

CAPACIDAD ANTIOXIDANTE DE LA LIGNINA EXTRAIDA DEL LICOR NEGRO EN POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD

Irama Piña^{1,2}, Fredy Ysambertt^{2*}, Mónica Arias², Juan Chirinos³, Magda Castillo⁴

1) Departamento de Química. Escuela de Bioanálisis. Facultad de Medicina. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela

2) Departamento de Química. Facultad de Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela. *Correo electrónico: ysambertt@gmail.com

3) Departamento de Química. Facultad de Experimental de Ciencias. Laboratorio de Polímero. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela

4) Investigación y Desarrollo, C. A. (INDESCA), Departamento de Aplicaciones. Complejo Petroquímico Ana María Campos, Apdo. 4036. Los Puertos de Altagracia-Venezuela.

Recibido: Marzo 2011; Aceptado: Julio 2011

RESUMEN

La capacidad antioxidante de la lignina extraída del licor negro incorporada en polietileno de baja densidad (PEBD) fue estudiada a través de la extrusión múltiple del material, comparando los cambios en índice de carbonilo, índice de fluidez, masa molecular y propiedad de tensión, con los obtenidos en PEBD formulado con aditivos comerciales (*Irganox* 1010 e *Irganox* 1076). Los resultados mostraron que a una concentración de 800 ppm la lignina brinda una protección antioxidante al PEBD. Su efecto como agente antioxidante es similar en comparación con el observado al emplear los aditivos comerciales estudiados. También se observó que la lignina combinada con los aditivos comerciales estudiados brinda una protección antioxidante adecuada para procesar al PEBD, lo que resulta ventajoso debido a que este biopolímero es subproducto del desecho en la industria papelera.

Palabras claves: PEBD, lignina, degradación, aditivos antioxidantes.

ABSTRACT

It was studied the antioxidant capacity of the lignin extracted from the black liquor. Lignin was incorporated in low density polyethylene (LDPE) and their performance as antioxidant was studied through the multiple extrusion of the material, comparing the changes in carbonyl index, melt flow index, molecular mass and property of tension, with the obtained ones in LDPE formulated with commercial additives (*Irganox* 1010 and *Irganox* 1076). The results showed that to a lignin concentration of 800 ppm this biopolymer offers an antioxidant protection to the LDPE. Their effect like antioxidant is similar in comparison with the observed one when using the studied commercial additives. It was also observed that the lignin mixed with the studied commercial additives offers an antioxidant protection adapted to process the LDPE. This is an advantageous because lignin is a byproduct of the waste in the papermaking industries and it can be exploited in the formulation of additives for this type of polymer.

Key words: LDPE, lignin, degradation, antioxidants additives.

1. INTRODUCCIÓN

El polietileno de baja densidad (PEBD), al igual que todos los polímeros naturales y sintéticos, está sujeto a la degradación oxidativa durante todas las etapas de su ciclo útil: durante su síntesis, almacenamiento, procesamiento y uso final como producto terminado [1-3]. En la mayoría de las aplicaciones, los productos de PEBD están expuestos al medio ambiente. Sin embargo, los límites para ciertas aplicaciones están determinados por su sensibilidad a la degradación oxidativa. Los cambios químicos que ocurren en el polímero durante su procesamiento causan la ruptura de la cadena, trayendo consigo pérdida en las propiedades mecánicas, decoloración, agrietamiento y en

casos extremos la fragmentación del producto. En la industria de los materiales termoplásticos existe un método para proteger al material polimérico de la degradación oxidativa, producto de la exposición del polímero a elevadas temperaturas, este método consiste en la adición de aditivos antioxidantes al material polimérico [3,5]. Los antioxidantes empleados por excelencia a nivel industrial son los fenoles estéricamente impedidos y las aminas aromáticas [5-9]. Debido a la presencia de grupos fenólicos en la estructura de la lignina (Figura 1), se puede esperar que esta macromolécula brinde la protección antioxidante necesaria para la protección del polímero durante su procesamiento, es decir, probablemente esta macromolécula actúe como agente antioxidante.

