

UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA EN MADERAS



**DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN DE UN
MATERIAL COMPUESTO POLIESTIRENO/LIGNINA.**

Tesis presentada en el Departamento de Ingeniería en Maderas de la Universidad del Bío-Bío
para la obtención del grado de Doctor en Ciencias e Industrias de la Madera

PATRICIO ALEJANDRO PEREZ GUERRERO

DIRECTOR : JUSTO H. LISPERGUER
CO-DIRECTOR: JOSE NAVARRETE
CO-DIRECTOR: DENIS RODRIGUE

CONCEPCIÓN - CHILE

ENERO DE 2014

Agradecimientos

Hay muchas personas a las que deseo expresar mis agradecimientos, por sus aportes, apoyo, críticas y consejos

Agradezco primero a mi familia por su cariño, paciencia y el constante apoyo durante este tiempo.

Agradezco profundamente al Dr. Justo Lisperguer por sus consejos, apoyo y valiosa guía durante la realización de mi doctorado, también le agradezco por su paciencia y saber transmitir su experiencia para poder culminar con este trabajo. Agradezco también al Dr. José Navarrete por su apoyo y comentarios durante mi estadía en el programa de doctorado.

Quiero agradecer al Dr. Denis Rodrigue, del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Laval, así como a los estudiantes y técnicos en el laboratorio de polímeros por el apoyo recibido durante la realización de mi pasantía en dicho centro, y agradecer también sus continuos comentarios para el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros, personal docente, técnico, administrativo y amigos en el programa de doctorado, en el laboratorio de materiales compuestos y en la Universidad del Bío Bío, quienes me han apoyado en todo momento para poder culminar esta etapa.

Agradezco al Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA), quien ha financiado mi estadía durante estos años permitiendo así poder finalizar este estudio. Agradecimiento especial a Ximena Bustos por sus gestiones en cada uno de los convenios que logró sacar adelante.

Al programa de Becas de la OEA por el financiamiento de la beca de estudios que me permitió iniciar el doctorado. A la Dirección de Postgrado y al programa de Doctorado en Ciencias e Industrias de la Madera de la Universidad del Bío Bío por el apoyo otorgado para la realización de mis estudios doctorales.

A todas aquellas personas que he conocido durante estos seis años desarrollando este estudio, de los cuales de una u otra forma he aprendido mucho no solo sobre ciencia sino también sobre la vida de cada día.

Tabla de Contenidos

TABLA DE CONTENIDOS	1
LISTA DE TABLAS	6
LISTA DE FIGURAS	7
DEDICATORIA	10
<u>I. INTRODUCCIÓN</u>	<u>11</u>
RESUMEN	12
ABSTRACT	13
INTRODUCCIÓN	14
RECICLAJE	14
LIGNINA	15
INCORPORACIÓN DE LIGNINA EN DIFERENTES POLÍMEROS	15
DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	17
HIPÓTESIS.	17
OBJETIVOS	18
BIBLIOGRAFÍA	20
<u>II. AISLAMIENTO, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINA DE EUCALYPTUS</u>	
<u>NITENS Y EUCALYPTUS GLOBULUS</u>	<u>23</u>
RESUMEN	24
ABSTRACT	25
INTRODUCCIÓN	26
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	29
PULPAJE Y AISLAMIENTO DE LIGNINA	29
ESTERIFICACIÓN DE LAS LIGNINAS	29
ENSAYOS EXPERIMENTALES	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	32
ANÁLISIS FT-IR DE LIGNINAS	32
ANÁLISIS TÉRMICO	35
MORFOLOGÍA	42
CONCLUSIONES	44

BIBLIOGRAFÍA	46
<u>III. INFLUENCIA DE LAS NANO PARTICULAS DE SILICA EN LAS PROPIEDADES TERMO MECÁNICAS DE POLIESTIRENO RECICLADO</u>	<u>50</u>
RESUMEN	51
ABSTRACT	52
INTRODUCCIÓN	53
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	56
MATERIALES	56
MEZCLADO	56
ANÁLISIS EXPERIMENTAL	57
RESULTADOS	59
COMPORTAMIENTO TÉRMICO	59
MORFOLOGÍA	63
CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFÍA	67
<u>IV. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD DE UN COMPUESTO DE POLIESTIRENO RECICLADO Y LIGNINA MODIFICADA POR MEDIO DE LA EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES TERMICAS</u>	<u>71</u>
RESUMEN	72
ABSTRACT	73
INTRODUCCIÓN	74
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	78
PULPAJE Y AISLACIÓN DE LIGNINA	78
ESTERIFICACIÓN DE LIGNINA	78
RECICLAJE DE POLIESTIRENO	79
PROCESO DE MEZCLADO TERMOMECAÁNICO	80
DISEÑO EXPERIMENTAL	80
ANÁLISIS EXPERIMENTAL	81
RESULTADOS	84
MEZCLADO	84
ANÁLISIS TÉRMICO	86

MORFOLOGÍA	91
FLEXIÓN	93
ANÁLISIS ESTADÍSTICO	94
CONCLUSIONES	97
BIBLIOGRAFÍA	99

V. INFLUENCIA DE LA LIGNINA EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DEL POLIESTIRENO RECICLADO: DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA Y SU APLICACIÓN AL PROCESO DE EXTRUSIÓN

RESUMEN	103
ABSTRACT	104
INTRODUCCIÓN	105
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	108
MATERIALES	108
MEZCLADO	109
REOLOGÍA	109
EXTRUSIÓN	109
RESULTADOS	110
REOLOGÍA	110
INFLUENCIA DE LA LIGNINA	113
EXTRUSIÓN	115
CONCLUSIONES	117
BIBLIOGRAFÍA	118

VI. USO DE LA LIGNINA COMO ADITIVO DEL POLIESTIRENO RECICLADO: CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y COMPATIBILIDAD DEL COMPUESTO

RESUMEN	121
ABSTRACT	122
INTRODUCCIÓN	123
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	127
MATERIALES	127
EXTRUSIÓN	127

ANÁLISIS EXPERIMENTAL	128
RESULTADOS	130
MORFOLOGÍA	130
DISTRIBUCIÓN, DISPERSIÓN Y TAMAÑO DE PARTÍCULAS	131
COMPATIBILIDAD	132
CONCLUSIONES	140
BIBLIOGRAFÍA	142
 <u>VII. INCORPORACIÓN DE LIGNINA COMO ADITIVO DEL POLIESTIRENO RECICLADO:</u>	
<u>ESTUDIO DE SU INFLUENCIA EN LA DEGRADACIÓN DEL POLÍMERO</u>	<u>144</u>
RESUMEN	145
ABSTRACT	146
INTRODUCCIÓN	147
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	150
MATERIALES	150
EXTRUSIÓN	150
ENVEJECIMIENTO INTENSIVO	151
ANÁLISIS EXPERIMENTAL	152
RESULTADOS	154
MORFOLOGÍA	154
GRUPOS FUNCIONALES	155
ÍNDICE DE FLUIDEZ	158
PROPIEDADES MECÁNICAS	159
PROPIEDADES TÉRMICAS	164
CONCLUSIONES	167
BIBLIOGRAFÍA	169
 <u>VIII. CONCLUSIONES GENERALES</u>	<u>172</u>
CONCLUSIONES	173
RECOMENDACIONES	174
 <u>ANEXOS</u>	<u>175</u>

ANÁLISIS DEL USO COMBINADO DE LIGNINA ACETILADA DE <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> Y <i>NITENS</i> COMO ADITIVO PARA EL POLIESTIRENO RECICLADO	176
RESUMEN	176
INTRODUCCIÓN	176
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	177
RESULTADOS	179
CONCLUSIONES	180
LISTADO DE PUBLICACIONES Y EXPOSICIONES REALIZADAS	182

Lista de Tablas

TABLA II.1 VELOCIDAD DE DEGRADACIÓN DE LIGNINA CON/SIN MODIFICACIÓN (DTG).	39
TABLA III.1 VALORES DE T_g DE LAS MEZCLAS OBTENIDOS POR DSC Y DMA.	59
TABLA III.2 ENSAYO DE TERMODEGRADACIÓN (TGA) DE LAS DIFERENTES MEZCLAS.	62
TABLA III.3 RESISTENCIA AL IMPACTO DE PS, RPS Y RPS/NANOSÍLICA.	65
TABLA IV.1 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA LIGNINA.	79
TABLA IV.2 DISEÑO EXPERIMENTAL DE MEZCLAS CON LIGNINA MODIFICADA.	81
TABLA IV.3 ENSAYOS DE CONTROL CON LIGNINA SIN MODIFICACIÓN.	81
TABLA IV.4 TORQUE AL EQUILIBRIO DE LAS MEZCLAS.	85
TABLA IV.5 RESUMEN RESULTADOS DE LOS ENSAYOS TÉRMICOS: DSC, TGA, DMA.	86
TABLA IV.6 PROPIEDADES MECÁNICAS EN FLEXIÓN.	93
TABLA IV.7 ANOVA. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MEZCLAS.	95
TABLA IV.8 ANOVA ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO DE LAS MEZCLAS.	95
TABLA IV.9 ANOVA. ENSAYO DE FLEXIÓN DE LAS MEZCLAS.	96
TABLA V.1 PROPIEDADES TÉRMICAS DE LA LIGNINA ACETILADA.	108
TABLA V.2 PROPIEDADES DEL POLIESTIRENO EXPANDIDO RECICLADO.	108
TABLA V.3 ENSAYO DE BARRIDO DE FRECUENCIA, PUNTO DE INTERSECCIÓN Y FRECUENCIA.	113
TABLA VI.1 RESULTADOS DEL ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE LAS MEZCLAS.	137
TABLA VI.2 COMPARACIÓN ENTRE MEZCLAS, VALORES DE SIGNIFICANCIA.	139
TABLA VII.1 RESUMEN PROPIEDADES MECÁNICAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	160
TABLA VII.2 PROPIEDADES TÉRMICAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	165

Lista de Figuras

FIGURA II.1 ESTRUCTURA DE LA LIGNINA (GLAZER, Y NIKAIDO, 1995).	26
FIGURA II.2 ESPECTROGRAMAS FT-IR DE <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	32
FIGURA II.3 ESPECTROGRAMAS FT-IR DE <i>EUCALYPTUS NITENS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	33
FIGURA II.4 TERMOGRAMA DSC DE LIGNINA DE <i>E. GLOBULUS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	35
FIGURA II.5 TERMOGRAMA DSC DE LIGNINA DE <i>E. NITENS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	36
FIGURA II.6 TERMOGRAMA TGA PARA LIGNINA DE <i>E. GLOBULUS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	37
FIGURA II.7 TERMOGRAMA TGA PARA LIGNINA DE <i>E. NITENS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	37
FIGURA II.8 TERMOGRAMA PUNTO DEGRADACIÓN PARA LIGNINA <i>E. GLOBULUS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	38
FIGURA II.9 TERMOGRAMA PUNTO DEGRADACIÓN DTG PARA LIGNINA DE <i>E. NITENS</i> CON Y SIN MODIFICACIÓN.	38
FIGURA II.10 TERMOGRAMA <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> Y <i>NITENS</i> SIN/CON MODIFICACIÓN A 180°C.	41
FIGURA II.11 TERMOGRAMA <i>EUCALYPTUS GLOBULUS</i> Y <i>NITENS</i> SIN/CON MODIFICACIÓN A 200°C.	41
FIGURA II.12 MICROFOTOGRAFÍAS SEM <i>E. NITENS</i> A) SIN MODIFICACIÓN, B) ACETILADA, C) MALEATADA.	42
FIGURA II.13 MICROFOTOGRAFÍAS SEM LIGNINA <i>E. GLOBULUS</i> : A) SIN MODIFICACIÓN, B) ACETILADA, C) MALEATADA.	43
FIGURA III.1 CURVAS DMA DE PS, RPS Y RPS CON 5% NANOSÍLICA.	60
FIGURA III.2 TERMOGRAMA TGA DE PS, RPS Y RPS/NANOSÍLICA.	61
FIGURA III.3 EFECTO DEL CONTENIDO DE NANOSÍLICA EN EL ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LAS MEZCLAS.	62
FIGURA III.4 MICROFOTOGRAFÍAS SEM DE PS (A), RPS(B), RPS 1% NANOSÍLICA (C), RPS 3% NANOSÍLICA (D), RPS 5% NANOSÍLICA (E).	64
FIGURA IV.1 DESARROLLO DEL TORQUE DURANTE EL PROCESO DE MEZCLADO.	84
FIGURA IV.2 TERMOGRAMA TEMPERATURA DE TRANSICIÓN VÍTREA MEZCLAS RPSGM15, RPSN15, RPS, RPSGA5.	87
FIGURA IV.3 PERFIL DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA.	89
FIGURA IV.4 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO, MÓDULOS DE ALMACENAMIENTO.	90
FIGURA IV.5 ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO, MÓDULOS DE PÉRDIDA.	90
FIGURA IV.6 MICROFOTOGRAFÍAS MORFOLOGÍA DE MEZCLAS PRELIMINARES: A) RPS, B) RPSG5, C) RPSGA15, D) RPSNM5, E) RPSNM15.	92

