

## ESTUDIO DE DISPERSIÓN DE LA LIGNINA EN POLIETILENO DE ALTA DENSIDAD

Irama Piña<sup>1\*</sup>, Fredy Ysambertt<sup>2</sup>, Karla Lopez<sup>2</sup>, Dennis Perez<sup>2</sup>, Mónica Arias<sup>2</sup>

1) Laboratorio de Análisis Químico – Electroquímica. Departamento de Química. Facultad de Ingeniería. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo–Venezuela. Correo electrónico: iramasenz@gmail.com; ipina@fing.luz.edu.ve

2) Laboratorio de Instrumentación Analítica. Departamento de Química. Facultad de Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo–Venezuela

Recibido: Diciembre 2014; Aceptado: Febrero 2015

### RESUMEN

La lignina es un biopolímero que dadas sus características estructurales pueden tener propiedades antioxidantes. Por consiguiente se propuso evaluar su dispersión en la matriz de polietileno de alta densidad (PEAD). Para ello, se desarrolló un método de mezcla para incorporar la lignina en la matriz polimérica mediante el control de la temperatura, tiempo y velocidad del mezclado en fundido. La dispersión de la lignina en la matriz de polímero se evaluó por espectroscopía infrarroja (FTIR). Los resultados reflejan que para una buena dispersión de la lignina en el PEAD es necesario utilizar un disolvente en el mezclado físico y luego proceder a fundir la mezcla para obtener una excelente dispersión.

**Palabras claves:** lignina, PEAD, dispersión, propiedades antioxidantes.

### ABSTRACT

Lignin is a biopolymer that given their structural features may have antioxidant properties. Accordingly it was proposed assess its dispersion in the matrix of high density polyethylene HDPE. Was developed a physical and a melt mixing method to incorporate the lignin into the polymer matrix by controlling temperature, mixing time and speed. The lignin dispersion in the polymer matrix was evaluated by infrared spectroscopy. The results reflected that for a good dispersion of lignin in the HDPE is necessary to use a solvent in the physical mixture and then proceed to melt mixing to obtain an excellent dispersion.

**Key words:** lignin, HDPE, dispersion, antioxidant properties.

## INTRODUCCIÓN

El polietileno de alta densidad (PEAD) se encuentra expuesto a la degradación oxidativa, perdiendo su estabilidad en presencia de oxígeno [1]. En la industria de los materiales termoplásticos los fotoestabilizantes de poliolefinas utilizados incluyen el uso de aminas aromáticas y fenoles estéricamente impedidos como los antioxidantes predilectos. De esta forma la estructura de la lignina, conformada por unidades de fenoles estéricamente impedidos representa una molécula que retarda la degradación polimérica (Figura 1). De tal manera que, según diferentes estudios realizados para polímeros como caucho natural, polipropileno, acetato de polivinilo, entre otros, se puede evidenciar la capacidad antioxidante de la lignina, poniendo de manifiesto que al añadirla a una muestra de polímero se favorece el efecto estabilizante del mismo [1–4].

De acuerdo con las capacidades antioxidantes brindadas por los distintos tipos de aditivos comerciales añadidos al PEAD, surge la necesidad de compararlas con las proporcionadas por el polímero natural lignina [2–10]. Es por ello que en este trabajo se estudia la dispersión de la lignina

en la matriz polimérica con el propósito de encontrar una excelente dispersión y evaluar este análisis cuantitativo por la técnica de espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR). Al obtener una buena dispersión de la lignina en el polímero se podría encontrar un buen efecto antioxidante de la lignina en la matriz del PEAD [2–10].

