

# ESTUDIO TERMOXIDATIVO NO ISOTERMICO POR CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO DE POLIETILENO DE BAJA DENSIDAD FORMULADO CON LIGNINA

## DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY NON-ISOTHERMAL THERMOXIDATIVE STUDY OF LOW DENSITY POLYETHYLENE FORMULATED WITH LIGNIN

**Irama Piña-Saenz<sup>1,2\*</sup>, Juan Chirinos-Colina<sup>2</sup>, Fredy Ysambertt-Soto<sup>2</sup>, Mónica Arias-Jimenez<sup>2</sup>**

Universidad del Zulia, (1) Facultad de Medicina, Dpto. de Química, Escuela de Bioanálisis, (2) Facultad Experimental de Ciencias, Dpto. de Química, Apdo. 526. Maracaibo-Venezuela

\*autor de contacto (e-mail: iramasaenz@gmail.com)

*Recibido: 18/03/2011 - Evaluado: 27/05/2011 - Aceptado: 03/08/2011*

### RESUMEN

Se evaluó la capacidad antioxidante de la lignina (LLN) en el polietileno de baja densidad (PEBD) a través de un método no isotérmico empleando calorimetría diferencial de barrido (DSC). Las muestras bajo estudio, obtenidas de la formulación de PEBD con LLN, se sometieron a tratamientos térmicos a diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$  °C/min), en presencia de oxígeno para favorecer la termo-oxidación del material. Se empleó un modelo cinético de degradación termoxidativa isoconversional, ajustada a la ecuación de Arrhenius, para determinar el factor de protección (PF) de la lignina en la resina polimérica. Los resultados indican que bajo las formulaciones estudiadas, la lignina presenta una baja capacidad antioxidante en comparación con el Irganox1010. Sin embargo, en las formulaciones que contiene una mezcla de Irganox 1010 y lignina se observó un efecto sinérgico en la capacidad antioxidativa de la lignina sobre el aditivo comercial.

### ABSTRACT

The antioxidant capacity of lignin (LLN) on low density polyethylene(LDPE) was studied by means of a non-isothermal method using differential scanning calorimetry (DSC). The samples under study, obtained by formulating LDPE with LLN, were subject of heat treatment at different heating rates ( $\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$  °C / min), under oxygen atmosphere to promote the thermo-oxidation of the material. A kinetic model of isoconversional termoxidative degradation, adjusted to the Arrhenius equation, was employed to determine the protection factor (PF) of lignin in the polymer resin. Results indicate that under the studied formulations, lignin has a low antioxidative capacity in relation to Irganox 1010. However, in formulations containing a mixture of Irganox 1010 and lignin, it was observed a synergistic effect in the antioxidant capacity of lignin on the commercial additive.

Palabras clave: termoxidación; polietileno de baja densidad; lignina; calorimetría diferencial de barrido

Keywords: thermal oxidation; low density polyethylene; lignin; differential scanning calorimetry

## INTRODUCCIÓN

El polietileno de baja densidad (PEBD), está sujeto a la degradación oxidativa durante todas las etapas de su ciclo útil, desde su síntesis, almacenamiento, procesamiento hasta su uso final. Los sistemas estabilizantes antioxidante, que incluyen fenoles impedidos y atrapadores de radicales, se utilizan ampliamente en la industria de los plásticos para la termoxidación y fotoestabilización de poliolefinas (Fernandez *et al.*, 2006; Pérez *et al.*, 2009; Podesva *et al.*, 2009; Gao *et al.*, 2008; Golebiewski *et al.*, 2008; Heiserman *et al.*, 2007; Jansson *et al.*, 2007).

Debido a la presencia de grupos fenólicos en la estructura de la lignina, tal como se muestra en la Figura 1, se puede asumir que esta macromolécula pueda presentar un comportamiento similar. Dado que industrialmente, en la fabricación del papel y otros productos derivados, la lignina presente en la madera constituye un sub-producto a gran escala, su evaluación como potencial agente antioxidante en formulaciones de PEBD es altamente atractiva.