FIGURA IV.7 ENSAYO DE FLEXIÓN, MÓDULO DE YOUNG.	94
FIGURA V.1 ENSAYO DE BARRIDO DE DEFORMACIÓN. VISCOSIDAD VS. DEFORMACIÓN.	110
FIGURA V.2 ENSAYO DE BARRIDO DE FRECUENCIA. VISCOSIDAD VS. FRECUENCIA.	111
FIGURA V.3 ENSAYO DE BARRIDO DE FRECUENCIA. VISCOSIDAD VS. VELOCIDAD DE CIZALLA.	111
FIGURA V.4 ENSAYO DE BARRIDO DE FRECUENCIA RPS, G' Y G'' VS. FRECUENCIA.	112
FIGURA V.5 ENSAYO DE BARRIDO DE FRECUENCIA RPSL. G' Y G'' VS. FRECUENCIA.	113
FIGURA V.6 EQUIPO DE EXTRUSIÓN, LABORATORIO DE INGENIERÍA QUÍMICA. UNIVERSIDAD DE LAVAL, QUEBEC, CANADÁ.	116
FIGURA V.7 MEZCLA RPSL A LA SALIDA DEL EQUIPO DE EXTRUSIÓN.	116
FIGURA VI.1 FOTOGRAFÍAS SEM DE DIFERENTES MEZCLAS: A) PS, B) RPS, C) RPSL, D) RPSL.	130
FIGURA VI.2 DISTRIBUCIÓN DE PARTÍCULAS DE LIGNINA AL INTERIOR DE LA MATRIZ.	132
FIGURA VI.3 GRÁFICO DE FRECUENCIA, TAMAÑO DE PARTÍCULAS.	132
FIGURA VI.4 ESPECTROGRAMA FT-IR, LIGNINA (L), POLIESTIRENO RECICLADO (RPS), MEZCLA RPSL.	133
FIGURA VI.5 ESPECTROGRAMA FT-IR, LIGNINA (L), POLIESTIRENO RECICLADO (RPS), MEZCLA (RPSL).	134
FIGURA VI.6 RESULTADOS DEL ANÁLISIS DSC DE LAS MEZCLAS.	135
FIGURA VI.7 PERFIL DE DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LAS MEZCLAS PS, RPS, RPSL..	136
FIGURA VI.8 MÓDULO DE ELASTICIDAD EN FLEXIÓN DE LAS MEZCLAS.	137
FIGURA VI.9 MÓDULO DE ELASTICIDAD EN TENSIÓN DE LAS MEZCLAS.	138
FIGURA VI.10 RESISTENCIA AL IMPACTO DE LAS MEZCLAS	139
FIGURA VII.1 MORFOLOGÍA DE LAS MEZCLAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO. PS (A,B), RPS (C,D), RPSA (E,F), RPSL (G,H).	154
FIGURA VII.2 ESPECTROGRAMA FT-IR: PS (A), RPS (B), RPSA (C), RPSL (D), DIFERENCIA ENTRE ESPECTROS (E).	157
FIGURA VII.3 ÍNDICE DE FLUIDEZ DE LAS MEZCLAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	158
FIGURA VII.4 ENSAYO DE FLEXIÓN, RESISTENCIA A LA RUPTURA, ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	161
FIGURA VII.5 ENSAYO DE FLEXIÓN, DEFORMACIÓN A LA RUPTURA, ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	162
FIGURA VII.6 ENSAYO DE TENSIÓN, RESISTENCIA A LA RUPTURA, ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	163
FIGURA VII.7 ENSAYO DE TENSIÓN, DEFORMACIÓN A LA RUPTURA, ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.	163

FIGURA VII.8 ANÁLISIS TGA, MEZCLAS ANTES Y DESPUÉS DEL ENVEJECIMIENTO.

166

Dedicatoria

Esta tesis esta dedicada a mi familia, quienes me apoyaron durante estos años y me enseñaron que el trabajo y el esfuerzo logran las metas.

I. INTRODUCCIÓN

Resumen

En la presente tesis se desarrolló un compuesto en base a un polímero reciclado al cual se le incorporó lignina para mejorar sus propiedades. Para esto se eligió como matriz al poliestireno expandido reciclado, proveniente de empaques, que es desechado luego de su uso, lo que contribuye a aumentar el problema de basura y contaminación.

A esta matriz se le incorporó lignina Kraft de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* subproducto del proceso de pulpaje y que en la actualidad en el mejor de los casos es utilizada como combustible de caldera. Para mejorar la compatibilidad de la mezcla la lignina fue modificada con anhídrido acético y con anhídrido maleico, los cuales redujeron la polaridad de esta.

La metodología utilizada consideró, primero la caracterización de cada componente de la mezcla. Como segunda etapa se realizaron mezclas donde se determinó la influencia de las variables: porcentaje de lignina, especie de origen y el tipo de modificación química, luego la mezcla seleccionada fue caracterizada en sus propiedades reológicas y procesada por medio de extrusión. La última etapa fue la caracterización de la morfología del material, sus propiedades mecánicas, térmicas y la evaluación de la resistencia al envejecimiento.

El desarrollo de la investigación y los resultados se presentan en seis capítulos, los cuales conforman el cuerpo principal de esta tesis. Cada capítulo fue escrito en formato de publicación y ha sido presentado en congresos o enviados a revistas relacionadas al área.

Los resultados señalan que la incorporación de la lignina mejoró las propiedades de la mezcla, elevando la temperatura de inicio de la degradación térmica, reduciendo la viscosidad y disminuyendo el impacto del envejecimiento acelerado en las propiedades mecánicas y en el índice de fluidez. Además su incorporación influyó sobre la temperatura de transición vítrea y las propiedades mecánicas del compuesto.

Abstract

In this thesis a blend is developed based on a recycled polymer and lignin to improve their properties. Recycled expanded polystyrene from packaging, was chosen as polymer matrix, because is usually discarded after used, which contributes to increase the problem of waste and pollution.

Kraft lignin of *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens* was incorporate to this matrix. The lignin is a byproduct of the pulping process and in the best scenario is used as boiler fuel. To improve compatibility of the blend, lignin was modified with acetic anhydride and maleic anhydride, which reduced his polarity.

The methodology consisted in three steps. First the characterization of each blend component, i.e. the recycled polystyrene and modified lignin. In the second stage, blends were made to determine the influence of three variables: Percentage of lignin, species of origin and the type of chemical modification. Then the blend selected was characterized by its rheological properties and processed by extrusion process. The last step was the characterization of the morphology of the material, its mechanical, thermal properties and evaluation of the aging resistance properties.

The development of research and the results were presented to over six chapters, which make up the main body of this thesis. Each chapter was written in paper format and has been presented at conferences or sent to the area related magazines.

The results show that the addition of lignin improved some properties of the blend, raising the temperature of thermal degradation, reducing the viscosity and reducing the impact of accelerated aging on the mechanical properties and the melt flow index. Additionally the lignin influenced on the glass transition temperature and mechanical properties of the composite.

Introducción

Reciclaje

Chile enfrenta en la actualidad un serio problema ambiental debido a su baja tasa de reciclaje de plástico de post consumo. El reciclaje en este segmento, de las 350.000 toneladas que se desechan, alcanza en el mejor escenario a un 12% anual (CONAMA, 2012). El problema se acentúa en los polímeros utilizados diariamente que, porque no tienen un proceso de reciclaje adecuado, son descartados en basurales aumentando la contaminación.

El poliestireno expandido (plumavit), generalmente utilizado como empaque de protección para electrodomésticos o productos comerciales, es un buen ejemplo de este efecto. La corta vida útil de este material, utilizado para la protección de los productos durante su transporte desde fábrica hasta el usuario final, promueve la producción de enormes cantidades de desecho. El poco desarrollo del reciclaje del poliestireno no hace atractivo el negocio de su utilización traduciéndose en un significativo problema ambiental.

La escasa compatibilidad del poliestireno con otros polímeros ha sido resuelta, para permitir una adecuada interfase de unión en la mezcla, mediante el uso de agentes acoplantes o compatibilizadores (Shabbir et al., 2008; Chanda y Salil, 2006). Escobar et al. (2007) realizaron mezclas de cloruro de polivinilo (PVC) con poliestireno (PS), normalmente incompatibles, gracias a la adición de pequeñas cantidades de Poli(estireno-co-n-metilolacrilamida), se redujo el tamaño de la fase dispersa generando compatibilidad en la mezcla.

El reprocesamiento de los polímeros induce la degradación del material lo que afecta el comportamiento o el ciclo de vida de los productos obtenidos (Mark, 2004). Cada ciclo de reprocesamiento degrada en cierto nivel sus propiedades mecánicas, térmicas y peso molecular alterando las características del producto y generando un problema de calidad (Fernandes et al., 2006; Capone et al., 2007).

Lignina

Aunque la lignina, al igual que la celulosa, es uno de los productos más abundantes en la naturaleza, es aún una materia prima subutilizada. Lora y Glasser (2002) estimaron que, de aquella producida durante el proceso de pulpaje Kraft y destinada para la generación de energía, solo un 2% tiene un uso alternativo en la fabricación de otros productos.

La heterogeneidad química de la lignina es un factor limitante para su utilización (Gosselink et al., 2004; Boeriu et al., 2004). La variabilidad en su estructura depende de su origen y de los procesos de extracción utilizados para su obtención (Ibarra et al., 2005; Sjöström, 1993). Lisperguer et al. (2009) realizaron estudios previos sobre la estructura y propiedades térmicas de diferentes tipos de ligninas. Sus resultados señalaron que la lignina de *Eucalyptus globulus* y el *Eucalyptus nitens* presenta propiedades atractivas para utilizarse en mezclas con poliolefinas.

Parte de la producción de *Eucalyptus* se destina a la producción de pulpa química, es así que durante los años 2008 y 2009 se dispuso en promedio dos millones de toneladas de pulpa Kraft cada año (INFOR 2011).

El desarrollo de compuestos lignina/polímeros, visto esta heterogeneidad, requiere la modificación de las propiedades viscoelásticas de la lignina a través de la modificación química o mezcla de polímeros (Fernandes et al., 2006; Adcock et al., 2003; Cazacu et al., 2004; Mohanty et al., 2005; Kadla y Kubo, 2004).

Incorporación de lignina en diferentes polímeros

La lignina en mezclas poliméricas se ha utilizado en pequeñas cantidades como aditivo para promover en la mezcla, sin reducir las características del polímero base, propiedades específicas (Kubo y Kadla, 2006; Weihua et al., 2004; Adcock et al., 2003). También se le ha utilizado, a pesar de la reducción significativa de las propiedades mecánicas del polímero base, como relleno en altos porcentajes (Cazacu et al., 2004).

En la actualidad el campo de investigación referente a mezclas lignina/polímero es amplio, teniendo en cuenta que las primeras formulaciones exitosas para mezclas de termoplásticos con altos contenidos de lignina fueron reportados en 1997 (Li y Sarkanen, 2002).

Los informes de algunos autores resultan contradictorios respecto al beneficio de la lignina en mezclas (Mohanty et al., 2005). Gonzáles-Sanchez y Espósito (1999) incorporaron lignina Kraft con polipropileno (PP) obteniendo como resultado baja adhesión entre la lignina y el PP. Además de reducción de las propiedades mecánicas a medida que se aumentaba la cantidad de lignina. Sin embargo, en cantidades más modestas, menores al 10%, de lignina con polipropileno o polietileno se han generado materiales con una mejor resistencia mecánica (Tudorachi et al., 2000).

Corradini et al. (1999) realizaron mezclas de acetato de polivinilo con lignina, lignina/PVA180, lignina/PVA187 y lignina/PVA198, encontrando compatibilidad en los dos primeros casos e incompatibilidad en el tercero. También Feldman y Banu (2003) realizaron un estudio sobre estas mezclas, sus conclusiones indican que en mezclas rígidas PVC/Lignina la formación de interacciones moleculares entre los componentes puede tomar lugar solo en bajas cantidades de lignina (una en diez partes).

En el año 2004 Kadla y Kubo realizaron diferentes mezclas de polímeros con lignina para evaluar su compatibilidad. Los resultados de este trabajo mostraron que mezclas de óxido de polietileno (PEO) y polietilentereftalato (PET) eran compatibles con la lignina, mientras que mezclas de acetato de polivinilo (PVA) y polipropileno (PP) con lignina eran aparentemente incompatibles. Esto debido a que la compatibilidad es dependiente de la ocurrencia de reacciones exotérmicas, tales como enlaces hidrógeno, interacciones ácido-base y otras similares (Fernandes et al., 2006; Kubo y Kadla, 2005). Es por esto que muchos polímeros son inmiscibles, debido a la baja entropía de la mezcla. Y solo a través de interacciones intermoleculares específicas puede ocurrir una mezcla polimérica favorable (Kadla y Kubo, 2004).