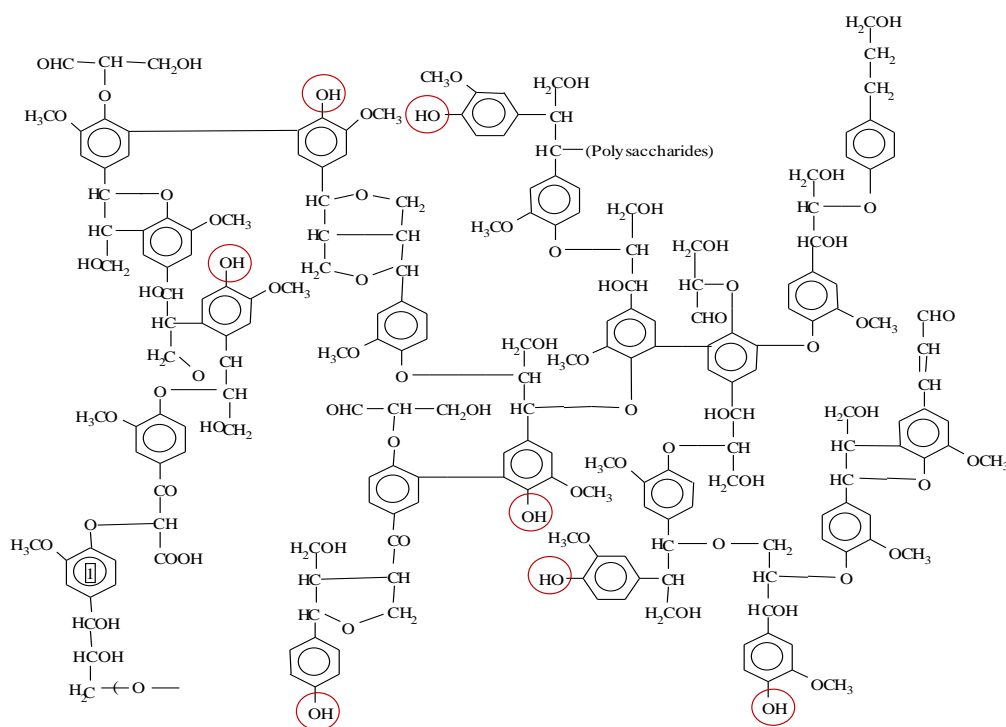


Figura 1. Estructura modelo de la lignina en madera suave (*Softwood*)

Algunos estudios reportados en la literatura han demostrado que la lignina exhibe comportamiento antioxidante en muestras de polipropileno, caucho natural y PVA [10-14]. Por todo lo antes expuesto, en esta investigación se estudió el potencial uso de la lignina extraída del licor negro (subproducto de la industria papelera), como aditivo antioxidante en muestras de PEBD.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y equipos. Se empleó licor negro (LN) proveniente de *Smurfit-Mocarpel Cartón de Venezuela*, con un contenido de sólidos de 30 % y un pH de 12. La lignina del licor negro (LLN) se extrajo precipitando con HCl a pH 2, centrifugando posteriormente y secando a 50°C en una estufa durante 24 horas. Se utilizó PEBD sin aditivo, producido por *Polinter (Venezuela)*, con

una densidad de $0,9220 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez de $0,80 \text{ g/10 min}$ ($190^\circ\text{C}/2,16 \text{ kg}$). Para el estudio se emplearon los antioxidantes comerciales *Irganox 1010* e *Irganox 1076*, producidos por *Ciba (Brasil)*. Para la evaluación de la capacidad antioxidante se utilizaron los siguientes equipos: extrusora piloto, marca *Brabender*, modelo PLE-650, $L/D = 26$ y $D = 19 \text{ mm}$, para el mezclado en fundido (MF); FTIR *Spectrum 100*, marca *Perkin Elmer* para determinar el índice de carbonilo (I_{CO}); plastómetro, marca *Göettfert*, modelo MP-E para determinar el índice de fluidez (IF); viscosímetro, marca *Lauda Dr. R. Wobser* para determinar la masa molecular del polímero y para los ensayos de tensión una maquina de ensayos universales, Marca *Instron*, modelo 5500R.

2.2. Procedimiento para el método de mezclado. Se realizaron los siguientes mezclados físicos:

- PEBD + LLN
- PEBD + Irganox 1010 (I1010)
- PEBD + Irganox 1076 (I1076)
- PEBD + I1010/LLN 50:50

Estas mezclas se prepararon agitando continuamente los materiales durante 30 min, en medio sólido (sin disolvente) y en disolución con diclorometano (CH_2Cl_2) para obtener una buena dispersión del aditivo en la matriz polimérica. Luego se procedió a la evaluación de extrusiones múltiples para cada mezcla preparada, empleando un perfil de temperaturas de $170\text{-}180\text{-}190^\circ\text{C}$ a 50 rpm, en la extrusora piloto.

