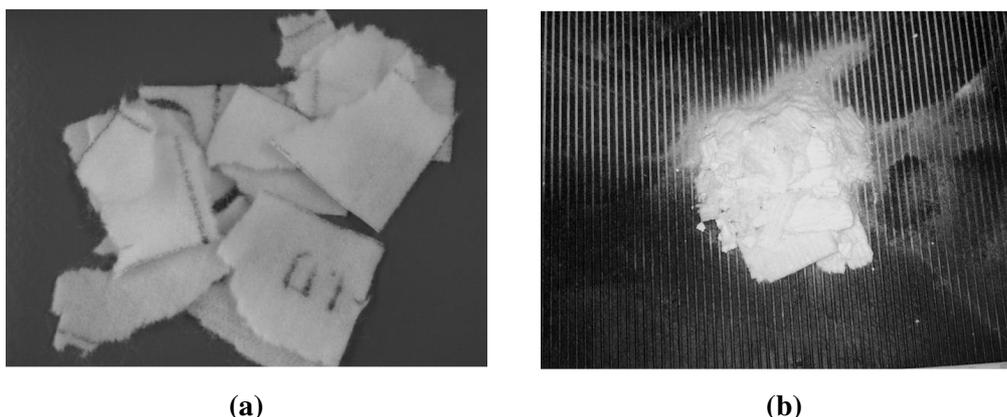


Figura 3 – Pequenos pedaços (a) e pó (b) do GTX sem C944 após 11 dias de termo-oxidação

As fibras de PP sem C944 despolimerizaram por completo durante o ensaio de termo-oxidação, fazendo com que a resistência dos GTXs à tracção fosse nula após 9 dias de exposição. O processo de despolimerização mostrou ser bastante rápido, uma vez que o GTX sem C944 ainda possuía uma resistência à tracção relativamente elevada após 7 dias de exposição (Figura 4).

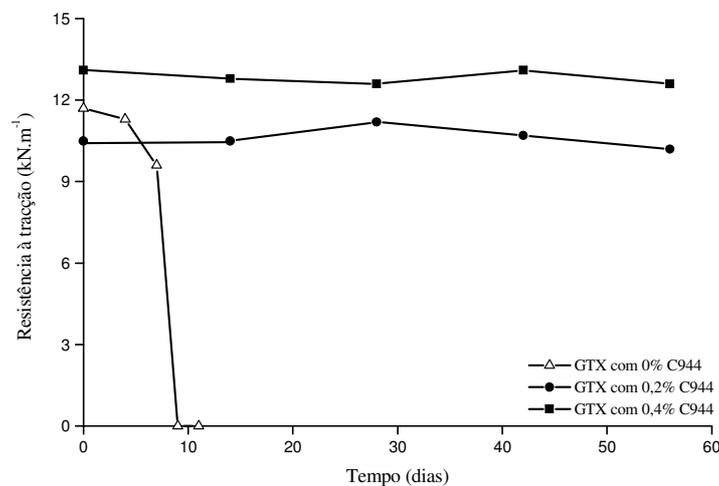


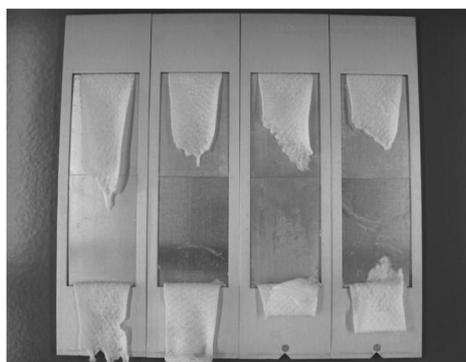
Figura 4 – Evolução da resistência à tração dos GTXs durante o ensaio de termo-oxidação

A resistência à tração dos GTXs estabilizados com o aditivo C944 (0,2% e 0,4%) permaneceu inalterada ao longo dos 56 dias de exposição (Figura 4), o que mostra que a oxidação dos GTXs foi retardada ou inibida pela incorporação do aditivo C944 nas fibras de PP. A incorporação de uma pequena quantidade de C944 (0,2%) nos GTXs foi suficiente para evitar a degradação completa dos materiais durante o ensaio de termo-oxidação. Assim, a incorporação de aditivos, tais como o C944, é extremamente importante para proteger os GTXs da danificação provocada pela oxidação induzida pela temperatura.