Una adecuada interacción entre la lignina y la matriz polimérica genera varios cambios a la mezcla. Fernandes et al. (2006) comparando mezclas de PVA versus una mezcla de lignina Kraft y PVA, concluyeron que la lignina provee una mayor estabilidad térmica a la mezcla. Nitz et al. (2001) analizaron mezclas de diferentes tipos de ligninas, con poliésteramida (BAK), poliéster (Ecoflex) y poliamida (PA11). Los resultados de estos investigadores mostraron que la adición de lignina a la mezcla con poliéster o con poliamida también aumentaba ligeramente el módulo de Young y el límite elástico.

Definición del problema

La lignina es un valioso subproducto del pulpaje Kraft actualmente subutilizado. El escaso desarrollo de la industria química de la lignina contribuye al problema de su escasa utilización.

Los desechos plásticos en Chile, con un nivel de reciclaje de un 12%, están promoviendo un serio problema ambiental que obliga a la búsqueda de opciones que aumenten sus tasas de recuperación. Los factores ambientales y el proceso de reciclaje afectan las propiedades de los polímeros, su reutilización a largo plazo y sus posibilidades de uso posterior.

Hipótesis.

En base a lo señalado se plantea la siguiente hipótesis:

La modificación química de la lignina permitirá una dispersión homogénea y un incremento de la compatibilidad con la matriz de poliestireno reciclado. Esto contribuirá a disminuir la degradación debido al envejecimiento, incrementando la estabilidad térmica, mejorando las propiedades mecánicas.

Objetivos

Esta tesis tuvo como objetivo general el:

“Desarrollar un material compuesto en base de poliestireno reciclado y lignina químicamente modificada, compatibles, y con propiedades superiores a sus componentes individuales”.

Para el logro de este objetivo se propusieron los siguientes objetivos específicos:

1. Modificar y caracterizar la estructura y propiedades de la lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.
2. Determinar las propiedades térmicas y físico mecánicas del poliestireno expandido reciclado.
3. Definir y cuantificar las variables relacionadas con la composición de la mezcla que permitan la adecuada interacción al interior de esta.
4. Definir las propiedades reológicas y el proceso de extrusión para la elaboración del material compuesto lignina/poliestireno.
5. Evaluar las propiedades mecánicas y térmicas de la mezcla, estudiar la morfología e interfase y evaluar su resistencia al envejecimiento del material compuesto lignina poliestireno.

Esta investigación se dividió en tres etapas cuyos resultados son presentados en seis publicaciones las cuales conforman el cuerpo principal la tesis. La primera etapa consistió en la caracterización de los componentes de la mezcla, estos fueron lignina (Capítulo II) y el poliestireno reciclado (Capítulo III). La segunda etapa se enfocó en el desarrollo de un compuesto poliestireno lignina (Capítulo IV y anexo) y en sus propiedades reológicas y su elaboración por medio del proceso de extrusión (Capítulo V). La última etapa de la investigación consistió en la caracterización de la morfología y las propiedades de la mezcla (Capítulo VI) y se determinó su capacidad de protección al envejecimiento (Capítulo VII). La tesis

finaliza con un resumen general de las conclusiones de la investigación, además se señalan propuestas y oportunidades para nuevos desarrollos (Capítulo VIII).

Para complementar la información entregada se anexa las portadas de las publicaciones y ponencias realizadas, en la sección de anexos al final del documento.

Bibliografía

Adcock, T., Shah, V., Chen, M., Meister, J. 2003. Graft copolymers of lignin as hydrophobic agents for plastic (wood-filled) composites. *Journal of applied polymer science*. (89): 1266–1276.

Boeriu, C., Bravo, D., Gosselink, R., Van Dam, J. 2004. Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*. (20): 205-218.

Capone, C., Di Landro, L., Inzoli, F., Penco, M., Sartore, L. 2007. Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing. *Polymer engineering and science*. (47): 1813-1819.

Cazacu, G., Pastu, M.C., Profire, L., Kowarski, A., Mihaes, M., Vasile, C. 2004. Lignin role in a complex polyolefin blend. *Industrial crops and products* (20): 261–273.

Chanda, M., Salil, R. 2006. *Plastics Technology Handbook*. 4 Edición. Estados Unidos. CRC press.

Conama. 2012. Información y estadísticas ambientales. Ministerio de medio ambiente. Chile. <http://www.mma.gob.cl/1304/w3-channel.html>.

Corradini, E., Gómez - Pineda, A., Winkler, A. 1999. Lignin-poly(vinyl alcohol) blends studied by thermal analysis. *Polymer degradation and stability*. (66): 199-208.

Escobar, D., Mendizabal, R., Gonzáles-Núñez, R. 2007. Compatibilization of poly(vinyl chloride) and polystyrene blends with poly(styrene-co-n-methylolacrylamide). *Journal of Applied Polymer Science*. (110): 297-303.

Feldman, D., Banu, D. 2003. Interactions in poly(vinyl chloride)-lignins blends. *Journal of adhesion science and technology*. (15): 2065-2083.

Fernandes, D.M., Winkler Hechenleitner, A., Job, A., Radovanovic, E., Gómez Pineda, E. 2006. Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. *Polymer degradation and stability* (91): 1192-1201.

Gosselink, R., Abacherli, A., Semke, H., Malherbe, R., Kauper, P., Nadif, A., Van Dam, J. 2004. Analytical protocols for characterization of sulphur-free lignin. *Industrial crops and products*. (19): 271-281.

Ibarra, D., del Río, J., Gutiérrez, A., Rodríguez, I., Romero, J., Martínez, M., Martínez, A. 2005. Chemical characterization of residual lignins from eucalyptus paper pulps. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* (74): 116–122.

Infor, 2011. Boletines estadísticos. Estadísticas forestales chilenas 2011. 165pp.

Kadla, J., Kubo, S. 2004. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites, part A*. (35): 395–400.

Kubo, S., Kadla, J. 2005. Kraft lignin/poly(ethylene oxide) blends: effect of lignin structure on miscibility and hydrogen bonding. *Journal of applied polymer science*. (98): 1437–1444.

Kubo, S., Kadla, J. 2006. Effect of poly(ethylene oxide) molecular mass on miscibility and hydrogen bonding with lignin. *Holzforschung*. (60): 245–252.

Li, Y., Sarkanen, S. 2002. Alkylated Kraft lignin-based thermoplastic blends with aliphatic polyesters. *Macromolecules*. (35): 9707-9715.

Lisperguer, J., Pérez, P., Urizar, S. 2005. Structure and thermal properties of lignins: characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. *J. Chil. Chem. Soc.* (54): 289 -292.

Lora, J., Glasser, W. 2002. Recent industrial applications of lignins; a sustainable alternative to non-renewable materials. *J. Polym. Environ.* (10): 39-48.

Mark, H. 2004. *Encyclopedia of polymer science and technology*, 3 edición, Estados Unidos. Wiley. 6 Vol.

Mohanty, A., Misra, M., Drzal, L. 2005. Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. 1 edición. CRC press.

Nitz, H., Semke, H., Mülhaupt, R. 2001. Influence of lignin type on the mechanical properties of lignin based compounds. *Macromol. Mater. Eng.* (286): 737–743.

Shabbir, S., Zulfiqar, S., Lieberwirth, I., Kausar, A., Sarwar, M.I. 2008. Compatibilizing effect of functionalized polystyrene blends: a study of morphology, thermal and mechanical properties. *Surface and interface analysis.* (40): 906-913.

Sjöström, E. 1993. *Wood Chemistry*. 2ed. Estados Unidos. Academic press. 293 pp.

Tudorachi, N., Rusu, M., Cascaval, C., Constantin, L., Rugina, V. 2000. Biodegradable polymeric materials I. Polyethylene-natural polymer blends. *Cellulose chemistry and technology.* (1-2): 101-111.

Weihua, K., He, K., Asakawa, N., Inoue, Y. 2004. Effect of lignin particles as a nucleating agent on crystallization of poly(3-hydroxybutyrate). *Journal of applied polymer science.* (94): 2466–2474.

II. AISLAMIENTO, MODIFICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINA DE EUCALYPTUS NITENS Y EUCALYPTUS GLOBULUS

* Artículo presentado en el VI Coloquio de Macromoléculas, 5-8 diciembre, 2012.
Termas de Catillo, Parral. Chile.

Aislamiento, modificación y caracterización de lignina de *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus globulus*

Resumen

En el presente trabajo se estudian los cambios producidos por modificación química en las propiedades y estructura química de la lignina. La lignina es uno de los polímeros más comunes en la naturaleza, solo superado por la celulosa con una estructura muy variable, por lo cual al modificarla se busca reducir esta variabilidad.

Se utilizó lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* obtenida por medio de pulpage Kraft. La lignina fue aislada y modificada por medio de acetilación y maleación. Se caracterizaron sus propiedades térmicas por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se analizaron los cambios en su estructura producidos por la esterificación mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y se estudió el cambio de su morfología por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM). Estos resultados fueron comparados con lignina no modificada de cada especie.

Los resultados muestran un cambio en las propiedades térmicas debido a la esterificación. La temperatura de transición vítrea (T_g) aumenta en la lignina acetilada y maleatada. La estabilidad térmica también sufre variación, aumentando en el caso de la lignina acetilada y disminuyendo en lignina maleatada. El análisis por FT-IR muestra una clara reducción de la banda correspondiente a los grupos hidroxilo. El estudio de la morfología a través de SEM muestra una disminución de la dispersión de las partículas granulares de lignina no modificada, produciéndose una mayor compactación de tipo laminar en ligninas acetiladas y maleatadas.

Palabras clave: lignina, esterificación, *Eucalyptus globulus*, *Eucalyptus nitens*.

Abstract

In this work, chemical modifications of lignin extracted from black liquor (Kraft pulping) are studied. For comparison, two different lignin origins were used from *Eucalyptus globulus* and *Eucalyptus nitens*. The lignins were isolated by acid precipitation and modified by reaction with maleic anhydride. A second esterification was carried out with acetic anhydride to determine the effect on the final chemical structure of the lignin.

From the materials obtained, the thermal properties were characterized through differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). Also Fourier transformed infrared spectroscopy (FT-IR) was used to determine their structure and morphology was studied by means of scanning electron microscopy (SEM). For each case the results were compared with unmodified lignin from each species.

From the data obtained a change in the lignin thermal properties was due to esterification. The glass transition temperature (T_g) was found to increase for acetylated and maleated lignins. The thermal stability also changed as it increased for acetylated lignin, but decreased for maleated lignin. FT-IR analysis shows a clear reduction of the band corresponding to the hydroxyl groups in phenolic and aliphatic structures. The study of the morphology through SEM, show a reduction of the dispersion of granular particles of unmodified lignin, causing a more laminar type or structure for acetylated and maleated lignins.

Keywords: Lignin; Esterification; *Eucalyptus nitens*, *Eucalyptus globulus*.

Introducción

La lignina junto a la celulosa es uno de los polímeros naturales que se encuentran en mayor abundancia en la naturaleza. Su contenido en la madera de diferentes especies, varía entre el 15% y 40% y sus funciones principales son: servir como adhesivo uniendo las células del sistema leñoso de los árboles, proteger contra ataques biológicos y como sellante contra la humedad (Glasser, 1990; Sarkanen y Ludwig, 1971; Thielemans y Wool, 2005).

Está conformada por tres monómeros básicos: guayacilo, siringilo y p-hidroxifenilo (El Mansouri et al., 2011; Lundquist y Parkas 2011; Xu et al., 2006; Feng et al., 2006). Estas unidades de fenilpropano forman macro moléculas poliméricas amorfas y tridimensionales (Takayoshi, 2006; Nenkova et al., 2006; Ysambertt et al., 2009a), por medio de uniones éter en las dos terceras partes de los casos y enlaces C-C en el resto (Chakar y Ragauskas, 2004; Ibarra et al., 2005; El Mansouri y Salvado 2007).

Los enlaces formados son altamente resistentes a la degradación química y constituyen el mayor factor para impedir su fácil descomposición (Stevens et al., 2010; Takayoshi, 2006; Ysambertt et al., 2009b). Contienen varios grupos químicos funcionales, tales como hidroxil, metoxil, carbonilo y carboxil (Evtuguin et al., 2009; Nenkova et al., 2006; Gosselink et al., 2004; Boeriu et al., 2004).