2.3. Procedimiento de evaluación. La evaluación de la capacidad antioxidante de la LLN y los antioxidantes comerciales se realizó mediante diversos análisis, como se indica a continuación.

2.3.1. Espectroscopia infrarroja. Para el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) [15-17] se procedió a la elaboración de placas de 2 mm de espesor, de acuerdo al siguiente procedimiento: las mezclas fundidas se colocan en un molde de acero inoxidable; este molde se ubica dentro de una prensa a una temperatura de 150°C durante 13 minutos, luego se le aplica una presión de 20.000 psi durante 5 minutos, con suministro de calor y posteriormente se corta el suministro de calor.

A las placas obtenidas (cuatro placas) se les tomó sus espectros FTIR correspondientes, en distintos puntos de la misma. Se determinaron las alturas totales en absorbancia a las siguientes longitudes de ondas: 1.720 cm^{-1} para la banda carbonilo proveniente de la reacción de oxidación y a 2.019 cm^{-1} para la banda C-H que corresponde al polietileno (banda de referencia). A continuación se obtuvieron los valores para cada banda y se determinó el índice de carbonilo (I_{CO}), mediante la siguiente ecuación:

$$I_{CO} = \frac{A_{CO}}{A_{PE}} \quad (1)$$

donde A_{CO} es la absorbancia en altura total para la banda carbonilo y A_{PE} es la absorbancia en altura total de la banda de referencia del polietileno.

2.3.2. Análisis mecánicos. Se realizaron los ensayos de

- Índice de fluidez, según el procedimiento operativo de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma ASTM D-1238 [18].
- Ensayo de propiedades mecánicas en tensión, según el procedimiento operativo de acuerdo con las especificaciones contenidas en la norma ASTM D-638-02 [19].

2.3.3. Análisis viscosimétrico. Con las mezclas de PEBD de las diversas extrusiones realizadas sin aditivo y formulado con lignina y/o antioxidante comercial, se prepararon disoluciones de diferentes concentraciones utilizando decalina como disolvente. Las concentraciones fueron 2,0; 1,5; 1,0 y 0,8 mg/mL. A cada disolución se le determinó su viscosidad, empleando un viscosímetro capilar *Ubelhode* ($K = 0,01$) y midiendo los tiempos de caída a 135°C . A partir del tiempo de caída del disolvente puro, t_0 , y de las disoluciones correspondientes, t , se calcularon las viscosidades relativa, específica y reducida, según las siguientes ecuaciones:

➤ Viscosidad relativa [20]:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad (2)$$

donde η es la viscosidad de la disolución de polímero y η_0 la viscosidad del disolvente puro.

➤ Viscosidad específica:

$$\eta_{sp} = \eta_r - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} \quad (3)$$

➤ Viscosidad reducida:

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (4)$$

donde C es la concentración del polímero.

➤ Viscosidad inherente:

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_r}{c} \quad (5)$$

Para eliminar las interacciones es necesario extrapolar a concentración cero para obtener las

viscosidades inherente y reducida comúnmente conocidas como viscosidad intrínseca:

$$\eta = \eta_{red} \underset{c \rightarrow 0}{=} \eta_{inh} \underset{c \rightarrow 0}{=} \quad (6)$$

La viscosidad reducida y la viscosidad intrínseca son ampliamente utilizadas solas o en conjunto con dispersión de luz para estudiar relaciones estructura-propiedad, los efectos del medio y la estabilidad de polímeros en disolución.