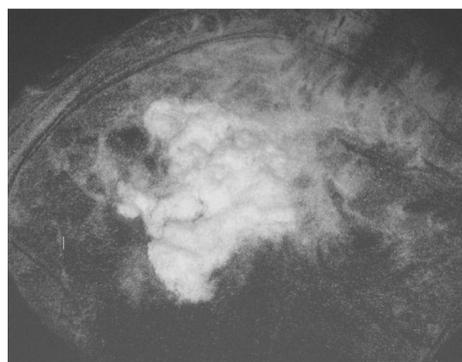
Os GTXs com C944 mantiveram a sua massa e as suas dimensões ao longo dos 56 dias de termo-oxidação. A análise por MEV dos GTXs estabilizados com C944 permitiu verificar a inexistência de alterações microscópicas na morfologia das fibras de PP.

#### 4.3 Resistência dos geotêxteis aos agentes climáticos artificiais

As fibras de PP sem C944 despolimerizaram por completo durante a exposição aos agentes climáticos. Após 250 horas de ensaio climático, o GTX sem C944 estava reduzido a pequenos pedaços ou mesmo a pó (Figura 5). A cor do GTXs não se alterou no decorrer do ensaio, nem foram perceptíveis odores devido à libertação de compostos voláteis durante o processo de degradação das fibras de PP.



(a)



(b)

Figura 5 – Degradação do GTX sem C944 após 250 horas de ensaio climático: (a) aspecto geral das amostras do GTX sem C944; (b) pó libertado pelo GTX

Os GTXs estabilizados com 0,2% e 0,4% de C944 não foram completamente destruídos durante as 250, 500 e 1000 horas de exposição aos agentes climáticos, o que mostra que a degradação dos GTXs foi retardada pelo aditivo C944. No entanto, as propriedades mecânicas dos GTXs (resistência à tracção e extensão na força máxima) foram gravemente afectadas pela exposição dos materiais aos agentes climáticos (Figura 6 e Figura 7).