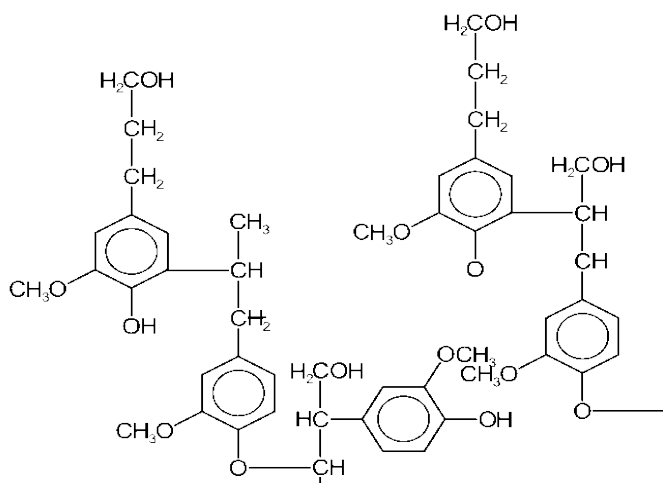


Figura II.1 Estructura de la Lignina (Glazer, y Nikaido, 1995).

La fuente principal de ligninas técnicas son los licores negros de procesos de pulpaje. En el proceso industrial de obtención de la celulosa, grandes cantidades de lignina son separadas de la madera y quemadas para producir vapor y electricidad. Una proporción muy pequeña del licor negro es aislada y purificada para obtener ligninas técnicas utilizada como un producto químico específico (Glasser, 1990).

Ligninas técnicas de diversos orígenes han sido utilizadas como aditivos de diferentes polímeros para mejorar propiedades como estabilidad térmica, estabilidad oxidativa, propiedades mecánicas o simplemente como relleno. El mayor problema encontrado en el uso de estas ligninas fue la incompatibilidad de ligninas no modificadas de alta polaridad y la matriz polimérica de compuestos apolares como polidimetilsiloxano (PDMS), polipropileno (PP) y otros (Feldman et al., 2001; Stiubianu et al., 2009; Gragorova et al., 2005).

La modificación química es una opción adecuada para mejorar las propiedades de la lignina debido a que mejora su compatibilidad con los polímeros e introduce nuevos grupos funcionales o altera los existentes generando nuevos sitios reactivos (Derek, 2008; Ysambertt et al., 2009b; Thielemans y Wool, 2005b). Durante los últimos años se han utilizado diversos compuestos para la modificación de las propiedades de la lignina, entre estos se tiene: ácidos carboxílicos, haluros de ácidos y anhídridos (Thielemans and Wool, 2005a; Ghatak, 2008).

El objetivo de este estudio fue aislar y caracterizar lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* de los licores negros del pulpaje Kraft de estas especies. Posteriormente las ligninas fueron sometidas a dos procesos de esterificación con anhídrido acético y anhídrido maleico.

Se escogió al *Eucalyptus globulus* y al *Eucalyptus nitens* debido a que poseen un alto potencial de uso. Estas especies forestales fueron introducidas en Chile durante los últimos años, aumentando su presencia por medio de plantaciones (Jayawickrama et al., 1993). El INFOR (2011) reportó que a diciembre 2009, en

Chile había 667.796 ha plantadas de *Eucalyptus*. Una buena cantidad de estas plantaciones están enfocadas en la fabricación de pulpa, llegando a una producción de 2000 millones de toneladas anuales en 2009 (INFOR, 2011). Esto representa una alta cantidad de lignina disponible, que, como se señaló con anterioridad es subutilizada.

Además durante los últimos años el *Eucalyptus nitens* ha atraído la atención de investigadores debido a la poca información que existe sobre el, en comparación al *Eucalyptus globulus* que es ya bien conocido. (Leandro, 2010). Por lo que esta investigación pretende ser un aporte al conocimiento de esta especie.

La modificación química de las ligninas tiene como finalidad disminuir la presencia de radicales hidroxilo (OH), a la vez de introducir enlaces dobles (C=C), para mejorar una futura interacción de la lignina con poliolefinas apolares como poliestireno (PS), polietileno (PE) o polipropileno (PP).

La modificación con anhídrido acético sustituye los grupos hidroxilo con grupos acetil, modificando sus propiedades de tal forma que la lignina se vuelve hidrofóbica reduciendo la absorción de la humedad (Sun et al., 2002; Jebrane et al., 2011). La maleación es una reacción donde se genera una acilación de los grupos hidroxilo introduciendo grupos carboxílicos y dobles enlaces en la molécula de lignina (Ysambertt et al., 2009a; Timar et al., 2004; Thielemans et al., 2002).

Se determinaron las propiedades térmicas por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y se estudió la variación de la estabilidad térmica de las ligninas esterificadas mediante análisis termo-gravimétrico (TGA). Se analizó también la morfología de las partículas de lignina modificadas y no modificadas por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM). Los cambios originados por la modificación química son analizados por medio de espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). Con la información obtenida se realizó una comparación y discusión de las propiedades y estructura química de la lignina con y sin modificación.

Metodología experimental

Pulpaje y aislamiento de lignina

La lignina utilizada en esta investigación fue obtenida del pulpaje Kraft de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. Cuatro ensayos, cada uno de 2,5 kg de astillas de cada especie fueron procesados por separado en un digestor de laboratorio de 25 litros. El digestor fue cargado con 2,5 kg de madera seca. Hidróxido de Sodio (NaOH) y Sulfuro de Sodio (Na₂S), fueron utilizados como reactivos para el licor blanco para pulpaje. El licor blanco y agua fueron agregados según la razón 4/1 licor/madera. El equipo se cerró, y se calentó hasta la temperatura de cocción de 158 °C, el tiempo de calentamiento fue de 90 minutos y el tiempo de cocción fue de 74 minutos.

El aislamiento de la lignina fue realizado con el siguiente método: el licor negro fue concentrado en un rotavapor para retirar la mayoría de la fase líquida. El pH inicial del licor negro concentrado fue medido. Se precipitó con ácido sulfúrico 2 mol/L adicionando el ácido de forma gradual y con agitación constante hasta llegar a pH 3. Esta solución fue filtrada y lavada con agua destilada y ácido clorhídrico 2 mol/L alternadamente. El sólido resultante nuevamente fue diluido en hidróxido de sodio, para luego repetir el proceso de filtrado y precipitado con ácido sulfúrico y se lavó nuevamente con agua destilada y ácido clorhídrico alternadamente. El sólido se secó a 60 °C durante 24 horas.

Esterificación de las ligninas

Dos métodos de esterificación fueron aplicados a cada especie de lignina.

Acetilación: 50 g de lignina fueron disueltos en 1500 mL de anhídrido acético en un balón de fondo plano, sin catalizador. Esta solución se calentó a 120 °C en una manta calefactora durante 4 horas con agitación constante. La disolución fue concentrada en un rotavapor para luego ser filtrada y lavada con etanol y acetona para retirar el exceso de anhídrido acético y ácido acético (Lisperguer et al., 2007; Domínguez et al., 2008). El sólido se secó posteriormente a 60 °C durante 16

horas. La muestra fue pesada para determinar su ganancia en peso. Se realizaron 3 replicas de este ensayo para reducir el error y confirmar los datos. La ganancia en peso promedio de lignina de *E. globulus* fue de 13.5 % y de *E. nitens* de 12 %.

Maleación: Se preparó una solución al 10% en volumen de anhídrido maleico con acetona. 50 g de lignina fueron mezclados con 2000 mL de la solución y calentados a 50 °C durante una hora. La solución se dejó en reposo durante 24 horas para luego ser concentrada en un rotavapor. Se filtró y lavó con tolueno para luego ser secada a 60 °C durante 16 horas. La ganancia en peso para *E. globulus* fue de 20.5% y para *E. nitens* de 18.7%.

Ensayos Experimentales

Espectroscopía FTIR y SEM

La lignina con y sin modificación de cada especie fue analizada para determinar sus cambios en la estructura de los grupos funcionales. Antes de los ensayos las muestras fueron secadas durante 24 horas a 60°C.

Se utilizó un equipo FT-IR Perkin Elmer Spectrun Two para determinar diferencias en los grupos funcionales (Gilarranz et al., 2001). Se realizaron 60 scans en cada muestra con una resolución de 4 cm⁻¹.

Para la determinación de la morfología de las partículas se utilizó microscopia electrónica de barrido SEM utilizando un microscopio JEOL (modelo JFM 6380 Iv). Las muestras fueron cubiertas con una fina capa de oro para mejorar la resolución de las imágenes.

Análisis TGA y DSC

Para la determinación del comportamiento térmico se aplicó la norma ASTM E2550. Primero un ensayo dinámico fue hecho en un equipo TGA Q50 TA Instruments. Muestras de lignina de masa promedio de 10 mg fueron calentadas de 50 °C a 600 °C con una velocidad de 10 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Un segundo ensayo se realizó en condiciones isotérmicas para determinar la degradación térmica durante un tiempo de 15 minutos. Se utilizaron temperaturas de 180 °C y 200 °C.

Se determinó la T_g de las ligninas utilizando un equipo DSC 822e Mettler Toledo equipado con un software analizador de datos STARe. Para esto se aplicó la norma ASTM D3418 con un rango entre 50 °C y 200 °C y una velocidad de calentamiento de 20 °C/min bajo una atmósfera de nitrógeno.

Resultados y Discusión

Análisis FT-IR de ligninas

Para determinar los cambios generados en la estructura de la lignina se realizaron análisis por medio de FT-IR. Las figuras II.2 y II.3 presentan los espectros FT-IR de la lignina de *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus globulus* con y sin modificación respectivamente.

Se analizó la región entre los 600 y 4000 cm^{-1} .

Como se muestra en las figuras II.2 y II.3 la lignina no modificada de *E. globulus* y *E. nitens* tienen estructuras muy similares en términos de grupos funcionales.

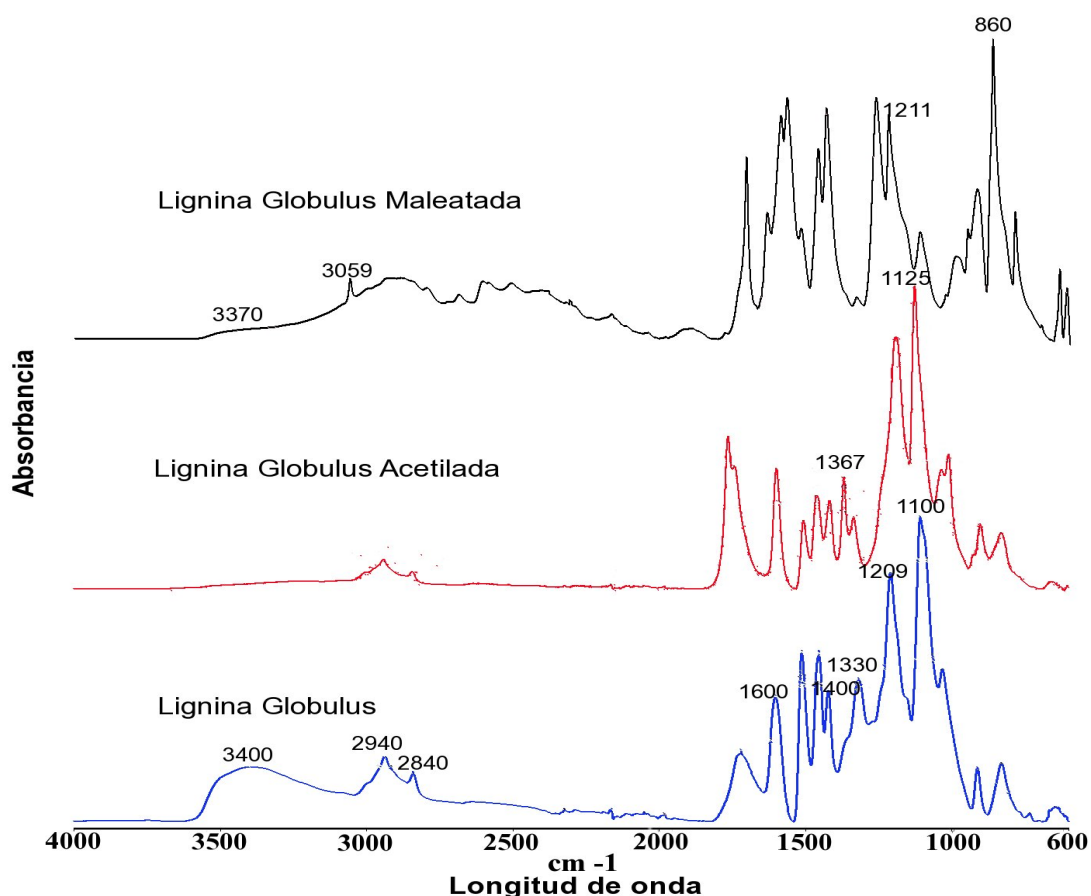


Figura II.2 Espectrogramas FT-IR de *Eucalyptus globulus* con y sin modificación.

En la lignina sin modificación se puede observar de forma clara la presencia de una banda ancha en 3400 cm^{-1} , la que señala la presencia de grupos hidroxilo (OH stretching vibration) (Ysambertt et al., 2009b, Sun et al., 2002; Feldman y Banu, 1997). Debido a la esterificación la intensidad de esta banda se reduce, lo que se observa en la lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens* acetilada (Gilarranz et al., 2001).