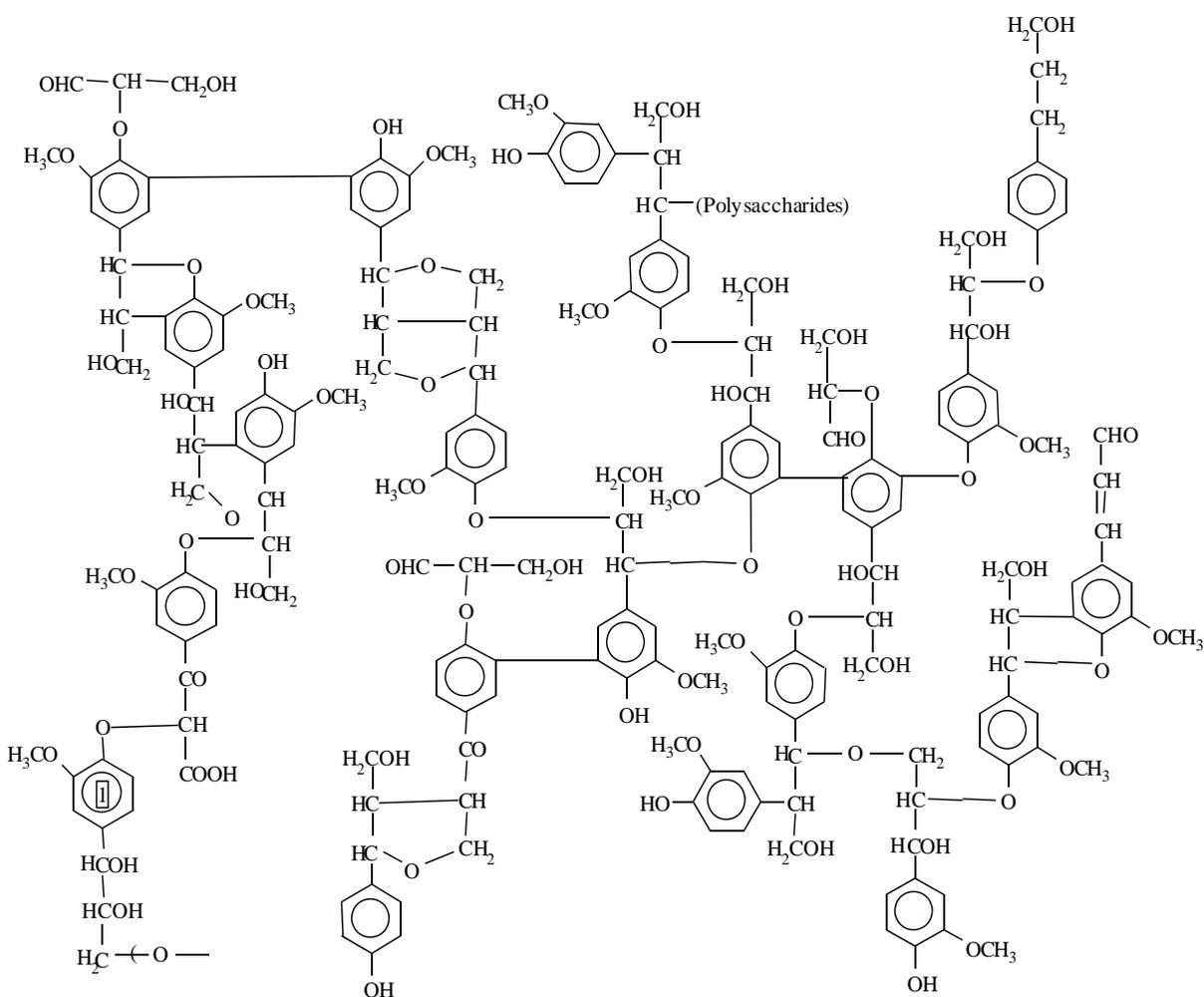


Fig. 1: Estructura modelo de la lignina en madera suave (Softwood).