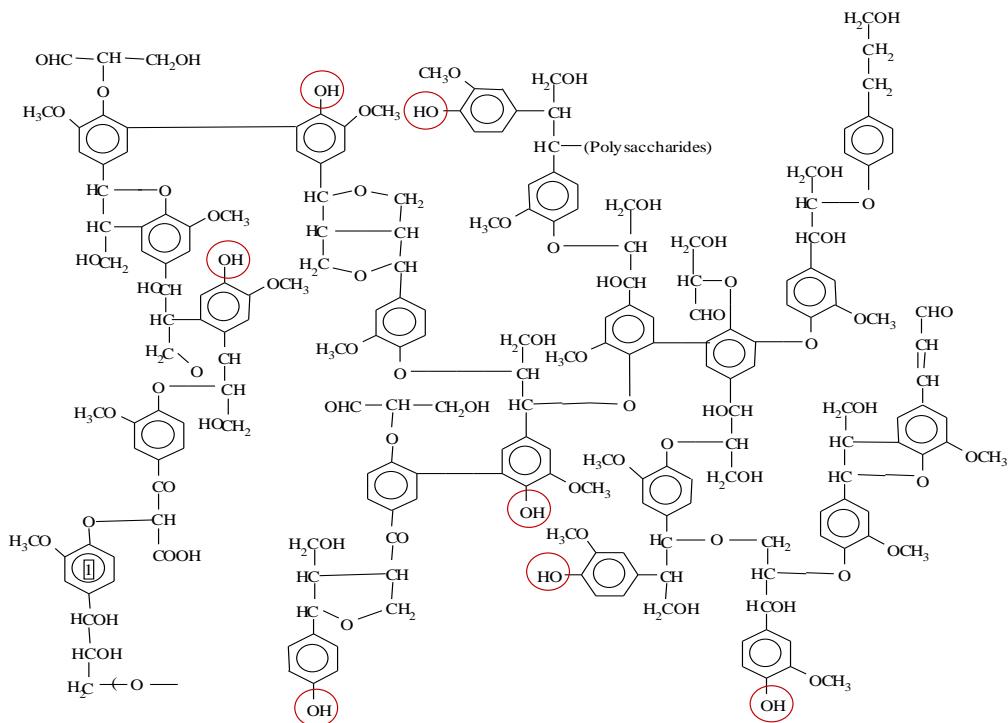


Figura 1. Estructura modelo de la lignina en madera suave (*Softwood*).

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales y equipos.** Como disolventes se utilizaron el diclorometano (grado HPLC,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , *Fischer Science*, 99%) y el dimetilsulfóxido (DMSO, *Fischer Science*, 99%). La lignina utilizada fue obtenida a través del licor negro proveniente de la industria papelera *Smurfit – Mocarpel Cartón de Venezuela S. A.*, con un contenido de sólidos de 30% y un pH de 12, mediante precipitación ácida a pH 2, centrifugando posteriormente y secando a 50°C, durante 24 horas. Se empleó como matriz polimérica el PEAD libre de aditivos, producida por *Polinter (Complejo Petroquímico Ana María Campos–Venezuela)*, con una densidad de 0,9430  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y un índice de fluidez de 0,80  $\text{g}/10\text{ min}$  (190°C/216 kg). Los equipos utilizados fueron los siguientes: mezclador marca *Hobart* modelo N-50 para mezclado físico; *Brabender PLE-650* para mezclado en fundido; prensa hidráulica con plancha de calentamiento marca *Carver*, modelo C; molde de placas de acero inoxidable con 4 cavidades de  $30\times50\text{ mm}$  y espesor de 2 mm. Espectrómetro FTIR marca *Shimadzu* modelo 8400.

**Procedimiento del mezclado para la incorporación de la lignina en PEAD.** Se realizó un

mezclado físico para las muestras siguientes: PEAD formuladas con lignina a diferentes concentraciones (200 – 2.000 ppm). Estas mezclas se prepararon mediante la adición del material en polvo el cual fue dispersado en solución con diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) para obtener una buena dispersión del aditivo en la matriz polimérica, utilizando un tiempo de mezclado de 30 minutos. Luego se procedió al mezclado en fundido para cada mezcla preparada, empleando un perfil de temperaturas de 160–180°C, a 50 rpm, en la extrusora piloto.

#### Evaluación de la dispersión de la lignina en PEAD por espectroscopia infrarroja (FTIR).

Para el análisis de espectroscopia infrarroja con transformada de *Fourier* (FTIR) [10–15] 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  $\text{cm}^{-1}$  para la banda carbonilo proveniente a la lignina y a 2.019  $\text{cm}^{-1}$  para la banda C–H que corresponde al polietileno (banda de referencia).