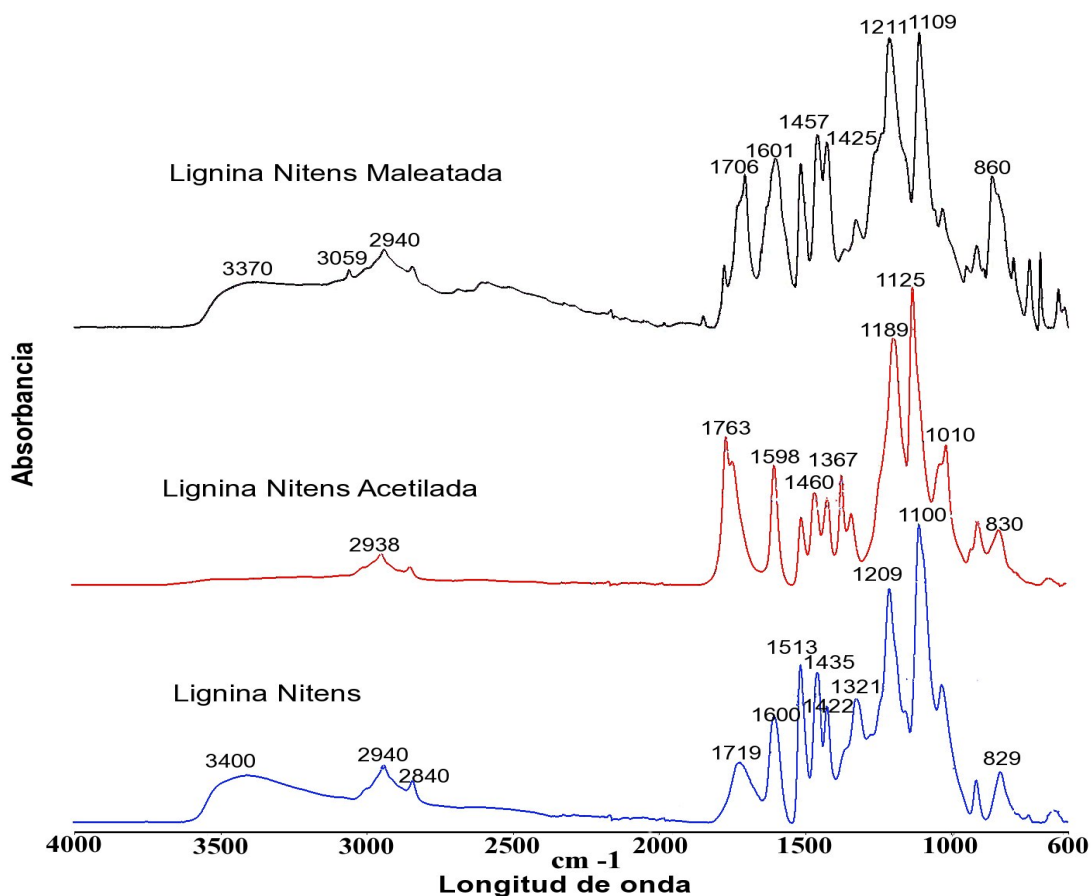


Figura II.3 Espectrogramas FT-IR de *Eucalyptus nitens* con y sin modificación.

La reducción de esta banda es muy importante pues señala la disminución en la polaridad de la lignina al reemplazarse los grupos hidroxilo con grupos acetil o con grupos carboxilo (Sun et al., 2002; Ysambertt et al., 2009a). Además esta reducción señala un aumento de las propiedades hidrofóbicas de la lignina.

En el caso de la lignina maleatada se observa una reducción menor de la banda correspondiente a grupos OH aromáticos y alquílicos. Esto se debe a una

esterificación parcial de grupos OH de la lignina con la reacción de maleación. También se observó un desplazamiento hacia la derecha en 3370 cm^{-1} , el que representa vibraciones OH asociados al grupo ácido carboxílico ($-\text{COOH}$), que posee mayor intensidad en el *Eucalyptus nitens*, mientras que en *Eucalyptus globulus* es menor.

Este resultado es consistente con el trabajo hecho por Thielemans and Wool (2005b), donde observaron que sólo los grupos hidroxilo alifáticos reaccionan con el anhídrido maleico generando una esterificación parcial, por lo que la intensidad de esta banda varía. Junto a esta la banda en 3059 cm^{-1} en la lignina maleatada es señal de la modificación química.

A continuación se observó un rango de señales alrededor de 2940 cm^{-1} (C-H stretching) y 2840 cm^{-1} (C-H tensor) típicas de la lignina (Sarkanen y Ludwig, 1971; Gosselink et al., 2004). Otras estructuras importantes en la lignina son los anillos aromáticos, que se presentan con señales en las bandas $1400 - 1600\text{ cm}^{-1}$. El cambio más notorio en esta zona es una reducción de la intensidad de las bandas, tal como se observa en la figura II.2 y II.3 (Gosselink et al., 2004; Sun et al., 2002; Gilarranz et al., 2001; Shukry et al., 2008).

Por último las señales típicas de los monómeros, guayacil ($1209, 1100\text{ cm}^{-1}$) y siringil (1330 cm^{-1}), son observadas con una ligera intensidad (Thielemans y Wool, 2005a; Sarkanen y Ludwig, 1971; Boeriu et al., 2004). La modificación química influye moviendo ligeramente sus vibraciones tanto a la derecha como a la izquierda, esto se puede observar por ejemplo en la banda en 1719 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$), la cual gracias a la acetilación se mueve hacia la izquierda en 1741 cm^{-1} , mientras que por la maleación esta banda se mueve a la derecha hasta 1704 cm^{-1} (Gilarranz et al., 2001; Shukry et al., 2008).

La acetilación de la lignina presenta señales en bandas particulares, estas son: 1763 ($\text{C}=\text{O}$, ester), 1367 (CH_3), 1189 ($\text{C}=\text{O}$), 1125 y 1010 cm^{-1} , siendo la banda en 1125 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$) donde se presenta una mayor intensidad de señal (Domínguez et al., 2008; Shukry et al., 2008; Gilarranz et al., 2001). Por último la falta de un peak

en la banda de los 1700 cm^{-1} indica que la lignina está libre de ácido acético, así como la falta de señales en el rango $1770 - 1840\text{ cm}^{-1}$ nos indican que no existe anhídrido acético sin reaccionar en la lignina (Domínguez et al., 2008; Shukry et al., 2008; Gilarranz et al., 2001).

En el caso de la maleación, las bandas que indican modificación química son: 2600 cm^{-1} ($-\text{COOH}$), 1430 , 1211 cm^{-1} ($\text{C}-\text{O}$, éster), 860 cm^{-1} , y el rango entre 1590 y 635 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$). Siendo la banda en 1211 cm^{-1} la de mayor intensidad (Derek, 2008; Thielemans y Wool, 2005a). El rango entre $1590 - 1635\text{ cm}^{-1}$ es indicativo de la modificación de la estructura con la adición del doble enlace $\text{C}=\text{C}$ del anhídrido maleico (Ysambe et al., 2009b). La ausencia de bandas en el rango entre 1850 y 1750 cm^{-1} indica que la lignina se encuentra libre de anhídrido maleico sin reaccionar (Ysambe et al., 2009a).

Análisis térmico

Las figuras II.4 y II.5 muestran las curvas DSC para la lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens*, con y sin modificación respectivamente.

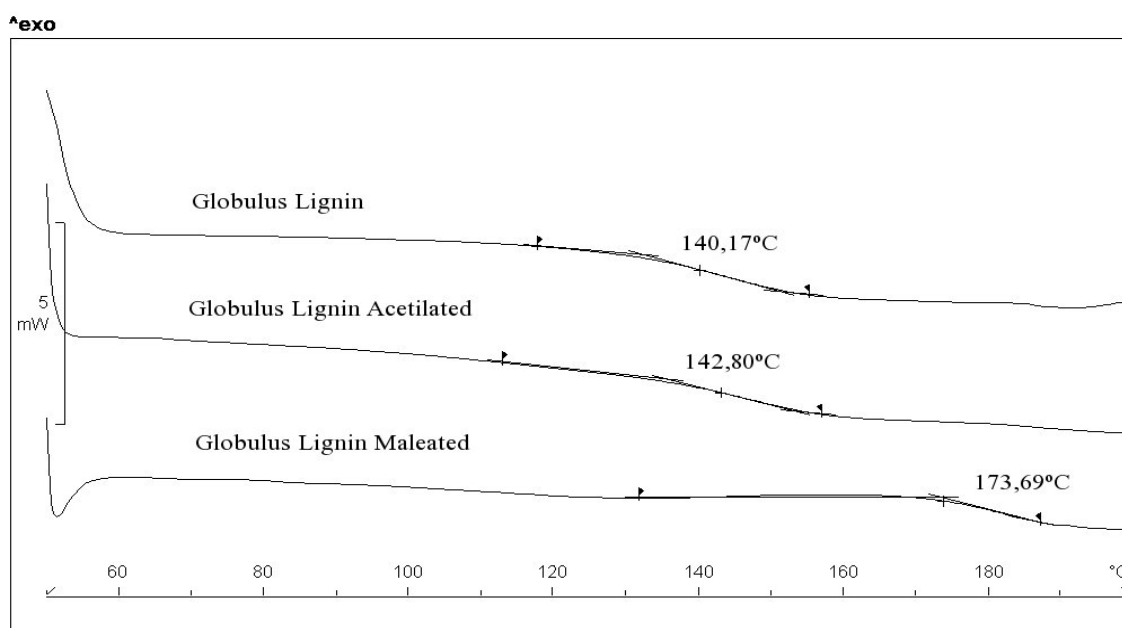


Figura II.4 Termograma DSC de lignina de *E. globulus* con y sin modificación.

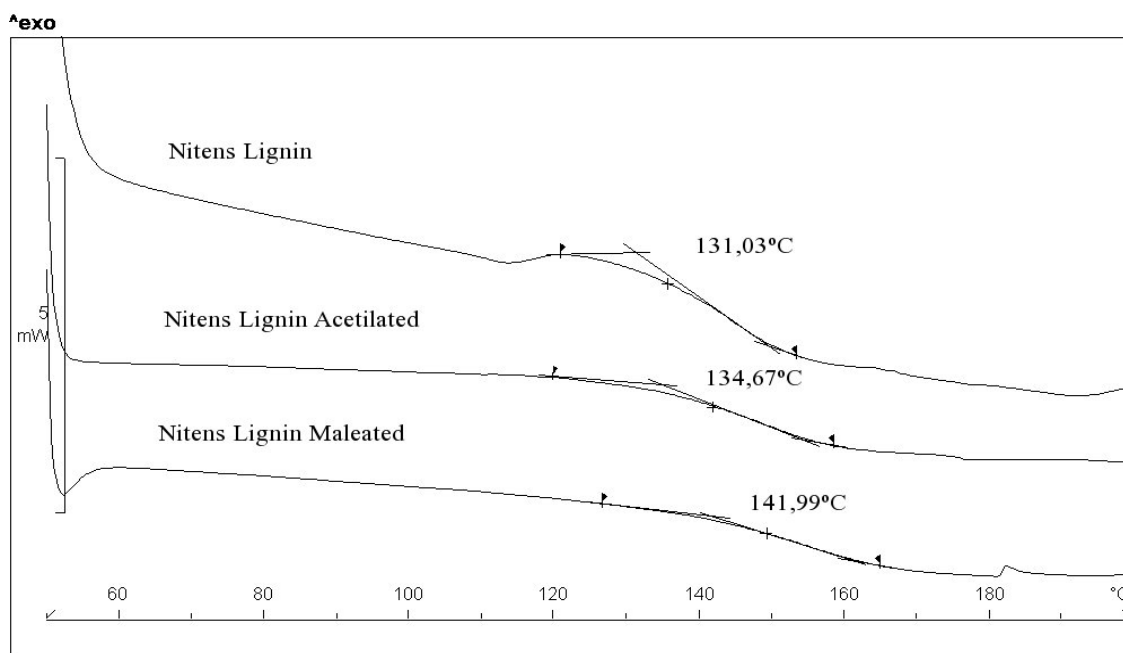


Figura II.5 Termograma DSC de lignina de *E. nitens* con y sin modificación.

En los termogramas se identificó un solo pico endotérmico que corresponde al T_g . Este cambio no es muy pronunciado, señalando transiciones secundarias correspondientes a un cambio de energía pequeño.

Se observa que la modificación química eleva la temperatura de transición vítrea. Este aumento es ligero en el caso de la acetilación y más marcado en el caso de la maleación. La temperatura de transición vítrea en cada una de las ligninas son: *Eucalyptus globulus*: sin modificación 140,2 °C, acetilado 142,8 °C, maleatado 173,7 °C. *Eucalyptus nitens*: sin modificación 131,0 °C, acetilado 134,6 °C, maleteado 141,9 °C.

