

LIGNIN FROM SUGAR CANE BAGASSE AS A PHOTOSTABILIZER FOR BUTADIENE RUBBER

Marco-A. De Paoli, Luiz Tadeu Furlan e Maria Aparecida Rodrigues

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, C.P. 6154 - 13.100 - Campinas - SP

(Recebido em 09/06/83)

Abstract. Lignin extracted from sugar cane bagasse was tested as a photostabilizer for butadiene rubber. Its stabilizing effect is enhanced by the addition of dioctyl-p-phenylenediamine and is comparable to commercially used stabilizers.

A utilização de lignina, obtida da lixívia negra de processo Kraft, como carga ou estabilizante em elastômeros tem sido estudada de diversas formas. De um modo geral as atenções têm se voltado no sentido de substituir parte do negro do fumo por lignina sem que hajam alterações na reação de vulcanização ou nas propriedades mecânicas da borracha vulcanizada<sup>1-3</sup>. Recentemente as propriedades anti-oxidantes da lignina foram testadas demonstrando-se que resultados positivos podem ser obtidos quando na presença de óleos ou outras substâncias solúveis em gordura<sup>4</sup>. Esta característica provem dos grupos fenólicos presentes na lignina, que podem se comportar como eficientes supressores de hidroperóxidos. Este grupo está presente em quase todos os antioxidantes/foto-estabilizante comerciais. Em nosso país um tipo de lignina pode ser obtida do excedente de bagaço de cana, ou mesmo como sub-produto do reaproveitamento do bagaço. Esta lignina é quimicamente semelhante à da lixívia negra, contendo também grupos fenólicos estericamente impedidos.

Recentemente, demonstrou-se que a borracha de butadieno (BR) se degrada fotoquimicamente por um mecanismo via radicais livres e

que a estabilização pode ser feita por supressão dos hidroperóxidos formados<sup>5</sup>. A partir destes dados estudamos a possibilidade de usar a lignina de bagaço de cana (LB) como estabilizante para elastômeros, iniciando nosso trabalho com o BR.

LB foi extraído do bagaço de cana por método descrito na literatura<sup>6</sup>. BR livre de aditivos foi fornecido pela Coperbo. O LB puro finamente pulverizado foi adicionado à solução de BR em  $\text{CHCl}_3$  na proporção desejada e esta foi agitada vigorosamente a fim de dispersar o pó insolúvel na solução. LB misturado a dioctil-p-fenilenodiamina (UOP) na proporção 9:1 em peso, foi adicionado à solução de BR da mesma maneira. Filmes de 50  $\mu\text{m}$  de espessura foram obtidos pela evaporação destas soluções sobre placas de Teflon. As irradiações foram feitas com uma lâmpada Tohwálite tipo BLB-20W (máximo de emissão em 350 nm) e as reações foram acompanhadas pelo espectro de infravermelho em um espectrofotômetro Jasco modelo A-202 e pela absorção em 340 nm em um espectrofotômetro Micronal modelo B-280.

A oxidação do BR é acompanhada através da absorção em  $3400\text{ cm}^{-1}$  no espectro de infravermelho indicativa da formação de hidroperóxidos<sup>5</sup>. Na figura 1 comparamos as curvas de aumento de absorção a  $3400\text{ cm}^{-1}$  em função do

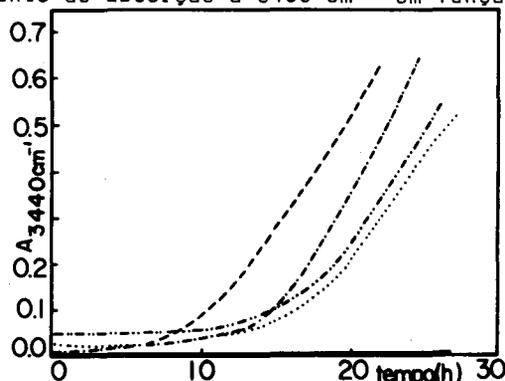


FIGURA 1 - Formação de hidroperóxidos em função do tempo de irradiação: BR-puro ---; LB 2% ---; 5% -.- e 10% ...; BHT/UOP — .

tempo de irradiação para filmes de BR: sem aditivo, contendo 2,0, 5,0 e 10,0% de LB e BR comercial contendo o estabilizante 1,4-di-*t*-butil-*p*-hidroxitolueno/dioctil-*p*-fenilenodiamina (BHT/UOP). Na figura 2 mostramos os resultados do teste do LB associado ao UOP. Observamos um aumento do período de indução de 6,5 para 40h indicando que deve haver um sinergismo entre o LB e o UOP.