La masa molecular viscosimétrica, M_V , se calculó utilizando la ecuación de *Mark-Houwink-Sakurada* (ecuación 7), en la cual M_V es la masa molecular promedio viscoso, $[\eta]$ la viscosidad intrínseca y K y a son dos constantes para un sistema dado polímero/disolvente/temperatura. A una determinada temperatura, K y a son constante para cada polímero y disolvente, constituyendo una medida de sus interacciones; el valor de a depende de la forma de las macromoléculas, en este caso los valores de K y a utilizados fueron: $K = 62 \times 10^{-3}$ mL/g y $a = 0,07$, respectivamente.

$$\eta = K \cdot M_V^a \quad (7)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se muestra la variación del I_{CO} en función del número de extrusiones. Se observa un incremento notable en el PEBD sin aditivo a medida que incrementa el número de extrusiones de la muestra. Al comparar la conducta observada en el PEBD sin aditivos con las conductas observadas en las mezclas de PEBD formuladas con 800 ppm de LLN y/o antioxidantes comerciales se aprecia un menor incremento en el I_{CO} en comparación con el PEBD sin aditivo a medida que aumenta el número de extrusiones. Es decir, se observa que tanto la LLN como los aditivos comerciales brindan una protección antioxidante al PEBD en el proceso de extrusión del material.

También se puede observar que a medida que aumenta la concentración de LLN (> 800 ppm) en la matriz polimérica el efecto de su capacidad antioxidante disminuye, ya que se observa un incremento en el I_{CO} a medida que la muestra pasa mayor número de veces por la extrusora, en comparación con la mezcla de PEBD y 800 ppm de LLN. Se presume que esta conducta puede estar asociada a la degradación del material lignico, con lo cual se generen más radicales libres y se esté favoreciendo la formación de grupos carbonílicos en la mezcla.

Asimismo, se muestra que la formulación de LLN/I1010 a 800 ppm en el PEBD presenta comportamiento antioxidante adecuado, observando un efecto constante en el I_{CO} a medida que incrementa el número de extrusiones. Sin embargo, la capacidad antioxidante de la LLN a 800 ppm

permanece por más tiempo que con el *Irganox* 1010, si se comparan el I_{CO} a mayores números de extrusiones (5 u 8), proporcionando mayor resistencia a la degradación para condiciones más severas de procesamiento y de uso, lo cual resultaría de gran utilidad para emplear PEBD reciclado. Por lo tanto, se observa que la influencia que ejerce la LLN como agente antioxidante en PEBD es mayor en comparación con los aditivos comerciales (I1010 y I1076).

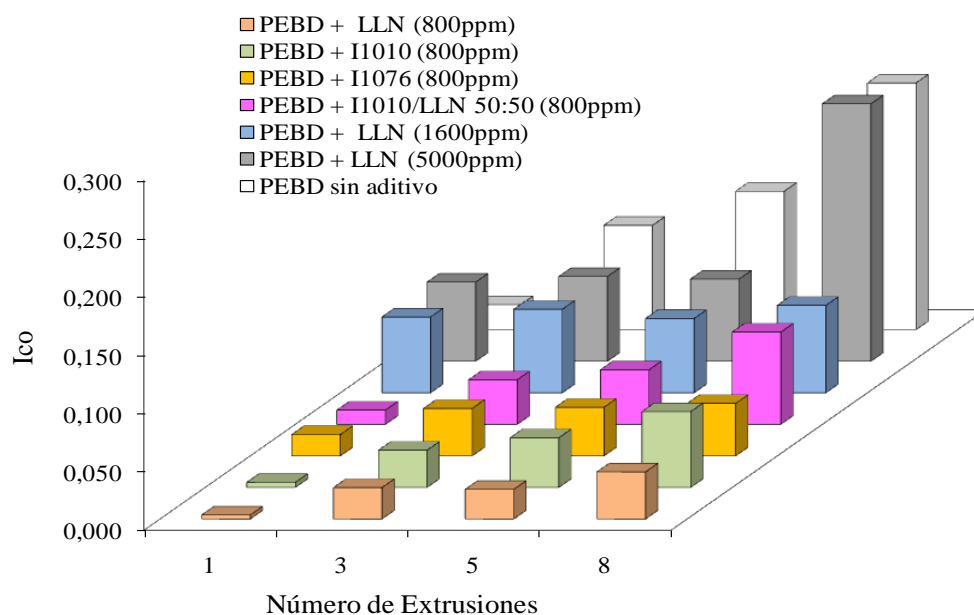


Figura 2. Variación del I_{CO} en función del número de extrusiones para el PEBD sin aditivo y formulado.

En la Figura 3 se observan los resultados obtenidos en la evaluación del índice de fluidez (IF) del PEBD sin aditivos y con las diversas formulaciones de LLN y/o aditivos comerciales. En esta figura se observa que a medida que se incrementa el número de extrusiones aumenta el IF de todas las mezclas evaluadas de PEBD formuladas, distinto al comportamiento observado para el PEBD sin aditivos.