Un aumento de la T_g es atribuido a una mayor rigidez en la estructura dificultando la movilidad al interior de las cadenas, por lo que se hace necesaria una mayor cantidad de energía. En el caso de la acetilación el aumento es poco significativo debido a que la cadena corta del grupo acetilo introducido en la molécula de lignina no influye mayormente en la movilidad molecular. La maleación en cambio incorpora en la molécula de lignina una cadena de mayor longitud que además presenta un doble enlace, lo cual permite una mayor interacción intermolecular.

Esto incrementa el valor de la T_g sobretodo en el caso de *Eucalyptus globulus*, donde llega hasta los 173,7 °C.

Para estudiar el comportamiento térmico de la mezcla se realizaron dos tipos de ensayo por medio de TGA. Las figuras II.6 y II.7 muestran las curvas generadas por el primer ensayo no isotérmico, donde se determinó el comportamiento de las muestras a un ciclo dinámico.

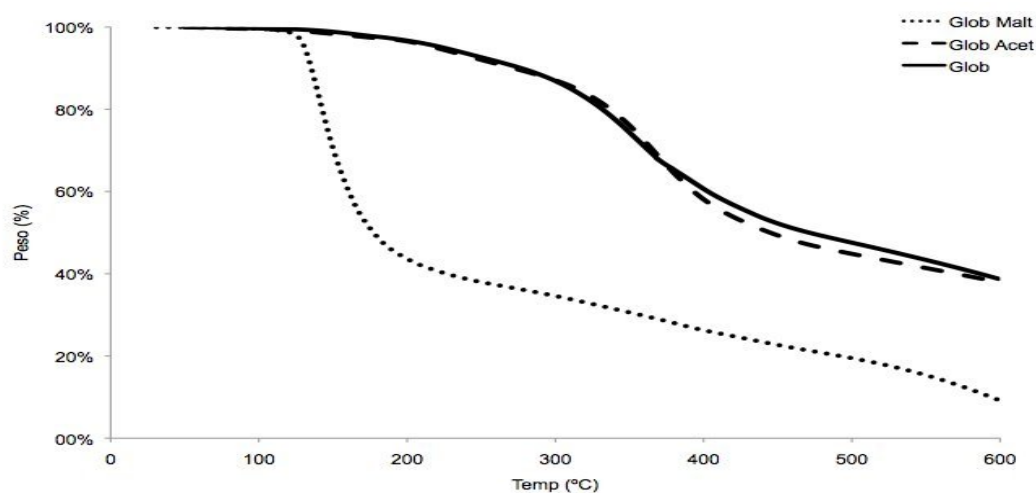


Figura II.6 Termogrrama TGA para lignina de *E. globulus* con y sin modificación.

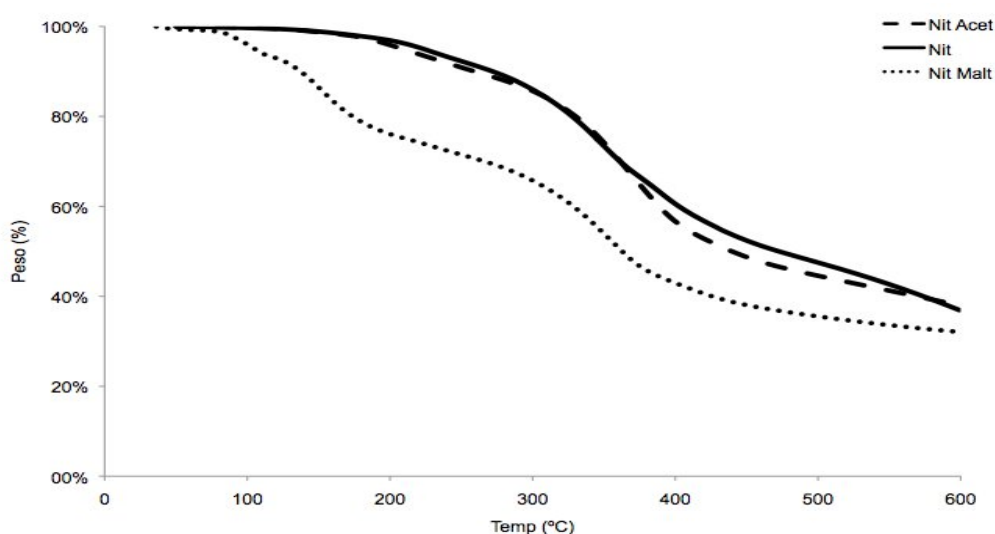


Figura II.7 Termogrrama TGA para lignina de *E. nitens* con y sin modificación.

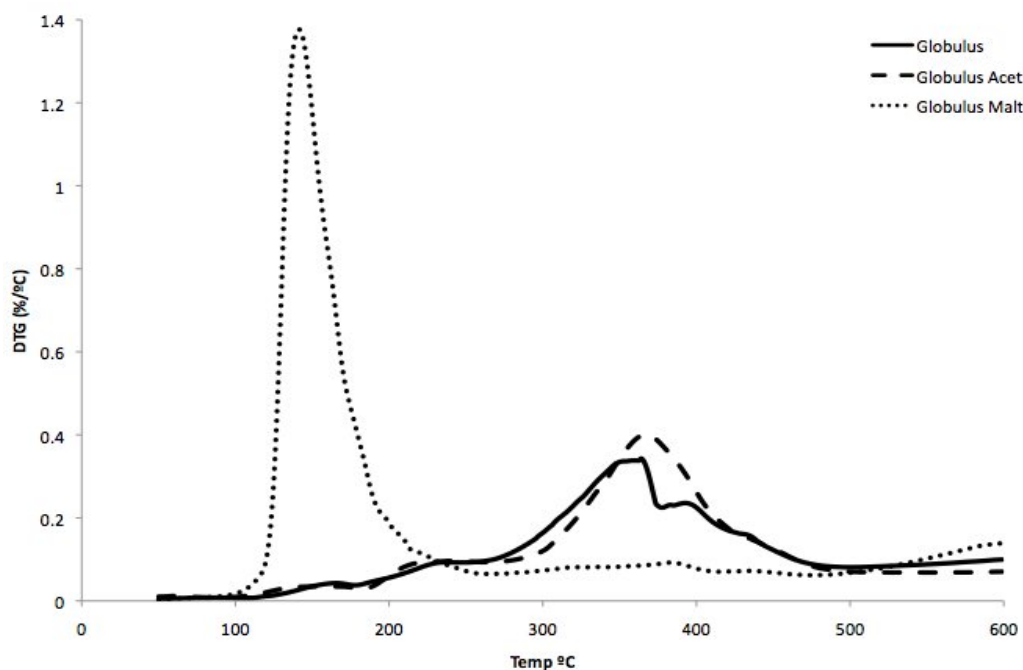


Figura II.8 Termograma punto degradación para lignina *E. globulus* con y sin modificación.

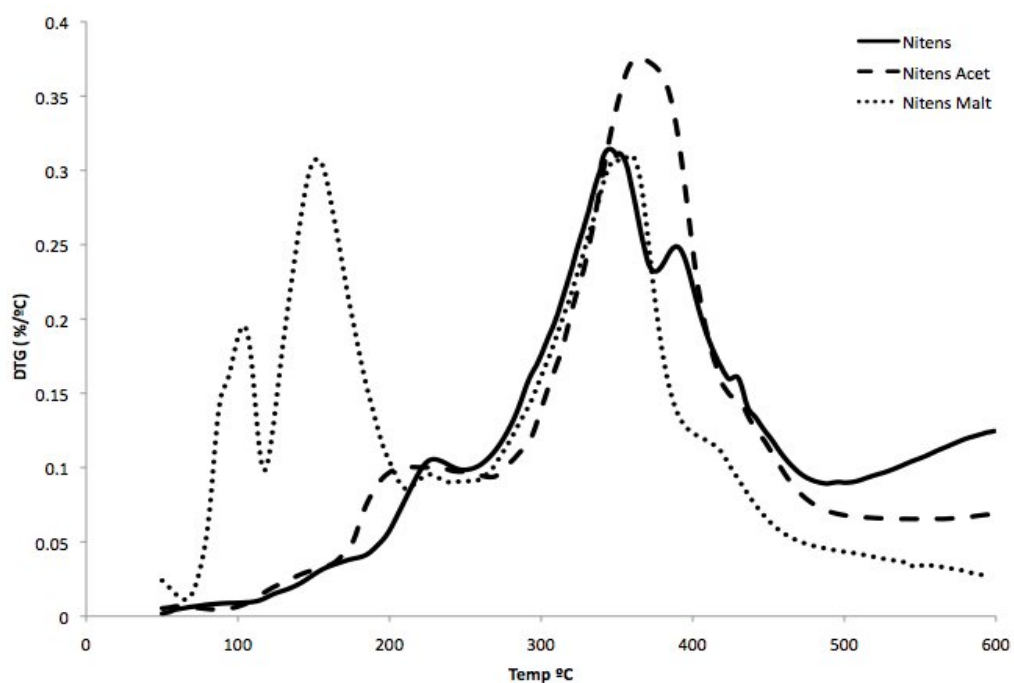


Figura II.9 Termograma punto degradación DTG para lignina de *E. nitens* con y sin modificación.

Se observan 3 etapas de pérdida de peso. El primero se encuentra hasta aproximadamente los 190 °C, es atribuido a la pérdida de humedad y gases absorbidos (Domínguez et al., 2008, Shukry et al., 2008). La lignina maleatada sufre el mayor nivel de degradación, entre el 20% y 55%, debido a que se produce la pérdida de fracciones de lignina que se polimerizan en otros compuestos volátiles.

El peak de la velocidad de degradación (DTG) correspondiente al máximo de la velocidad de pérdida de peso de la degradación es presentado en las figuras II.8, II.9 y en la tabla II.1. El peak se calcula al obtener la primera derivada de la curva de peso sobre la temperatura (Shukry et al., 2008) (Tabla II.1).

En el caso de la lignina maleatada el peak se ubica en la primera etapa de degradación del *E. globulus* (141 °C) y *E. nitens* (170 °C). Un nivel alto de degradación de forma temprana es un efecto negativo de la modificación química. La lignina de *E. nitens* maleatada presentó además dos puntos adicionales de alta degradación, el primero cercano a los 120 °C y el segundo cerca de los 350 °C, correspondiente a la tercera etapa de degradación. Mientras que la lignina de *E. globulus* presenta el valor DTG mas elevado (1,4 g/°C). Esto se debe a que el grupo maleato injertado en la molécula de lignina presenta menor estabilidad que el grupo acetato y se empieza a descomponer alrededor de los 120 °C.

Tabla II.1 Velocidad de degradación de lignina con/sin modificación (DTG).

Lignina	DTG (°C)
<i>E. Globulus</i>	353
<i>E. Globulus</i> Acetilado	366
<i>E. Globulus</i> Maleatado	141
<i>E. Nitens</i>	351
<i>E. Nitens</i> Acetilado	364
<i>E. Nitens</i> Maleateado	170

La segunda etapa se encuentra entre los 190 °C y 300 °C. En esta etapa se observa un aumento en la velocidad de degradación, reflejado en la pendiente de las curvas. Esta etapa puede ser atribuida a la degradación de fragmentos de lignina excitados térmicamente y otros compuestos originados como resultado de la re-polimerización en el anillo aromático (Domínguez et al., 2008, Shukry et al., 2008). El porcentaje de pérdida de masa de la lignina es aproximadamente del 20%, se observa además que la pendiente de las curvas de lignina maleatada se reduce.

La tercera etapa se encuentra entre los 300 °C y 600 °C. Aquí se presentan los peak de velocidad de degradación, asociados con una alta tasa de pérdida de masa para la lignina sin modificación y para la lignina acetilada. En esta etapa se produce la degradación de la lignina, descomposición y condensación de los anillos aromáticos (Domínguez et al., 2008, Shukry et al., 2008).

Al analizar el comportamiento de la lignina acetilada se observa que existe una ligera elevación del peak de temperatura de degradación en comparación con la lignina sin modificación. Así la lignina de *Eucalyptus globulus* al modificarse con anhídrido acético eleva su peak DTG (figura 2.8 y 2.9) de 353 °C a 366 °C y para lignina de *Eucalyptus nitens* se eleva de 351 °C a 364 °C.

La tasa de degradación de la lignina en un ensayo isotérmico se muestra en las figuras II.10 y II.11.

Durante los 15 minutos que dura el ensayo se observa que niveles elevados de degradación se presentan en las ligninas maleateadas, disminuyendo su peso hasta el 89% de su valor inicial, esto de acuerdo a la baja estabilidad térmica de ligninas maleatadas mostrado en las figuras II.6 y II.7.