Varios autores (Simon *et al.*, 2008; Simon, 2006; Simon *et al.*, 2003; Simon & Kolman, 2001), han demostrado la efectividad del antioxidante en la matriz polimérica a través de un estudio termoxidativo en condiciones no isotérmicas por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Este estudio se basa en la velocidad de degradación

mediante un proceso de termoxidación en el polímero, en general, puede describirse mediante la expresión cinética:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (1)$$

siendo  $\alpha$  la conversión,  $f(\alpha)$  la función de conversión y  $k$  la constante de velocidad de la degradación termoxidativa. La dependencia de la constante de velocidad con la temperatura generalmente se asume que puede ser descrita mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A_k \exp [-E_a/RT] \quad (2)$$

donde;  $A_k$  es el factor pre-exponencial,  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura absoluta y  $R$  la constante universal de los gases.

La combinación de las ecuaciones (1) y (2), después de la separación de variables e integración asumiendo que la isoconversión es independiente de la temperatura, resulta en:

$$1 = \int_0^{t_i} \frac{dt}{A \exp \left[ \frac{B}{T} \right]} \quad (3)$$

donde;  $t_i$  es el periodo de inducción y las constantes  $A$  y  $B$  cinética de una reacción.

En la experimentación llevada a cabo en este trabajo, se asumió que la temperatura del horno del calorímetro es igual a la temperatura de la muestra bajo degradación termoxidativa. Así, el incremento lineal de la temperatura en el calorímetro corresponde al incremento lineal de temperatura en la muestra bajo estudio y queda expresada por:

$$T_f = T_0 + \beta t \quad (4)$$

donde;  $T_f$  es la temperatura del horno,  $T_0$  es la temperatura inicial de la medida y  $\beta$  es la velocidad de calentamiento. La combinación de las ecuaciones (3) y (4), resulta en la ecuación (5), donde  $T_i$  es la temperatura de inicio ("on set temperature") del pico de oxidación en el termograma obtenido por DSC.

$$\beta = \int_0^{T_i} \frac{dT}{A} \exp[B/T] \quad (5)$$

De la ecuación (3) se deduce que en el caso especial de un proceso isotérmico el denominador es un valor constante equivalente al periodo de inducción a una temperatura dada. En consecuencia, la dependencia del periodo de inducción con la temperatura puede describirse según la ecuación siguiente:

$$t_i = A \exp [B/T] \quad (6)$$

## METODOLOGÍA

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 precipitándola 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 g/cm<sup>3</sup> y un índice de fluidez de 0,80 g/10min (190°C / 2.16

Kg.). Para el estudio se emplearon los antioxidantes comerciales Irganox 1010 e Irganox 1076, producidos por Ciba (Brasil), estos aditivos son antioxidante primario tipos fenoles impedidos tal como se ilustra en la Figura 2.

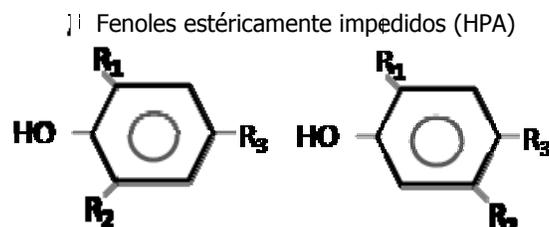


Fig. 2: Tipos de antioxidantes primarios principales.

Para el desarrollo del método no isotérmico se empleó un equipo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) Marca Rheometric Scientific. Se pesaron 4 mg de muestra para someterlo en un tratamiento térmico a diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$  °C/min) y en presencia de oxígeno (10 mL/min) para favorecer la termo-oxidación del material, el intervalo de análisis de temperatura utilizado fue de 50 °C - 350 °C.

A partir de las temperaturas de inicio de la oxidación ( $T_i$ ) a diferentes velocidades de calentamiento ( $\beta = 1, 3, 5, 7, 10, 15, 20$  °C/min) y con el empleo del modelo cinético de degradación termoxidativa isoconversional ajustada a la ecuación de Arrhenius (Simon *et al.*, 2008; Simon, 2006; Simon *et al.*, 2003; Simon & Kolman, 2001), se determinó el factor de protección de la lignina en la resina polimérica.