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Incorporación de la lignina en la matriz de PEAD.** Se llevó a cabo un procedimiento para la incorporación de la lignina en la matriz de PEAD, realizando una optimización de condiciones para las cuales se encontró que es necesario realizar un mezclado en físico utilizando diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) como disolvente, con la finalidad de lograr la disolución de la lignina e incorporarla en la matriz de PEAD. Para ello, se realizaron placas de 2 mm de espesor y se observó una mala dispersión de la lignina en la matriz polimérica debido a que en dichas placas se encontró la presencia de líneas de flujo.

Por tal motivo se procedió a elaborar un mezclado en fundido bajo las mismas condiciones establecidas para el mezclado en físico y fueron preparadas posteriormente las placas. En este caso si se obtuvo una buena dispersión del material língeo en la matriz de PEAD (Figura 2).

Por ello, que el método utilizado para la elaboración de todas las mezclas de PEAD formulada con lignina a diferentes concentraciones, fue en primer lugar un mezclado en físico de ambos componentes de la mezcla mediante el uso de solvente, para luego realizar un mezclado en fundido. Consecuentemente a la elaboración del método de mezclado y en función de comprobar la correcta incorporación física y no química del material língeo en la matriz de PEAD, es decir la ausencia de funcionalización de la macromolécula língeo con el polímero, se realizó un análisis mediante la técnica de FTIR.

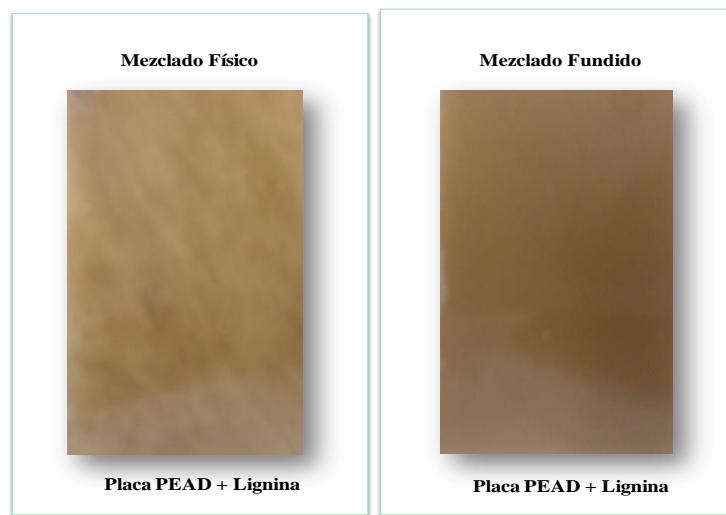


Figura 2. Fotografía de la placa de PEAD con lignina.

En la Figura 3 se muestra el espectro FTIR del PEAD sin aditivo y la mezcla del mismo formulada con lignina a 800 ppm.