La lignina sin modificación y lignina acetilada presentan niveles menores de degradación reduciéndose su peso entre el 2% al 3% hasta llegar a un punto de estabilización. Esta pérdida de peso está conformada principalmente por humedad y otros compuestos como por ejemplo gases volátiles (Domínguez et al., 2008).

Este valor es importante para la procesabilidad de la lignina durante mezclado y extrusión, porque indica que la lignina puede ser trabajada en altas temperaturas sin una pérdida importante de su masa (Domínguez et al., 2008).

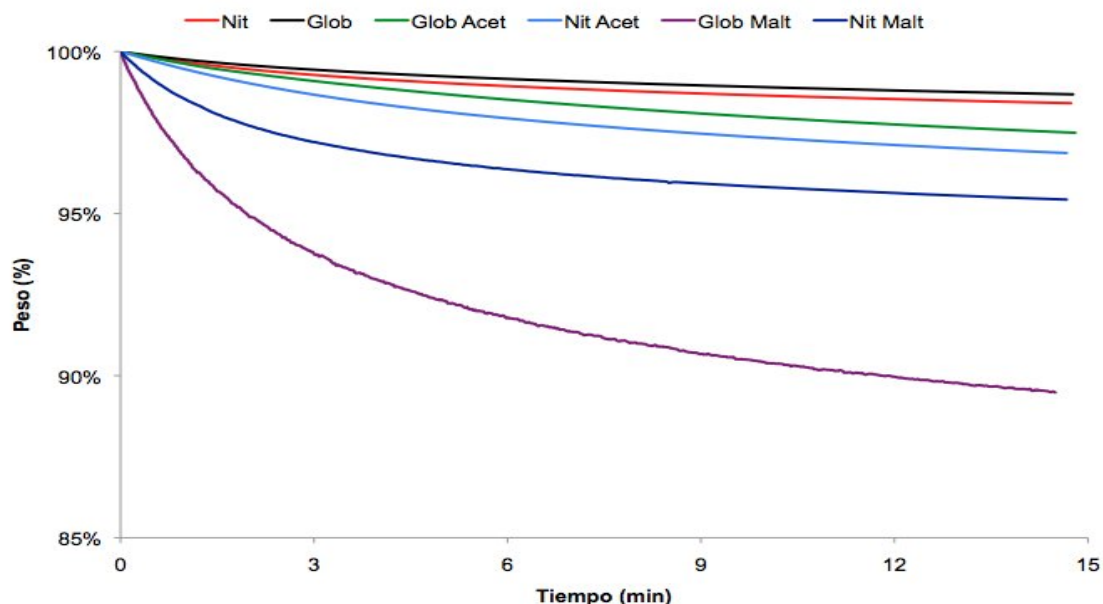


Figura II.10 Termograma *Eucalyptus globulus* y *nitens* sin/con modificación a 180°C.

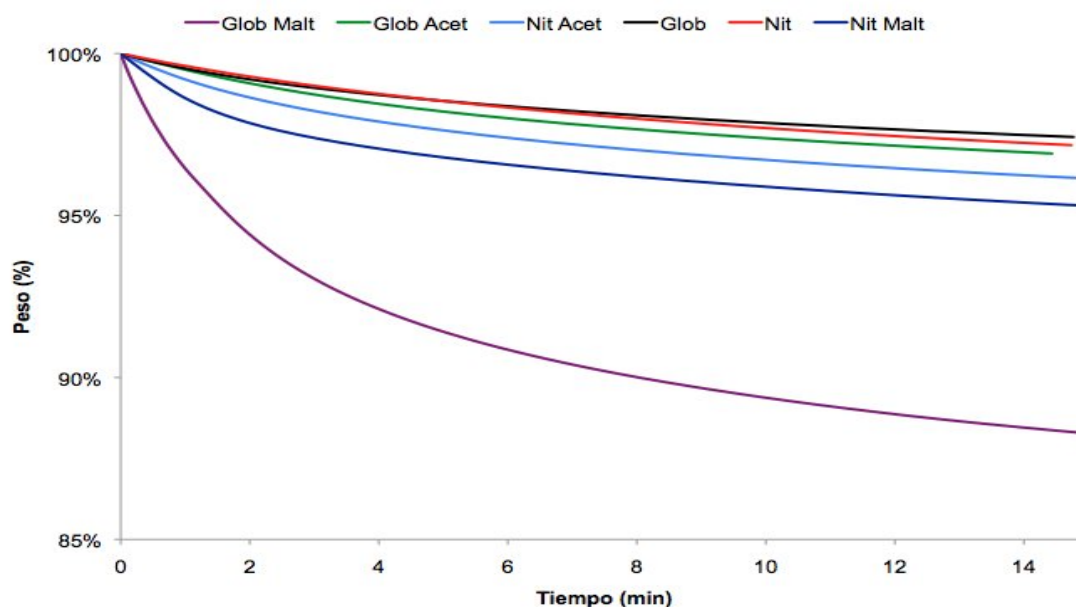


Figura II.11 Termograma *Eucalyptus globulus* y *nitens* sin/con modificación a 200°C.

Morfología

Se analizó la morfología de las partículas de lignina utilizando microscopía electrónica de barrido SEM. En las figuras II.12 y II.13 se puede observar la morfología de lignina de *Eucalyptus nitens* y *globulus* con y sin modificación respectivamente.

Las partículas mantienen una estructura esférica granulada, separándose de las partículas adyacentes. Las dimensiones varían entre cada partícula, siendo en general mayor o igual a 2 μm . Estas partículas son el resultado de moléculas que literalmente se han unido unas a otras sin existir mayor interacción de tipo químico o mecánico.

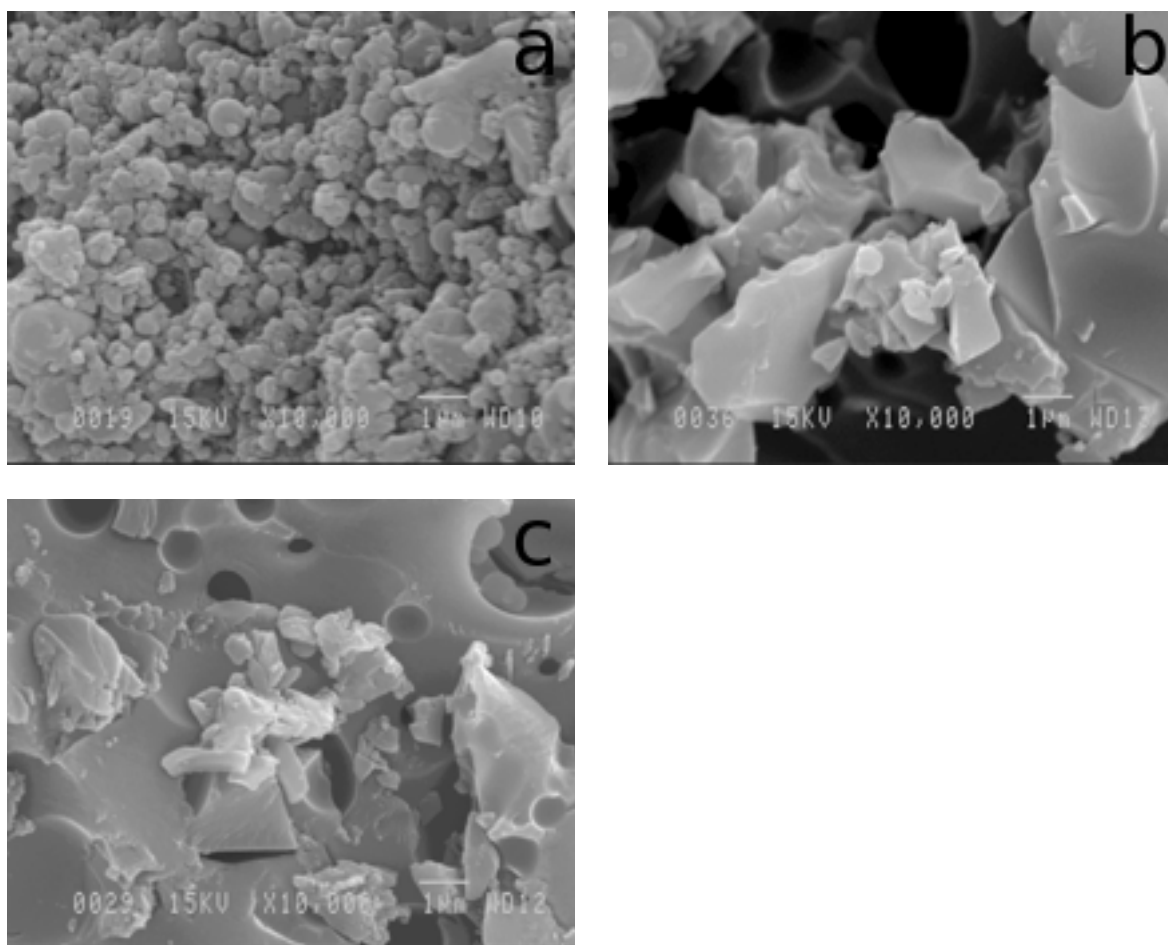


Figura II.12 Microfotografías SEM *E. nitens* a) sin modificación, b) acetilada, c) maleatada.

En el caso de la lignina acetilada, se presentan partículas de mayor tamaño. Sus dimensiones son mayores a 3 μm . Las partículas se presentan con un aspecto compactado y laminar sin irregularidades en la superficie.

La lignina maleatada presenta partículas acopladas de tamaño disperso, algunas mayores a las 3 μm , y compactadas. Estas partículas son el resultado del proceso de maleación y secado, lo que ha unido a las partículas mas pequeñas formando estructuras medianas y mayores. Se observa una mayor dispersidad en el tamaño de las partículas en comparación con la lignina acetilada. Esta mayor compactación en la morfología de las ligninas esterificadas produce un aumento de T_g , como se evidenció en el estudio de DSC realizado (figuras II.4 y II.5).

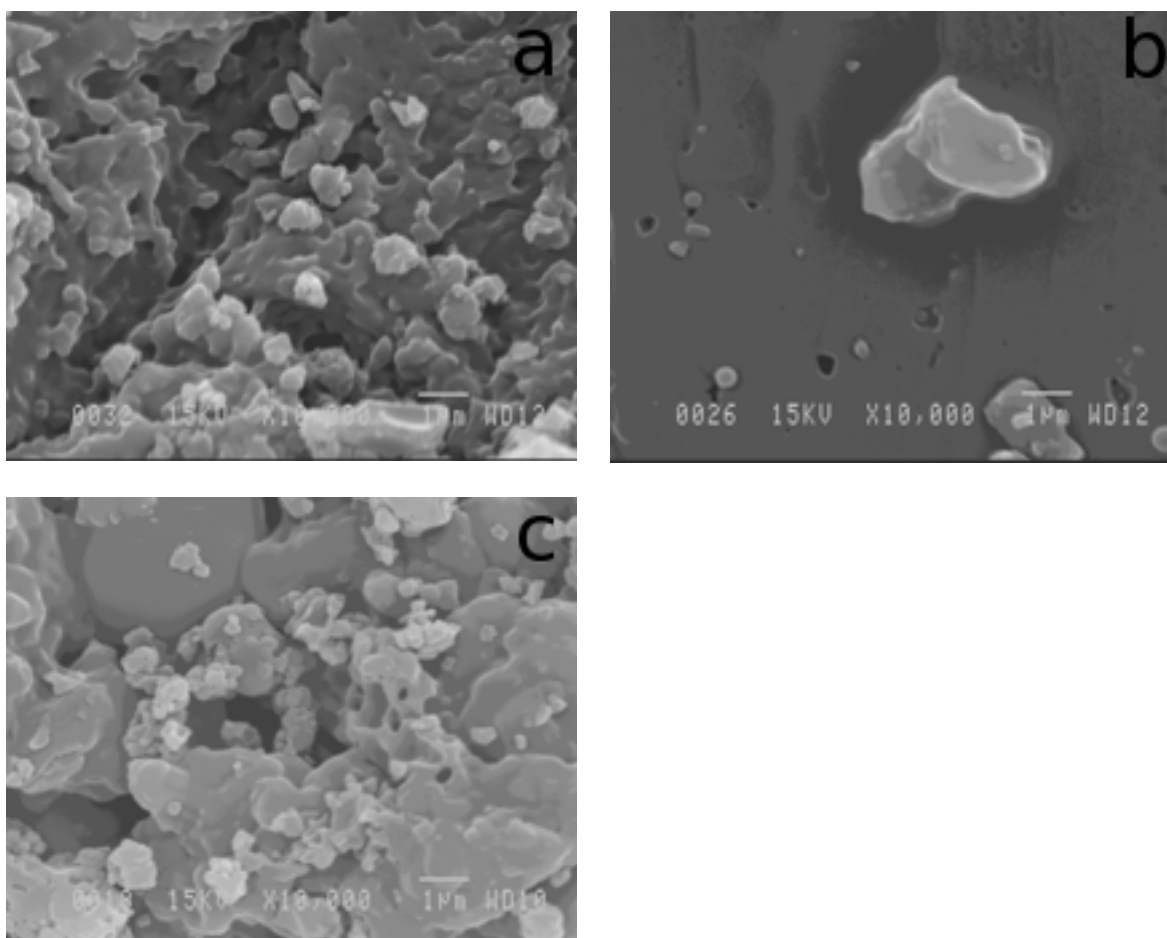


Figura II.13 Microfotografías SEM lignina *E. globulus*: a) sin modificación, b) acetilada, c) maleatada.