Este estudio relaciona la dependencia de la temperatura con el periodo de inducción ( $t_i$ ), según la ecuación (5). Los parámetros cinéticos se determinaron a través de la  $T_i$  experimental a diferentes  $\beta$  con un programa computacional llamado KINPAR el cual fue generosamente cedido por el Dr. Pete Simon del Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química y Tecnología de Alimentos de la Universidad de Eslovaquia (Simon *et al.*, 2008; Simon, 2006; Simon *et al.*, 2003; Simon & Kolman, 2001). Con estos datos cinéticos se determinó el periodo de inducción descrita según la ecuación (6). En este estudio se analizaron las siguientes muestras sin aditivo y formulada:

- PEBD sin aditivo
- PEBD + I1010 a 800ppm
- PEBD + I1076 a 800 ppm
- PEBD + LLN a 800 y 2000 ppm
- PEBD + I1010/LLN (1:1) a 800ppm.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para evaluar la repetitividad del  $T_i$  experimental a partir de los termogramas, se realizaron varias replicas de medición. En la Tabla 1 se muestran los resultados estadísticos de repetitividad en la determinación de la temperatura de inicio de la oxidación para las diferentes muestras analizadas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. El análisis estadístico muestra una buena precisión en la determinación del  $T_i$ , debido a que presenta una baja desviación estándar y un porcentaje de coeficiente de varianza menor a 0,3 %.

En la Figura 3 se muestra la variación de la  $T_i$  en función de la velocidad de calentamiento para las muestras de PEBD formuladas con LLN y aditivos comerciales. Como puede verse la formulación del PEBD con LLN (800 ppm) resulta en un modesto incremento de los valores de  $T_i$  respecto a los observados en el PEBD sin aditivo, lo cual indica un ligero efecto antioxidante de la LLN sobre el PEBD a esta concentración.

Tabla 1: Resultados estadísticos de repetitividad del  $T_i$  para las diferentes muestras a  $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C/min}$  por DSC.

Muestras	No. de Replicas del $T_i$ ( $^\circ\text{C}$ )			$T_i$ del PEBD ( $^\circ\text{C}$ )	
	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$\bar{X} \pm DS^a$	CV (%) <sup>b</sup>
PEBD sin aditivo	214,97	215,55	215,78	215,43 $\pm$ 0,417	0,194
PEBD + LLN a 800 ppm	217,46	217,48	217,51	217,48 $\pm$ 0,020	0,009
PEBD + LLN a 2000 ppm	223,11	223,89	222,87	223,29 $\pm$ 0,533	0,239
PEBD + I1010 a 800 ppm	241,12	241,15	240,28	240,85 $\pm$ 0,494	0,205
PEBD + I1076 a 800 ppm	234,52	234,55	235,74	234,95 $\pm$ 0,695	0,296
PEBD + LLN:I1010 a 800ppm (1:1)	238,93	239,01	238,87	238,93 $\pm$ 0,070	0,029

<sup>a</sup>  $\bar{X}$  = Promedio; DS = Desviación estándar; <sup>b</sup>CV = coeficiente de varianza