El incremento en el IF de las diversas mezclas de PEBD formulado implica un cambio estructural en la longitud de la cadena polimérica, por tanto, se presume que la masa molecular del PEBD disminuye. Todo lo contrario sucede con el PEBD sin aditivo, donde hay disminución del IF y después de la primera extrusión, se observa que este parámetro permanece prácticamente constante; esto aparentemente indica de que ocurre un aumento en la masa molecular del PEBD hasta hacerse constante, situación que se podría deber a un mecanismo de degradación del PEBD por entrecruzamiento en la matriz polimérica. Los resultados del IF mostraron de forma indirecta que existió un aumento en la masa molecular del PEBD sin aditivo, lo cual fue corroborado por estudios viscosimétricos.

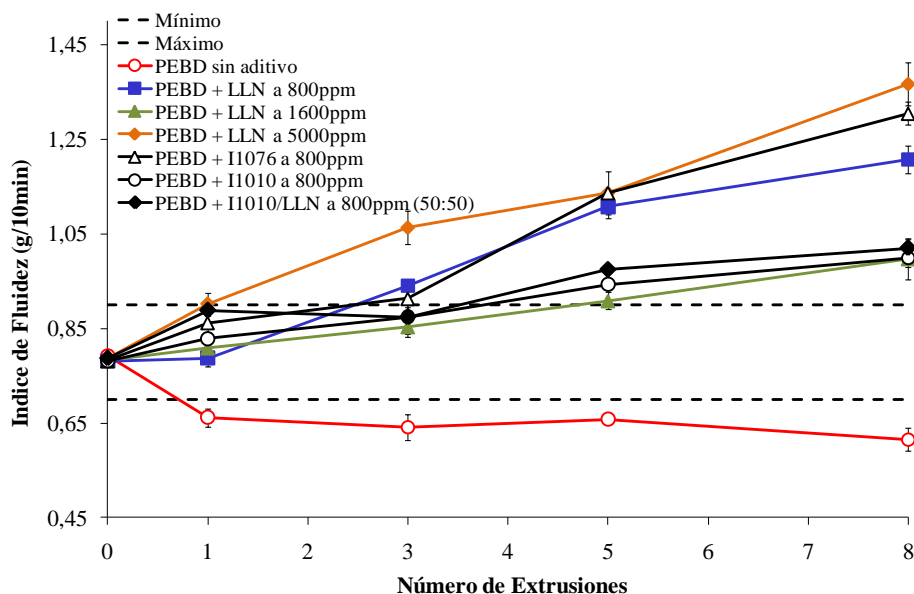


Figura 3. Efecto del IF en función al número de extrusiones para el PEBD sin aditivo y formulado.

En la Figura 4 se muestra el efecto de la masa molecular del PEBD sin aditivo en función al número de extrusiones. Se observa que existe un aumento en la masa molecular de PEBD al realizar la primera extrusión y luego permanece constante hasta llegar a la octava extrusión. Esto muestra que el mecanismo del PEBD sin aditivo ocurrió por entrecruzamiento en la matriz polimérica. Asimismo para el PEBD con las diversas formulaciones de antioxidante se estudio su masa molecular en función al número de extrusiones (Figura 5).