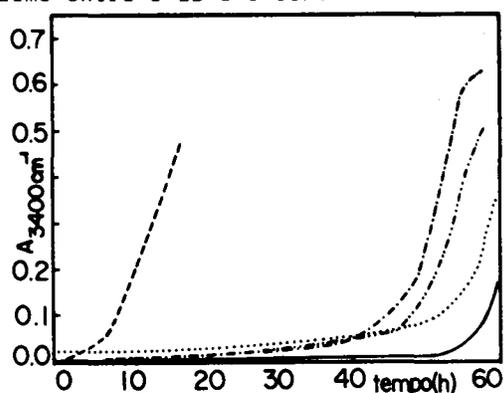


FIGURA 2 - Formação de hidroperóxidos em função do tempo de irradiação: BR-puro ---; LB/UOP 2% -.-; 5% -.-.- e 10% ...; BHT/UOP — .

Na Tabela 1 indicamos o período de indução e a inclinação das curvas. Quando se compara o BR puro com o BR contendo 2% de LB, há uma duplicação do período de indução. No entanto, quando se aumenta a concentração de LB 5 vezes o período de indução aumenta somente 1,3 vezes.

	PI(h)	$\Delta A/\Delta t$ ( $h^{-1}$ ) $\times 10^2$
BR-puro	6,5	5,2
BR-2% LB	11	6,3
BR-5% LB	13	6,0
BR-10% LB	14	5,9
BR-2% LB/UOP	40	5,8
BR-5% LB/UOP	45	4,7
BR-10% LB/UOP	55	4,1
BR-BHT/UOP	57	2,1

Tabela 1 - Período de Indução (PI) e variação da absorvância em relação ao tempo de irradiação ( $\Delta A/\Delta t$ ) na reação de foto-oxidação do BR

puro, comparada com as composições de estabilizantes estudadas.

Da mesma maneira, um aumento de 5 vezes na concentração da mistura LB/UOP acarreta um aumento de somente 1,4 vezes no período de indução.

A partir destes resultados observamos que LB tem atividade como foto-estabilizante para o BR, mesmo em concentrações da ordem de 2%. Além disso, a sua associação com o UOP melhora significativamente o seu desempenho. Estão em andamento trabalhos para estabelecer a atividade estabilizante do LB com relação à oxidação térmica do BR e de outros elastômeros como a borracha natural (NR) e a borracha de estireno-butadieno (SBR).

Agradecimentos. Agradecemos o apoio financeiro do CNPq e as valiosas sugestões do Prof. I.S. Goldstein (North Carolina State University, EUA).

#### Referências Bibliográficas.

1. E. Papst, patente alemã (1964), C.A. 60: P 14718 e (1964).
2. S.I. Falkehag, D.V. Braddon e W.K. Dougherty, Renewable Resour. Plast. Growth Change Adhes., Chem. Requir. Tob. Ind. Symp. 68(1975), ACS Chem. Mark. Econ. Div., USA, C.A. 87: 18545p (1977).
3. V.Q. Trinh, V.V. Binh e D.H. Dan, Cong Nghiep Hoa Chat 2,4 (1981), C.A. 97: 217673j (1982).
4. G.L. Cartignani e M.E. Carter, J. Food Sci. 47, 1745 (1982).
5. M.A. De Paoli, Eur. Polym. J., no prelo.
6. A. Halward e C. Sanchez, "Métodos de Ensaio nas Indústrias de Celulose e Papel", Editora Brusco, São Paulo (1975), pp. 96.