

# Correlação entre o Comportamento Termooxidativo do Polipropileno (PP) e do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) e o Tipo de Tratamento Superficial do Negro de Fumo

Edilene de Cássia D. Nunes, Alex S. Babetto e José Augusto M. Agnelli

**Resumo:** O Negro de fumo (NF) é muito utilizado como um aditivo fotoprotetor em polímeros termoplásticos, principalmente para o polietileno de baixa densidade (PEBD) e para o polipropileno (PP). O comportamento como estabilizante termooxidativo do negro de fumo modificado superficialmente foi estudado, completando sua caracterização como agente fotoestabilizante. A superfície do negro de fumo foi modificada através da oxidação com peróxido de hidrogênio e com ácido nítrico, a fim de aumentar o seu caráter ácido. Os resultados desta estabilização termooxidativa foram positivos para o PEBD, mas mostraram comportamento insatisfatório para o PP.

**Palavras-chave:** Negro de fumo, PEBD, PP, termooxidação, termoestabilização.

## Introdução

Em função da relação custo/benefício, o negro de fumo (NF) é amplamente utilizado (quando a cor do produto permite) como aditivo fotoestabilizante em termoplásticos.

A literatura<sup>1-5</sup> tem mostrado que o NF também apresenta propriedades termoestabilizantes e, quanto mais acentuado o caráter ácido do mesmo, melhor o desempenho como termoestabilizante em polietileno de baixa densidade (PEBD). A intensidade da degradação termooxidativa dos polímeros depende, principalmente, do coeficiente de difusão do oxigênio no polímero, da temperatura e da estrutura química da cadeia polimérica. Tanto o PEBD quanto o polipropileno (PP), apresentam em suas cadeias pon-

tos suscetíveis à termooxidação, sendo estes, os hidrogênios ligados aos carbonos terciários e secundários. O PP e o PEBD são os termoplásticos que mais utilizam o NF como fotoestabilizante. Portanto, conhecer as propriedades do NF como termoestabilizante é um fator de grande importância na avaliação de uma formulação, quanto ao seu desempenho.

Desse modo, o objetivo deste trabalho foi analisar a influência do tratamento superficial do NF na sua ação como termoestabilizante e fotoestabilizante para o PP e para o PEBD.

## Experimental

### *Materiais*

Foram utilizados o polietileno de baixa densidade PB530 da OPP Petroquímica S.A., índice de flui-

Edilene de Cássia D. Nunes, Alex S. Babetto e José Augusto M. Agnelli - Depto de Engenharia de Materiais - Universidade Federal de São Carlos, Rod. Washington Luiz, km 235, 13565-905, São Carlos - SP.

dez de 0,13 g/10min e densidade de 0,919 g/cm<sup>3</sup> e o polipropileno Bras-Fax 6331 da OPP Petroquímica S.A., índice de fluidez de 11 g/10min e densidade de 0,905 g/cm<sup>3</sup>. Com relação ao Negro de fumo, utilizou-se o STATEX N 220, tipo fornalha, da Copebrás S.A., com tamanho de partícula de 20-25nm, na concentração 2,5%. Para a reação de oxidação superficial do negro de fumo utilizou-se peróxido de hidrogênio, 30% em peso, e ácido nítrico, puro para análise, 70% em peso.

### Equipamentos

Os equipamentos utilizados nesta análise foram o Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC) 2910 da Du Pont Instruments, com uma vazão de oxigênio de 60 cm<sup>3</sup>/min., para a obtenção do tempo de indução oxidativa (OIT), e o equipamento de envelhecimento artificial acelerado, tipo Atlas Weather-Ometer, modelo 65/XW-WR1, operando com lâmpada de arco xenônio de 6500 watts.

### Metodologia

Realizou-se dois tratamentos diferentes do negro de fumo N 220: com ácido nítrico HNO<sub>3</sub><sup>2</sup> e com peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sup>3</sup>. A reação envolvida no processo é de oxidação da superfície do NF, visto que os dois reagentes são fortes agentes oxidantes.

Para os dois tratamentos, a reação foi realizada num reator de aço inoxidável, onde eram colocados o agente de oxidação e o negro de fumo, numa determinada proporção. A seguir, o reator era aquecido desde a temperatura ambiente até a temperatura de reação. A Tabela 1 mostra as condições de reação para os dois tratamentos.

**Tabela 1:** Condições de reação para os tratamentos do negro de fumo.

Agente oxidante (AO)	Razão AO:NF (em peso)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (horas)
HNO <sub>3</sub>	7:1	100 ± 3°C	4
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4:1	50 ± 3°C	2

Após a reação, o sistema foi resfriado até a temperatura ambiente. Para eliminar o excesso dos agentes oxidantes que não reagiram com o NF, realizou-se a lavagem com água destilada do sistema AO/NF, até que o pH da água de lavagem atingisse um valor constante, assegurando-se assim, que os AO foram completamente eliminados do sistema. A seguir, o NF foi colocado em uma estufa a uma temperatura de 50°C, para secar e

ser, posteriormente, utilizado nas formulações.