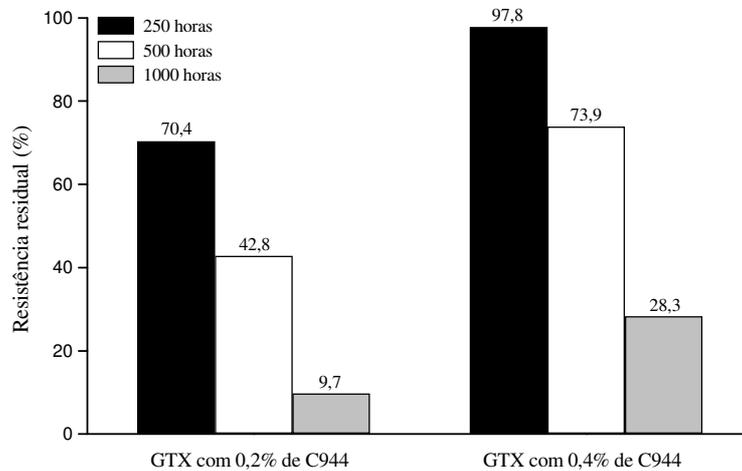


Figura 6 – Resistência residual dos GTXs com C944 após os ensaios climáticos

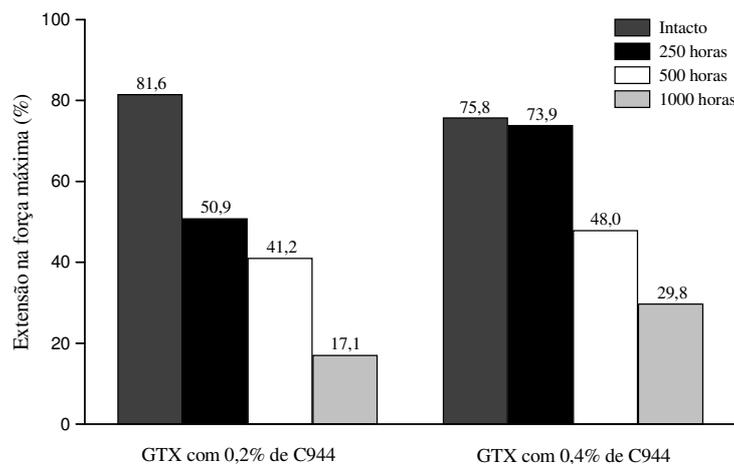
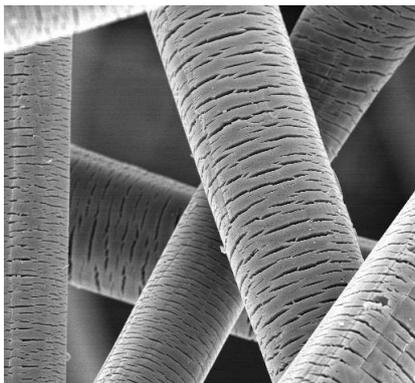


Figura 7 – Extensão na força máxima dos GTXs com C944 após os ensaios climáticos

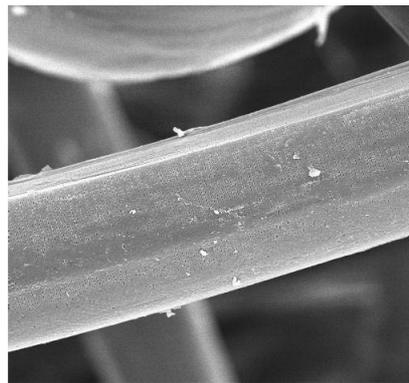
A diminuição da resistência dos GTXs com C944 mostra que mesmo os materiais quimicamente estabilizados não estão completamente protegidos contra a acção degradante dos agentes climáticos. No entanto é importante notar que, após 250 horas de exposição, a resistência do GTX sem C944 era nula, enquanto que os GTXs com C944 apresentavam resistências residuais elevadas (70,4% para o GTX com 0,2% de C944 e 97,8% para o GTX com 0,4% de C944). A resistência residual dos GTXs diminuiu à medida que aumentou o tempo de exposição aos agentes climáticos. Após 1000 horas de exposição, o GTX com 0,2% possuía uma resistência residual de apenas 9,7% enquanto que o GTX com 0,4% de C944 apresentava uma resistência residual de 28,3%. A incorporação de uma maior quantidade de C944 nas fibras de PP resultou numa melhor protecção dos GTXs contra a degradação promovida pelos agentes climáticos.

Através da análise por MEV verificou-se que as fibras de PP sofreram degradação durante a exposição aos agentes climáticos (Figura 8). Após 500 horas de exposição, os GTXs com 0,2% de C944 já apresentavam sinais evidentes de degradação, tais como fissuras transversais ao longo das suas fibras. O aumento do tempo de exposição aos agentes climáticos provocou uma maior danificação nas fibras de PP. Após 1000 horas, as fibras com 0,2% de C944 encontravam-se muito degradadas e, nalgumas situações, mesmo muito perto da ruptura completa, com a consequente libertação de pequenos pedaços de fibras despolimerizadas. As fibras com 0,4% de C944 encontravam-se menos danificadas do que as fibras com 0,2% de C944, o que está de acordo com os valores de resistência à tracção obtidos nos ensaios mecânicos.