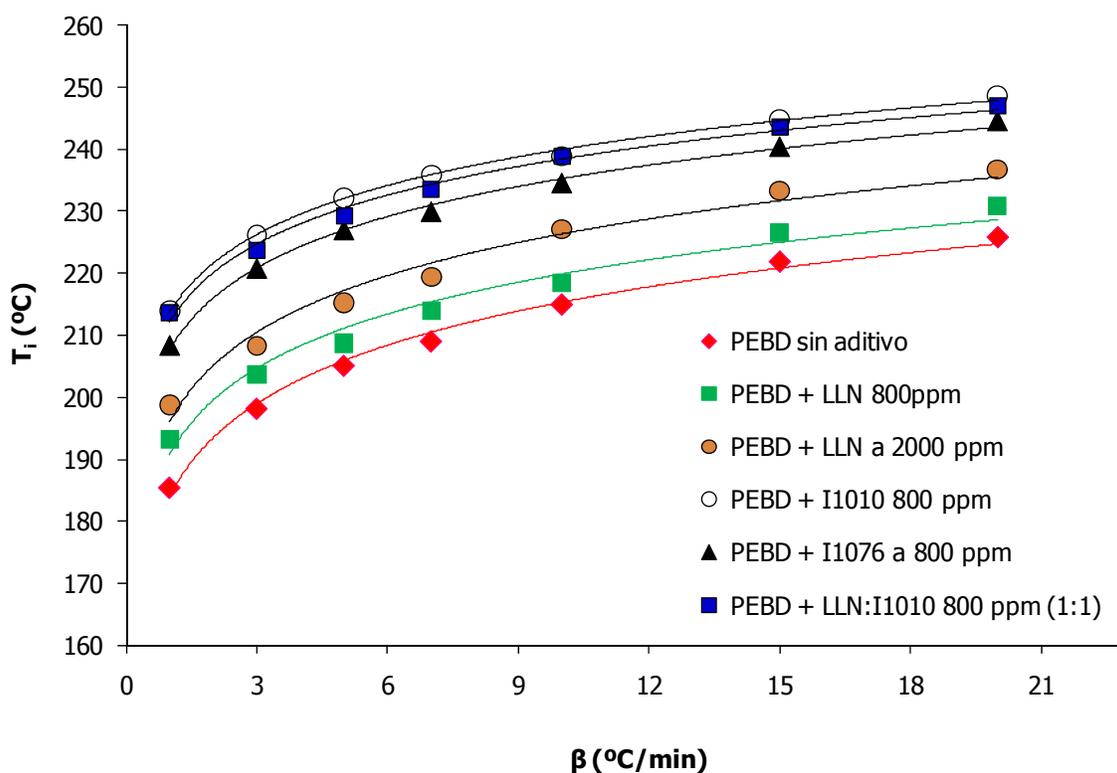


Fig. 3: Variación del  $T_i$  en función a la velocidad de calentamiento para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

El incremento de la concentración de LLN en el PEBD (hasta 2000ppm) resulta en un subsecuente incremento de los  $T_i$ , lo cual indica que el efecto antioxidante de la LLN es dependiente de la concentración. Sin embargo, a pesar de la concentración de LLN empleada su efecto antioxidante es inferior al observado en las formulaciones de PEBD con aditivos antioxidantes de tipo comercial. Asimismo, de la Figura 3, se desprende que la formulación de PEBD con una mezcla de LLN y I1010 (800 ppm) no presenta algún efecto antioxidante en relación al empleo de aditivos comerciales, ya que el valor de los  $T_i$  en el caso anterior no difiere en forma significativa respecto a la formulación de PEBD con I1076.

A partir de consideraciones sobre la cinética de degradación del PEBD (Simon *et al.*, 2008; Simon, 2006; Simon *et al.*, 2003; Simon & Kolman, 2001), es posible expresar la velocidad de calentamiento de la muestra en equilibrio con el horno calorímetro según la ecuación (5), donde  $T_i$  es la temperatura de inicio ("on set temperature") del pico de oxidación, que se determina a partir de los respectivos termograma a diferentes velocidades de calentamiento. Los parámetros cinéticos A y B (según la ecuación 5 y 6), fueron determinados y se recogen en la Tabla 2.

Tabla 2: Parámetros cinéticos de las mezclas en estudios.

Muestras	A (min)	B (K)
PEBD sin aditivo	2,949E-15	16480
PEBD + LLN 800 ppm	3,567E-15	16570
PEBD + LLN 2000 ppm	3,623E-15	16690
PEBD + I1010 800 ppm	3,94E-15	17240
PEBD + I1076 800 ppm	3,865E-15	17080
PEBD + LLN:I1010 a 800ppm (1:1)	3,888E-15	17090

A partir de los datos de la Tabla 2 se determinaron los periodos de inducción, dado que la dependencia del periodo de inducción con la temperatura puede describirse según la ecuación (6). El intervalo de temperatura para la estabilidad termoxidativa del PEBD descrito según el desarrollo anterior difiere del intervalo real de estabilidad termoxidativa predecible del PEBD, debido a que los cambios en la temperatura pueden conducir a cambios en el mecanismo de reacción y alterar la función isoconversional.