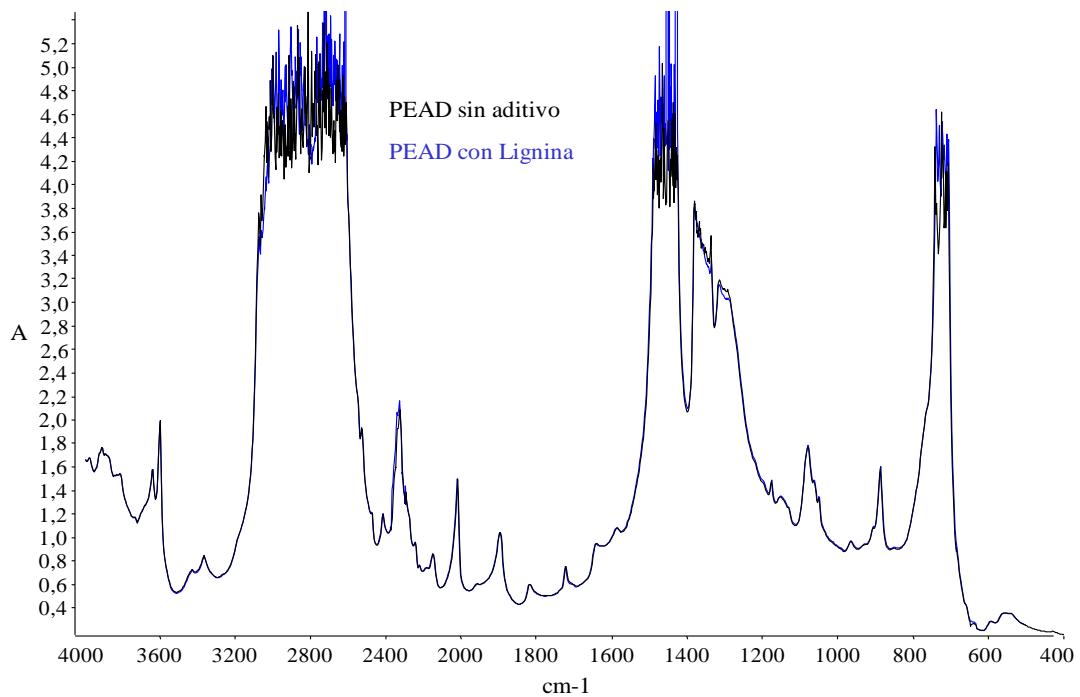


Figura 3. Espectro FTIR del PEAD sin aditivo y muestra de PEAD formulado con lignina.

Se observa que no se encuentra presencia de señales adicionales en el espectro de la muestra de PEAD formulada con lignina, por lo que se asume que la incorporación de la lignina en la matriz polimérica no afecta la estructura de dicho polímero, obteniendo sólo una mezcla de forma física y no una funcionalización de las moléculas.

**Evaluación de la dispersión de la lignina en el PEAD por FTIR.** Al desarrollar el procedimiento de mezclado en fundido se realizaron mezclas a diferentes concentraciones de la lignina en el polímero y se evaluó la dispersión del material língeo en la matriz de PEAD, por

medio de la relación de altura de la banda carbonílica presente en el espectro FTIR con respecto a la banda C–H del PEAD. En la Tabla 1 se muestran los resultados de precisión para la mezcla de PEAD con lignina. Se observó que las diferentes concentraciones de PEAD formulado con lignina presentan un valor de desviación estándar relativa menor al 4% para las dos curvas de calibrado.

Por medio de las curvas de calibración se pudo cuantificar la cantidad de lignina en el polímero, elaborando además un estudio de correlación de ambas curvas resultantes. Los datos mostrados en la Tabla 1 se representaron gráficamente en la Figura 4.

Tabla 1. Resultados estadísticos de precisión para las mezclas de PEAD formulada con lignina por FTIR.

Concentración de lignina en PEAD (ppm)	Curva de calibrado 1			Curva de calibrado 2		
	Relación de altura de la banda C=O (Abs)			Relación de altura de la banda C=O (Abs)		
	X	DS	DER (%)	X	DS	DER (%)
200	0,0460	0,0013	2,90	0,0480	0,0017	3,50
400	0,0569	0,0016	2,73	0,0549	0,0016	2,88
800	0,0738	0,0026	3,56	0,0760	0,0016	2,09
1000	0,0807	0,0013	1,58	0,0801	0,0017	2,11
1500	0,1038	0,0029	2,76	0,1058	0,0027	2,59
2000	0,1215	0,0028	2,27	0,1208	0,0011	0,88

*n = 6; X = promedio; DS = desviación estándar; DER = desviación estándar relativa (%).*

Se observa una buena linealidad ( $R^2 = 0,992$ ) para la relación de altura de la banda carbonílica con respecto a la concentración de la lignina en el PEAD en el estudio de correlación realizado. A través del uso de la ecuación de la recta se determinó la concentración de lignina en las muestras de PEAD formuladas con este biopolímero.