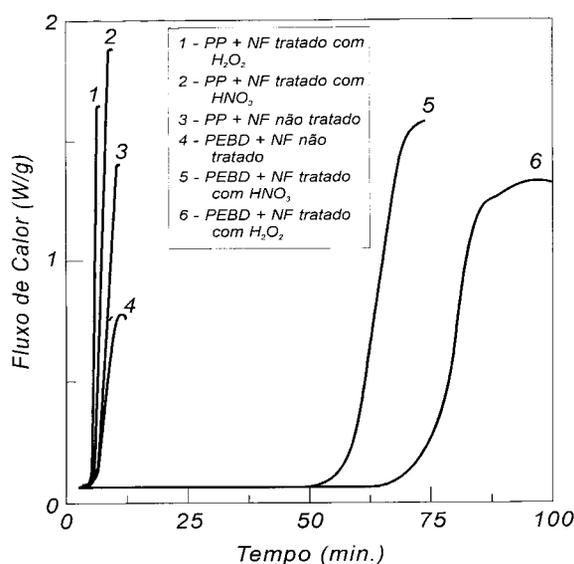
Após o tratamento dos dois NF, realizou-se a incorporação destes aos polímeros, sendo adicionado 2,5% em todas as formulações, inclusive quando foi utilizado o NF não tratado (NF comercial).

### Resultados

O monitoramento da termooxidação foi realizado através do tempo de indução oxidativa (OIT) obtido por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 2 e na Figura 1.

**Tabela 2:** Valores de OIT do PP e do PEBD contendo 2,5% de negro de fumo (NF), em função do tratamento do NF; massa das amostras entre 6 e 8 mg.

Formulações	OIT(min)
PP + NF comercial não tratado	5,4 ± 0,3
PP + NF tratado com HNO <sub>3</sub>	4,9 ± 0,1
PP + NF tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2,5 ± 0,2
PEBD + NF comercial não tratado	2,9 ± 0,4
PEBD + NF tratado com HNO <sub>3</sub>	54,4 ± 2,3
PEBD + NF tratado com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	74,5 ± 0,4



**Figura 1:** Curvas de fluxo de calor diferencial em função do tempo, para tratamentos isotérmicos a 210°C para o PP e a 190°C para o PEBD.

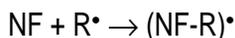
## Discussão e Conclusões

Com relação ao PP, a oxidação do NF com HNO<sub>3</sub> provocou uma pequena queda no OIT, enquanto que a oxidação com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reduziu em mais de 50% o OIT relativo à formulação com NF não tratado.

Para o PEBD, a utilização de NF tratado com HNO<sub>3</sub> causou um aumento de mais de 18 vezes no valor do OIT, quando comparado com o da formulação com NF não tratado, enquanto que a utilização do NF tratado com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, causou um aumento de mais de 25 vezes no OIT, com relação ao valor para o NF não tratado.

Comparando-se os resultados, para o PP e para o PEBD com NF tratados, quanto ao comportamento dos NF modificados, pode-se dizer que os óxidos de superfície dos NF atuam de forma diferencial, na termooxidação para o PP e o PEBD.

Este efeito deve estar relacionado com a estabilidade relativa dos complexos radiculares do NF/PEBD e NF/PP. Sabe-se que o NF interage com radicais livres da seguinte forma:



O complexo (NF-R)<sup>•</sup> é efetivo quando o mesmo apresenta estabilidade suficiente para inibir o processo oxidativo de degradação. Para o PEBD o complexo (NF-PEBD)<sup>•</sup> é mais estável que o radical proveniente do PEBD e, conseqüentemente, estável o suficiente para inibir o processo oxidativo, enquanto que no PP, o complexo (NF-PP)<sup>•</sup> é menos estável que o radical derivado do PP e, assim, não se observa a formação do complexo.

Desta forma, o macrorradical de PP permanece suscetível à degradação oxidativa e, neste caso, ocor-

re a termooxidação, comprovada pelos baixos valores para o tempo de indução oxidativa (OIT).

Desse modo, dos resultados obtidos concluiu-se que:

- para o PEBD, o negro de fumo tratado auxilia os antioxidantes na prevenção de processos termooxidativos.

- para o PP o desempenho dos NF tratados foi inferior ao do NF comercial não tratado, não sendo indicado como aditivo em processos termooxidativos.

## Referências Bibliográficas

- 1 - Gilroy, H. M.; Chan, M. G. - "Effect of pigments on the ageing characteristics of polyolefins" - *Polymer Science and Technology*, 26, 273-287, 1984.
- 2 - Obuknov, V. M.; Shelomentseva, I. V. - "Oxidative modification of carbon black" - Plenum Publishing Corporation, 2308-2310, 1988.
- 3 - Giliyazetdinov, L. P.; Romanova, V. I.; Lutokhina, A. S.; Safronova, I. M.; Tsygankova, E. I. - "Oxidative modification of surface of carbon black" - *Zh. Prikl. Khim.*, 29 (49), 420-424, 1976.
- 4 - Ojeda, T.; Liberman, S.; Amorin, R.; Samios, D. - "Influência do teor de etileno sobre as propriedades físicas de copolímeros propileno-etileno" - *Química Nova*, 19 (3), 242-247, 1996.
- 5 - Mani, R.; Singh, R.P.; Sivaram, S. - "Ethylene-propylene Copolymers: some aspects of thermal - and photo - degradation and stabilization" - *Trends in Polymer Science*, 1 (10), 322-328, 1993.