Consecuentemente, una estimación de los valores absolutos del periodo de inducción pueden conducir a conclusiones poco confiables. Para superar esta dificultad, y siguiendo los propuestos por Simon (Simon *et al.*, 2008; Simon, 2006; Simon *et al.*, 2003) se estableció una comparación entre los periodos de inducción del PEBD estabilizado y del PEBD no-estabilizado, ya que la unidad estructural responsable por la degradación del material debe ser la misma en ambos casos. Esta relación se denomina el factor de protección (PF), según la ecuación:

$$PF = t_i(P_{stab.})/t_i(P) \quad (7)$$

donde;  $t_i(P_{stab.})$  y  $t_i(P)$  son el periodo de inducción de polímero estabilizado y no-estabilizado, respectivamente. Como puede verse en la ecuación (6), los periodos de inducción dependen de la temperatura y por tanto los PF también. Según la ecuación (7) si el valor de PF es mayor a la unidad la lignina sola o combinada con un aditivo comercial tiene efecto estabilizante sobre el polímero, y este efecto será mayor cuanto más alto sea el valor de PF por encima de la unidad. En la Figura 4 se muestra la variación del factor de protección en función de la temperatura para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

Se observa que las formulaciones de PEBD con LLN a 800 y 2000 ppm el factor de protección no depende de la temperatura de trabajo y sus valores son ligeramente superiores a los observados en el PEBD sin aditivo, lo cual indica que la LLN actúa en el polímero como un agente antioxidante, aunque con una modesta acción.

De igual forma, los aditivos comerciales (I1010 e I1076) presenta altos valores de FP los cuales disminuyen al aumentar la temperatura hasta hacerse prácticamente constante a temperaturas superiores a los 523 K, contrario a lo que sucede con la formulación que contiene la LLN cuyo comportamiento es constante en todo el intervalo de temperatura evaluado. Esto se puede deber a que la biomolécula lignina presenta una mayor resistencia térmica y por tanto su factor de protección se mantiene constante en comparación a los aditivos comerciales.