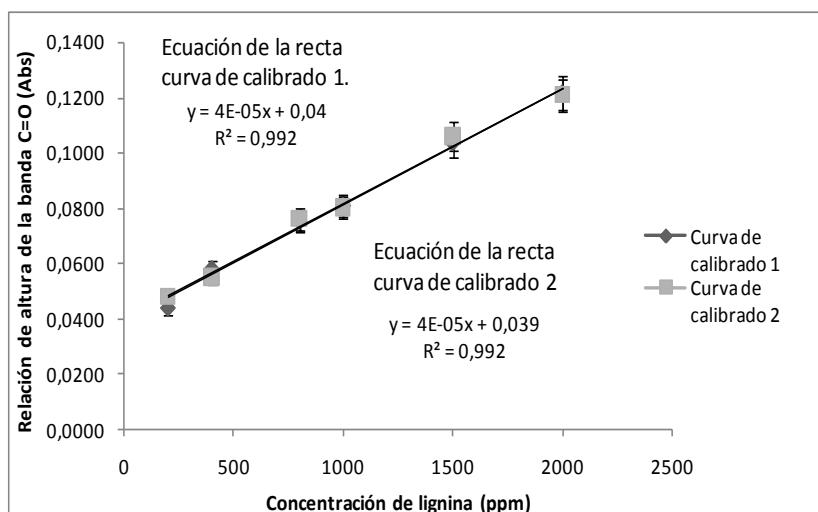


Figura 4. Estudio de correlación de curvas de calibración 1 y 2.

Con este estudio se evaluó la precisión y exactitud, la cual se muestra en la Tabla 2. Estos resultados estadísticos exhiben una buena exactitud y presentan una desviación estándar relativa inferior al 1,5%, lo que hace de este procedimiento una herramienta eficiente para evaluar la cantidad de material língeo incorporado en la matriz de PEAD.

Tabla 2. Resultados estadísticos para el estudio de precisión y exactitud.

Concentración de lignina en PEAD ppm	Concentración experimental de lignina en PEAD ppm	% Error	Relación de Altura de la banda C=O (Abs)		
			X	DS	DER%
300	302,41	0,80	0,0521	0,0004	0,76
500	506,35	1,27	0,0603	0,0007	1,24
900	898,72	0,14	0,0759	0,0009	1,19

n = 6; X = promedio; DS = desviación estándar; DER = desviación estándar relativa (%).

## CONCLUSIÓN

- Se obtuvo un buen mezclado en físico y fundido con la formulación de la mezcla de lignina y PEAD a concentraciones de 200 a 2.000 ppm, lográndose una buena dispersión del material en la matriz polimérica.
- La técnica FTIR proporcionó una buena metodología para evaluar la dispersión de la lignina en la matriz polimérica.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen a INDESCA (Complejo Petroquímico Ana María Campos) por su apoyo en el uso de equipos y al CONDES-LUZ (Programa CC-0259-14) y FONACIT (Proyecto G-2005000454) por el apoyo financiero.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Lundback M, Hedenqvist MS, Mattozzi A, Gedde UW, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1571 (2006)
- [2] Piña I, Ysambert F, Arias M, Chirinos J, Castillo M, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **12** (2011)
- [3] Piña I, Chirinos J, Ysambert F, Arias M, *Avances en Ciencias e Ingeniería*, **3**, 83 (2012)
- [4] Piña I “Estudio de la capacidad antioxidante de lignina y derivados língeo en polietileno de baja densidad”, Tesis Doctoral. Maracaibo (Venezuela). Universidad del Zulia, 2011
- [5] Roca I “Estudio de las propiedades y aplicaciones industriales del polietileno de alta densidad (HDPE)”. Universidad San Carlos de Guatemala: Tesis de Pregrado; Guatemala, 2005
- [6] Dean J “The Analytical Chemistry Handbook”. McGraw Hill Inc; New York, 2004
- [7] Freire V “Degradación de poliolefinas”. Escuela Politécnica Nacional; Tesis de Pregrado; Quito, 2010
- [8] Mc Lafferty F, Przybylski M “Polymer and Biopolymer Mass Spectrometry: Analytical Methods”. Wiley & Sons, New York, 2002
- [9] Eldar B, Zeynalov A, Norman A, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 3390 (2006)
- [10] Gregorova A, Koskova J, Moravcý R, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 229 (2006)
- [11] Pouteau C, Dolea P, Cathala B, Averousa L, Boquillonb N, *Polym. Degrad. Stab.*, **81**, 9 (2003)
- [12] Gregorova A, Cibulkova Z, Koskova B, Simon P, *Polym. Degrad. Stab.*, **89**, 553 (2005)
- [13] Mothé C, Stejko L, Prin J, Rojas de Gáscue B, *Revista Iberoamericana de Polímeros*; **2**, 9 (2008)
- [14] Skoog D, Holler J, Nieman T “Principles of Instrumental Analysis”. Cengage Learning; New York, 2008
- [15] García RA, Carrero A, Martín C, Domínguez C, *J. Appl. Polym. Sci.*, **121**, 3269 (2011)