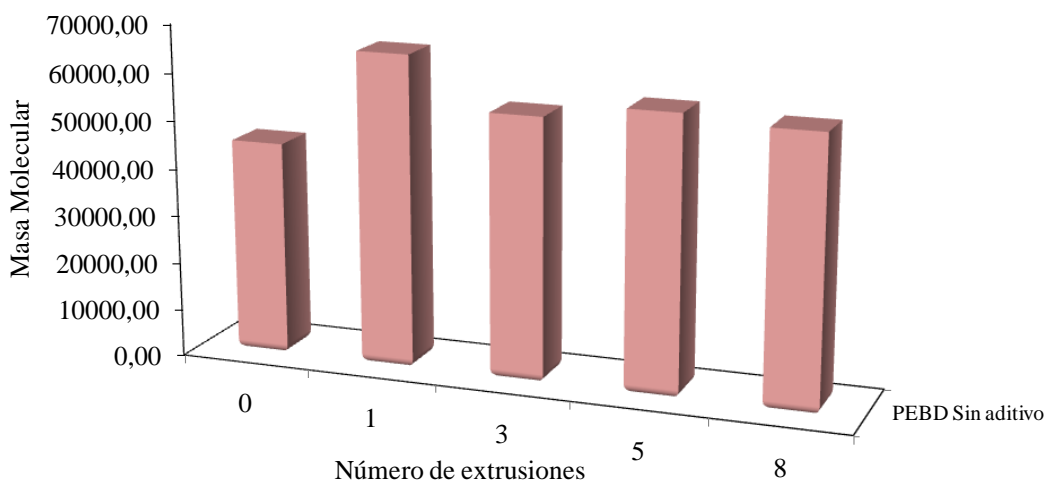


Figura 4. Efecto de la masa molecular del PEBD sin aditivo en función al número de extrusiones.

En la Figura 5 se muestra que resultó un descenso en la masa molecular del PEBD a medida que se incrementó el número de extrusiones, lo que demuestra que el mecanismo de degradación del PEBD a diversas formulaciones con antioxidante es por ruptura de cadena en la matriz polimérica.

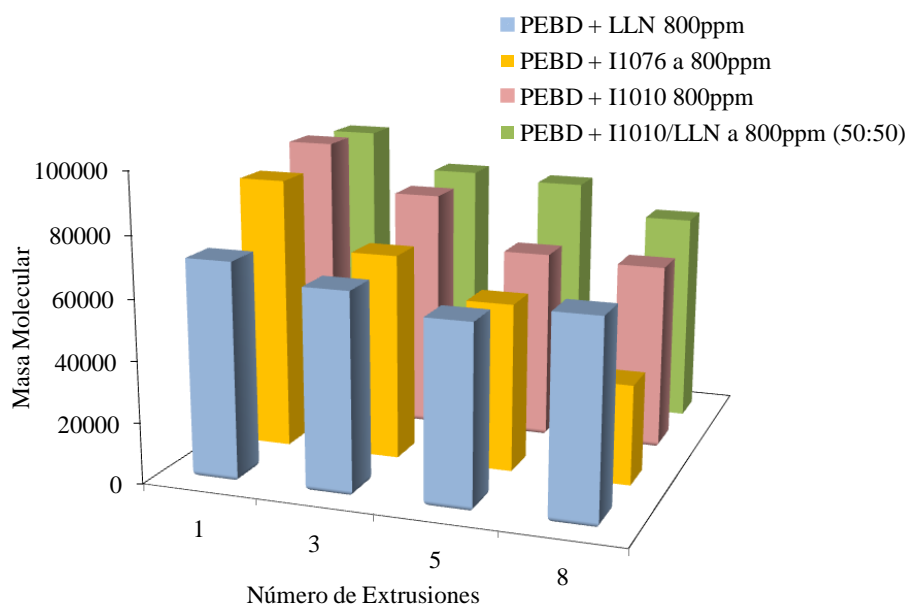
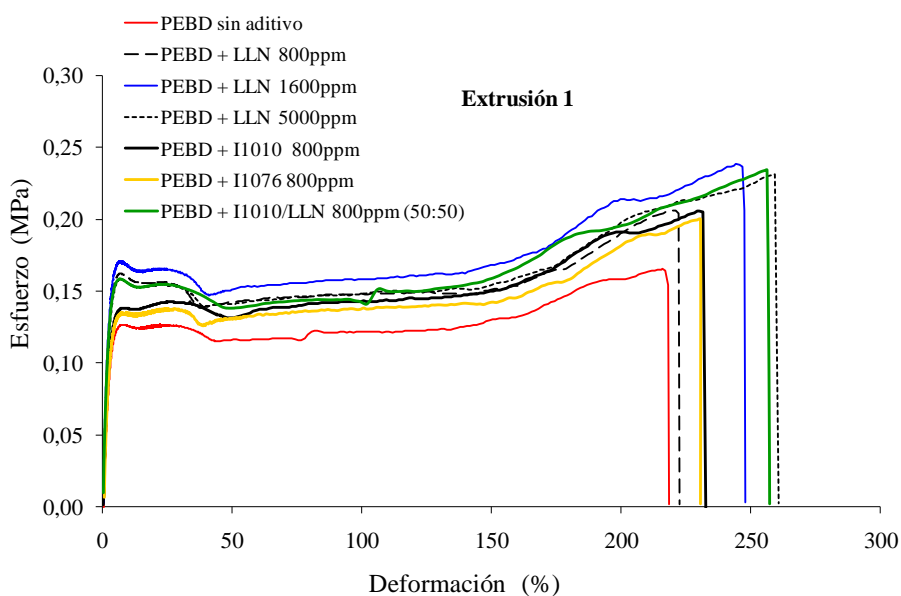