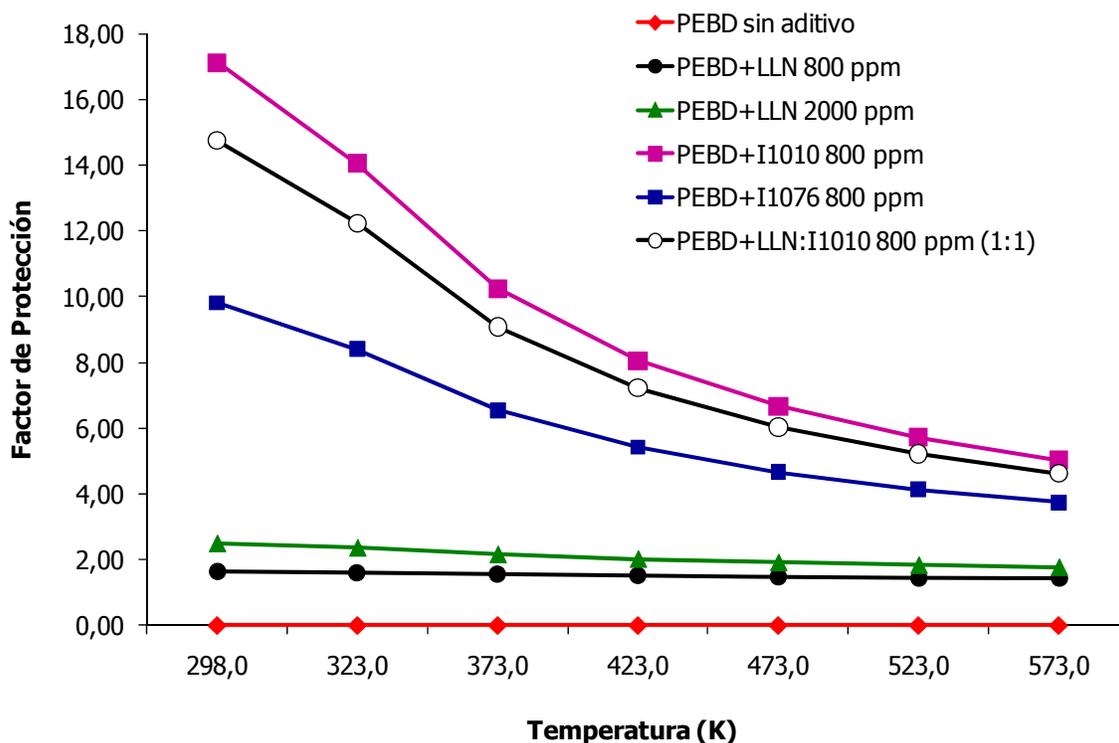


Fig. 4: Variación del factor de protección en función a la temperatura para las diferentes formulaciones de PEBD en estudio.

## CONCLUSIONES

El estudio termoxidativo en sistema no isotérmico por DSC resultó apropiado para evaluar la capacidad antioxidante de la lignina en PEBD. Asimismo, mostró buena repetitividad en los resultados de  $T_i$  para las diferentes formulaciones estudiadas. Se logró determinar el factor de protección de los aditivos estudiados en el PEBD a través de un modelo de predicción tipo Arrhenius. Con el valor del factor de protección se demostró que la LLN presenta un bajo comportamiento como agente antioxidante al compararlo con los aditivos comerciales, pero en combinación con estos mostró un comportamiento similar al aditivo puro.

## AGRADECIMIENTOS

Se agradece a: INDESCA (Complejo Petroquímico Ana María Campos), Dr. Pete Simon de Departamento de Fisicoquímica de la Facultad de Química y Tecnología de Alimentos de la Universidad de Eslovaquia - Republica Eslovaquia, CONDES-LUZ (Programa No. CC - 0213-09 y CH-0469-11) y FONACIT (Proyecto G-2005000454).

## REFERENCIAS

1. Fernandez, D.M., Winkler, A., Hechenleitner, A., Radovanovic, J. & Gomez, E. (2006). Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1192-1201.
2. Jansson, K.D., Zawodny, P. & Wampler, T. (2007). Determination of Polymer Additives using Analytical Pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 79, 353-36.

3. Gao, X., Meng, X., Wang, H., Wen, B., Ding, Y., Zhang, S., *et al.* (2008). Antioxidant behaviour of a nanosilica-immobilized antioxidant in polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, *93*, 1467-1471.
4. Golebiewski, J., Rozanski, A., Dzwonkowski, J. & Galeski, A. (2008). Low density polyethylene-montmorillonite nanocomposites for film blowing. *European Polymer Journal*, *44*, 270-286.
5. Heiserman, W.H., Can, S.Z., Walker, R.A., Begley, H.T. & Limm, W. (2007). Interfacial behavior of common food contact polymer additives. *J. Coll. Interf. Sci.*, *311*, 587-594.
6. Perez, J.M., Oliet, M., Alonso, M.V. & Rodriguez, F. (2009). Cure kinetics of lignin-novolac resins studied by isoconversional methods. *Thermochimica Acta*, *487*, 39-42.
7. Podesva, J., Kovarova, J., Hrdlickova, M. & Netopilík, M. (2009). Stabilization of polyurethanes based on liquid OH-telechelicpolybutadienes: Comparison of commercial and polymer-bound antioxidants. *Polymer Degradation and Stability*, *94*, 647-650.
8. Simon, P., Hynek, D., Malíková, M. & Cibulková, Z.J. (2008). Extrapolation of accelerated thermooxidative tests to lower temperatures applying non-arrhenius temperature functions. *J. of Thermal Anal. and Calorimetry*, *93*(3), 817-821.
9. Simon, P.J. (2006). Induction periods. Theory and applications. *J. of Thermal Anal. and Calorimetry*, *84* (1), 63-270.
10. Simon, P., Thomas, P.S., Okuliar, J. & Ray, A.S.J. (2003). An incremental integral isoconversional Method. Determination of activation parameters. *J. of Thermal Anal. and Calorimetry*, *72*, 867-874.
11. Simon, P. & Kolman, L.J. (2001). DSC study of oxidation induction periods. *J. of Thermal Anal. and Calorimetry*, *64*, 813-820.