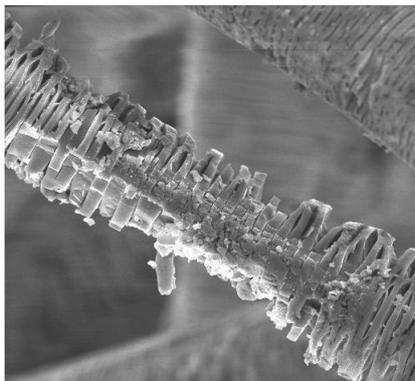
**GTX com 0,2% de C944 – 500 horas**



**GTX com 0,4% de C944 – 500 horas**



**GTX com 0,2% de C944 – 1000 horas**



**GTX com 0,4% de C944 – 1000 horas**

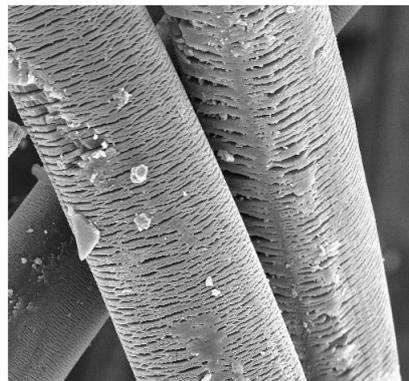


Figura 8 – Fotografias obtidas por MEV da degradação sofrida pelas fibras de PP durante a exposição aos agentes climáticos (ampliação de 1000 vezes)

## 5. CONCLUSÕES

A resistência dos GTXs de PP não sofreu alterações significativas pela imersão nas diversas soluções ácidas, alcalinas e neutras. Os GTXs apresentaram uma boa resistência à hidrólise e à degradação sob condições ácidas e alcalinas fortes.

As fibras de PP sem C944 despolimerizaram durante o ensaio de termo-oxidação e os GTXs ficaram reduzidos a pequenos pedaços ou mesmo a pó. Os GTXs com C944 (0,2% e 0,4%) mantiveram a sua resistência à tracção ao longo dos 56 dias de termo-oxidação, o que mostra que a oxidação dos GTXs foi retardada ou inibida pela incorporação de C944 nas fibras de PP.

Os agentes climáticos simulados no QUV (radiação UV, chuva e orvalho) provocaram a degradação completa do GTX sem C944. A degradação dos GTXs com C944 foi apenas parcial, o que mostra que mesmo os GTXs estabilizados com aditivos químicos não estão completamente protegidos da ação degradante dos agentes climáticos. No entanto, a incorporação do aditivo C944 nas fibras de PP retardou a danificação causada pela exposição prolongada dos GTXs aos agentes climáticos. A incorporação de uma maior quantidade de C944 resultou numa menor degradação dos GTXs.

O C944 mostrou ser importante na estabilização das fibras de PP contra os efeitos da foto e termo-oxidação. Os danos causados pela oxidação induzida pela temperatura e pela exposição prolongada aos agentes climáticos podem ser retardados através da incorporação de aditivos químicos, tais como o C944, na matriz polimérica dos GTXs. Assim, a estabilização química dos GTXs é extremamente importante para prolongar o tempo de vida útil destes materiais.

## REFERÊNCIAS

- [1] T.S. Ingold, *The Geotextiles and Geomembranes Manual*, 1<sup>st</sup> Ed., Elsevier (1994) 610 pp.
- [2] D. Feldman “*Polymer weathering: photo-oxidation*” *Journal of Polymers and Environment*, vol. 10-4 (2002) pp. 163-173.
- [3] D. Kay, E. Blond, J. Mlynarek “*Geosynthetics durability: A polymer chemistry issue*”, 57<sup>th</sup> Canadian Geotechnical Conference, 5<sup>th</sup> Joint CGS/IAH-CNC Conference (2004) Session 4D, pp. 1-14.
- [4] L.D. Suits, Y.G. Hsuan “*Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer*”, *Geotextiles and Geomembranes*, vol. 21 (2003) pp. 111-122.
- [5] EN ISO 9864 (2004): *Geosynthetics – Determination of the mass per unit area*.
- [6] EN ISO 9863-1 (2004): *Geosynthetics – Determination of thickness at specified pressures, Part 1: Single layers*.
- [7] EN 29073-3 (1992): *Textiles – Test methods for nonwovens. Part 3: Determination of tensile strength and elongation*.
- [8] EN 14030 (2001): *Geotextiles and geotextiles-related products – Screening test for determining the resistance to acid and alkaline liquids*.
- [9] EN 12447 (2001): *Geotextiles and geotextiles-related products – Screening test method for determining the resistance to hydrolysis in water*.
- [10] EN ISO 10319 (1996): *Geotextiles – Wide-width tensile test*.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CARVALHOS Lda. pelo fabrico das fibras e dos geotêxteis estudados neste trabalho.