Figura 5. Efecto de la masa molecular en función al número de extrusiones para el PEBD con diversas formulaciones de antioxidantes y lignina.

Con el objeto de conocer el comportamiento del PEBD con las formulaciones estudiadas frente a una carga aplicada, se realizó el ensayo de determinación de las propiedades mecánicas en tensión, en el cual se genera una curva en la que se representa el esfuerzo y la deformación experimentados por la muestra sometida al ensayo; en esta curva se obtienen diferentes parámetros, los cuales reflejan el comportamiento del material al aplicar una fuerza. En la Figura 6 se muestran las curvas de tensión para las diferentes formulaciones estudiadas en la primera y quinta extrusión del ensayo de propiedades mecánicas en tensión.



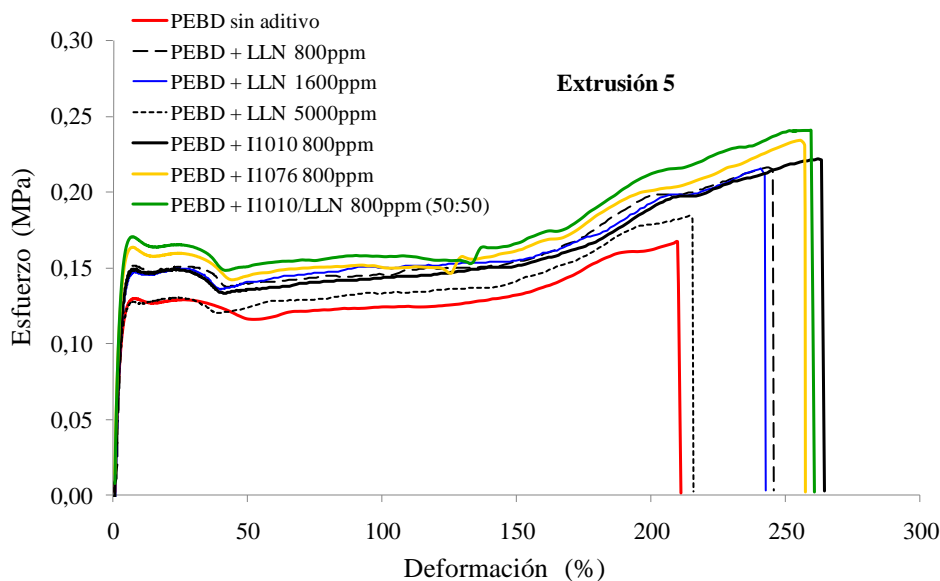


Figura 6. Curvas de esfuerzo en función a la deformación del PEBD con diversas formulaciones de antioxidantes y lignina para la extrusión 1 y 5.

Se observa que las mezclas de PEBD con LLN presentan mayor resistencia mecánica en tensión en comparación con el PEBD sin aditivo que requiere menos esfuerzo y deformación para romperse el material. Asimismo, se observa que el trabajo aplicado se incrementa para llegar a la ruptura del material, cuando las mezclas se encuentran aditivada con LLN, I1010 y I1076.

4. CONCLUSIÓN

A la concentración de 800 ppm, la LLN presenta capacidad antioxidante en el PEBD similar a los antioxidantes comerciales I1010 e I1076 según los resultados obtenidos a través de las evaluaciones realizadas. El efecto protector como agente antioxidante de la LLN aún se mantiene en una mezcla con el I1010, lo que representaría una disminución de costos operacionales al sustituir gran parte de este aditivo en el proceso de producción del PEBD, por un material que es subproducto de un desecho en la industria papelera.

Agradecimientos. Los autores agradecen a INDESCA (Complejo Petroquímico Ana María Campos) y al Laboratorio de Polímero. Universidad del Zulia-FEC por su apoyo en el uso de equipos y al CONDES-LUZ (Programa CC- No. CC-0213-09) y FONACIT (Proyecto G-2005000454) por el apoyo financiero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Gao X, Meng X, Wang H, Wen B, Ding Y, Zhang S, Yang M “Antioxidant behaviour of a nanosilica-immobilized antioxidant in polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*, **93**, 1467 (2008)
- [2] Golebiewski J, Rozanski A, Dzwonkowski J, Galeski A “Low density polyethylene–montmorillonite

- nanocomposites for film blowing”, *European Polymer J.*, **44**, 270 (2008)
- [3] Arjen B “Predicting the Efficiency of Antioxidants in Polymers”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 472 (2006)
- [4] Foldes E, Maloschik E, Kriston I, Staniek P, Pukànszky B ”Efficiency and Mechanism of Phosphorous Antioxidants in Phillips Yype Polyethylene”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 479 (2006)
- [5] Heiserman WH, Can SZ, Walker RA, Begley HT, Limm W “Interfacial Behavior of Common Food Contact Polymer Additives”, *J. Coll. Interf. Sci.*, **311**, 587 (2007)
- [6] Jansson KD, Zawodny P, Wampler T “Determination of Polymer Additives using Analytical Pyrolysis”, *J. Anal. Appl. Pyrol.*, **79**, 353 (2007)
- [7] Zeynalov EB, Norman M, Allen S ”Modelling Light Stabilizers as Thermal Antioxidants”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 3390 (2006).
- [8] Podesva J, Kovarova J, Hrdlickova M, Netopilík M “Stabilization of polyurethanes based on liquid OH-telechelic polybutadienes: Comparison of commercial and polymer-bound antioxidants”, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 647 (2009)
- [9] Canetti M, Bertini F, Chirino A, Audisio G “Thermal Degradation Behavior of Isotactic Polypropylene Blended with Lignin”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 494 (2006)
- [10] Perez JM, Oliet M, Alonso MV, Rodriguez F “Cure kinetics of lignin–novolac resins studied by isoconversional methods”, *Thermochimica Acta*, **487**, 39 (2009)
- [11] Gregorova A, Koskova J, Moravcý R ”Stabilization Effect of Lignin in Natural Rubber”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 229 (2006)
- [12] Kaori S, Toshiyuki K, Yukiko T, Kazuhiko F “Identifying the Characteristic Secondary Ions of Lignin Polymer Using ToF-SIMS”, *Biomacromolecules*, **6**, 678 (2005)
- [13] Kubo S, Kadla J “The Formation of Strong Intermolecular Interactions in Immiscible Blends of Poly (vinyl alcohol) (PVA) and Lignin”, *Biomacromolecules*, **4**, 561 (2003)
- [14] Pouteau C, Dolea P, Cathalaa B, Averousa L, Boquillonb N “Antioxidant Properties of Lignin in Polypropylene”, *Polymer Degradation and Stability*. 2003. **81**, 9 (2003)
- [15] Gordon G, Allison S, Thain C, Morris Ph, Morris C, Hawkins S, Hauck B, Barraclough T, Yates N, Shield I, Bridgwater A, Donnison IS “Quantification of hydroxycinnamic acids and lignin in perennial forage and energy grasses by Fourier-transform infrared spectroscopy and partial least squares regression”, *Bioresource Technology*, **100**, 1252 (2009)
- [16] Kruczala K, Szczubialka K, Lancucki L, Zastawny I, Gora-Marek K, Dyrek K, Sojka Z “Spectroscopic investigations into degradation of polymer membranes for fuel cells applications”, *Spectrochimica Acta Part A*, **69**, 1337 (2008)
- [17] Cervantes-Uc JM, Cauch-Rodríguez JV, Vazquez-Torres H, Licea-Claverie A “TGA/FTIR study on thermal degradation of polymethacrylates containing carboxylic groups”, *Polymer Degradation and Stability*, **91**, 3312 (2006)
- [18] ASTM Standard D1238 “Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer”. American Society for Testing and Materials International, West Conshohocken, PA. EE.UU. 2005

[19] ASTM Standard D638 “*Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics. American Society for Testing and Materials International*”, West Conshohocken, PA.USA. 2002

[20] Katime I, Katime O, Katime D “*Introducción a la Ciencia de los materiales polímeros: Síntesis y caracterización*”. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco, Bilbao 2010