Conclusiones

Ligninas fueron aisladas y purificadas desde licores negros del pulpaje Kraft de *Eucalyptus globulus* y del pulpaje Kraft de *Eucalyptus nitens*. Posteriormente las ligninas fueron esterificadas de dos formas diferentes: con anhídrido acético y con anhídrido maleico.

Los resultados del ensayo FT-IR muestran que las ligninas sin modificación de *E. Globulus* y *E. Nitens* poseen estructuras muy similares en términos de grupos funcionales.

La modificación química de la estructura, estudiada mediante FT-IR, indica una fuerte disminución de grupos OH- en lignina *globulus* y *nitens* acetilada. Esta disminución es menos notoria en ligninas maleatadas. También se aprecia un aumento de la banda correspondiente a enlaces C=C atribuida al anhídrido maleico.

Los termogramas DSC muestran que la esterificación con anhídrido maleico produce un fuerte incremento del valor de T_g de la lignina de *E. globulus* (173,7 °C) y *E. nitens* (141,9 °C), comparada con lignina acetilada (142,8 °C; 134,6 °C) y lignina no modificada (140,2 °C; 131 °C) respectivamente.

La estabilidad térmica estudiada mediante TGA, muestra tres etapas correspondientes a diferentes estados de pérdida de masa. La acetilación retarda el proceso de descomposición de las ligninas. Esta temperatura de descomposición se reduce considerablemente con la maleación.

La morfología de las ligninas estudiadas mediante SEM, muestra un cambio de forma y tamaño de la lignina. La lignina no modificada presenta estructura esférica y granulada de dimensiones promedio de 2 μm . La lignina acetilada y maleatada muestra formas laminares compactadas de mayor tamaño. La presencia de grupos esterres en la lignina mejora la adhesión intermolecular, lo cual tiende a incrementar la T_g de las ligninas esterificadas.

Finalmente, la reacción de maleación incrementó el número de dobles enlaces en la estructura de la lignina, pero disminuyó la estabilidad térmica comparada con la lignina sin modificación y la acetilada. Debido a esto, la lignina maleatada no es recomendada para su uso en mezclas con poliolefinas tales como polietileno y polipropileno, pero tal vez puede ser usada con otras matrices poliméricas como EVA y elastómeros termoplásticos los cuales poseen puntos de fusión bajos.

Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por el Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA), por medio del proyecto R08C1002 y a la Universidad del Bío Bío por medio del proyecto 120906 3/R.

Bibliografía

Boeriu, C., Dominique, G., Richard, B., Gosselink, J.A., Jan E., Van Dam, G. 2004. Characterization of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial Crops and Products*. (20): 205–218.

Chakar, F., Ragauskas, A. 2004. Review of current and future softwood Kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*. (20) 131-141.

Derek, Stewart. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*. (27) 202–207.

Domínguez, J., Olieta, M., Alonso, M.V, Gilarranz, M.A., Rodríguez, F. 2008. Thermal stability and pyrolysis kinetics of organosolv lignins obtained from *Eucalyptus globulus*. *Industrial Crops and Products*. (27): 150–156.

El Mansouri, N., Salvado, J. 2007. Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products*. (26): 116-124.

El Mansouri, N. E., Yuan, Q., Huang, F. 2011. Characterization of alkaline lignins for use in phenol-formaldehyde and epoxy resins. *BioResources*. (3): 2647-2662.

Evtuguin, D. V., Rocha, G., and Goodfellow, B. J. 2009. Detection of muconic acid type structures in oxidised lignins using 2D NMR spectroscopy. *Holzforschung*. (6): 675-680.

Feldman, D., Banu, D. 1997. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins. *Journal of Applied Polymer Science*. (9): 1731-1744.

Feldman, D., Banu, J., Zhu, H. 2001. Blends of vinylic copolymer with plasticized lignin: Thermal and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*. (81): 861-874.

Feng X., Sun X., Sun R., Fowler P., Baird M. 2006. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*. (23): 180–193.

- Ghatak, H. R. 2008. Spectroscopic comparison of lignin separated by electrolysis and acid precipitation of wheat straw soda black liquor. *Industrial Crops and Products*. (2): 206-212.
- Gilarranz M. A., Rodríguez F., Oliet M., García J., Alonso V. 2001. Phenolic OH Group estimation by FTIR and UV spectroscopy. Application to organosolv Lignins. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. (4): 387–395.
- Glasser, W. G. 1990. Lignina, En: *Pulpa y Papel. Química y Tecnología*, Vol. 1, Glasser, J. P. (ed), Limusa, S. A., México D.F., 71-150.
- Glazer, A. W., Nikaido, H. 1995. *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*, Freeman, W. H. (ed.), Cambridge University Press, New York, 340.
- Gosselink, R.J.A., Abacherli, A., Semke, H., Malherbe, R., Kauper, P., Nadif, A., Van Dam J.E.G. 2004. Analytical protocols for characterization of sulphur-free lignin. *Industrial Crops and Products*. (19): 271–281.
- Gregorova, A., Cibulkova, Z., Kosikova, B., Simon, P. 2005. Stabilization effect of lignin in polypropylene and recycled polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. (89). 553-558.
- Ibarra, D. Del Río, J. Gutiérrez, A. Rodríguez, I. Romero, J. Martínez, M. Martínez, A. 2005. Chemical characterization of residual lignins from eucalyptus paper pulps. *J. Anal., Appl. Pyrolysis*. (74): 116–122.
- INFOR, 2011. Boletines estadísticos. Estadísticas forestales chilenas 2011. 165pp.
- Jayawicrama, K.J., Shaletter, J.E., Escobar, R. 1993. Eucalyptus plantation forestry in Chile. *Australian Forestry*. (56): 179-192.
- Jebrane, M., Pichavant, F., Sèbe, G. 2011. A comparative study on the acetylation of wood by reaction with vinyl acetate and acetic anhydride. *Carbohydrate Polymers*. (2): 339-345.

Leandro, L. 2010. Propiedades de familias de eucalyptus nitens relacionadas con el secado. Tesis doctoral., Universidad del Bio Bio. 126pp.

Lisperguer J., Droguett C., Ruf, B., Núñez, M. 2007. Effect of wood acetylation on the thermal behavior of wood-polystyrene composites. J. Chil. Chem. Soc. (1): 1073-1075.

Lundquist, K., Parkas. 2011. Different types of phenolic units in lignins. BioResources. (2): 920-926.

Nenkova, S., Dobrilova, C., Natov, M., Vasileva, S., Velez, P. 2006. Modification of wood flour with maleic anhydride for manufacture of wood-polymer composites. Polymers & Polymer Composites. (2): 185-194.

Sarkanen, K.V., Ludwig, C.H. 1971. Lignin, Occurrence, Formation, Structure and Reactions. Wiley/ Interscience, New York.

Shukry N., Fadel, S.M., Agblevor, F.A., El-Kalyoubi, S.F. 2008. Some Physical Properties of Acetosolv Lignins from Bagasse. Journal of Applied Polymer Science (109): 434–444.

Stevens, E. S., Klamczynski, A., Glenn, G. M. 2010. Starch-lignin foams. Express Polymer Letters. (5): 311-320.

Stiubianu, G., Cazacu, M., Cristea, M., Vlad, A. 2009. Polysiloxane-lignin composites. Journal of Applied Polymer Science. (113): 2313-2321.

Sun, X.F., Sun, R., Sun, J.X. 2002. Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. Journal of Agricultural and Food Chemistry. (22): 6428-6433.

Takayoshi, H. 2006. Look back over the studies of lignin biochemistry. Journal of Wood Science. (52): 2-8.

Thielemans, W., Can, E., Morye, S. S., and Wool, R. P. 2002. Novel applications of lignin in composite materials. Journal of Applied Polymer Science. (2): 323-331.

Thielemans, W., Wool, R.P. 2005a. Kraft lignin as fiber treatment for natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites*. (5): 695-705.

Thielemans, W., Wool, R.P. 2005b. Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules*. (6): 1895-1905.

Ysambertt, F., Delgado, N., González, T., Bravo, B., Chávez, G., Márquez, N., Infante, M. 2009. Reacciones de esterificación-sulfonación asistidas por microondas de ligninas Kraft: Influencia de los cambios estructurales sobre la tensión superficial. *Ciencia*. (17): 255 – 265.

Ysambertt, F., Gonzalez, T., Delgado, N., Bravo, B., Chávez, G., Caceres, A., Marquez, N., Bullón, J. 2009. Propiedades tensoactivas de la lignina extraída del licor negro, modificada por reacciones asistidas por microondas. *Revista cubana de química*. (21) 65-75.

Xu, F., Sun, J. X., Sun, R. C., Fowler, P., Baird, M. S. 2006. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. *Industrial Crops and Products*. (23): 180-193.

III. INFLUENCIA DE LAS NANO PARTICULAS DE SILICA EN LAS PROPIEDADES TERMO MECÁNICAS DE POLIESTIRENO RECICLADO

* Artículo publicado en Journal of the Chilean Chemical Society, 2011, 56. (4): 901-910.

* Artículo presentado en: XXVIII Jornadas de la Sociedad Chilena de Química, 3-6 Noviembre 2009. Termas de Chillan.

Influencia de las nanopartículas de sílica en las propiedades termo mecánicas de poliestireno reciclado

Resumen

Poliestireno de materiales de embalaje (rPS) fue reforzado con 1, 3 y 5% en masa de nanosílica preparado por el método sol-gel, a través de un proceso de termo mezclado. La morfología, propiedades térmicas y mecánicas fueron comparadas con las del poliestireno virgen (PS).

Los resultados muestran que la temperatura de transición vítrea (T_g), módulo de almacenamiento (E') y resistencia al impacto del rPS puro y de los compuestos nanosílica rPS fueron mayores que los del PS virgen. El análisis termogravimétrico revela que la estabilidad térmica del PS virgen fue ligeramente mayor que la del rPS. La incorporación de sílica en rPS incremento su estabilidad termal hasta valores similares al del PS virgen.

Palabras clave: Poliestireno, nanocompuestos, sílica, propiedades termicas, morfología.

Abstract

Polystyrene from packing materials (rPS) was reinforced with 1, 3 and 5 % of silica prepared by the sol-gel method, through a blending process. The thermal, morphological and mechanical properties were compared with those of the virgin polystyrene (PS).

The results show that the glass transition temperature (T_g), storage modulus (E') and impact strength of the pure rPS and silica-rPS composites were higher than those of virgin PS. Thermogravimetric analysis revealed that the thermal stability of virgin PS was slightly greater than that of the rPS. The addition of silica to rPS increased their thermal stability to similar values of the virgin PS.

SEM studies showed that the silica nanoparticles had a uniform size but its dispersion into the polymer matrix was not homogeneous.

These results suggest that postconsumer rPS can be used to obtain composite materials with good mechanical and thermal properties.

Keywords: Polystyrene, nanocomposites, silica, thermal properties, morphology.

Introducción

El uso de poliestireno (PS) se ha incrementado significativamente, lo que ha llevado a la creciente preocupación por sus efectos sobre el medio ambiente y la reducción de espacio en los vertederos.

Una forma de minimizar esta cantidad adversa de residuos es mediante la reutilización y el reciclado de productos de PS. Pero el reciclaje plantea algunos inconvenientes tales como pérdida de propiedades del polímero debido a la degradación de su estructura o la presencia de impurezas (Perres et al., 2008; Vilaplana et al., 2006). Dos problemas se presentan durante el reciclaje de plásticos: primero como caracterizar los plásticos de postconsumo y como incrementar las propiedades mecánicas del poliestireno reciclado (De Assuncao et al., 2005; Maldas y Kokta, 1990; Kontou y Anthoulis, 2007).

Se han investigado varios métodos para incrementar el uso de rPS. Algunas de estas investigaciones se enfocan en reemplazar PS virgen en la fabricación de productos finales.

Varios reportes han señalado que la incorporación de grandes cantidades de rPS en mezclas no disminuyó las propiedades mecánicas y reológicas del PS virgen (Xu et al., 2002).

Se ha reportado el uso de rPS en mezclas con otros termoplásticos vírgenes que tienen un bajo contenido de PS (5%) tales como poliuretano (PU). Se ha encontrado que la incorporación de rPS modifica el comportamiento mecánico y la morfología final de los compuestos (Leite et al., 2007).

Las propiedades mecánicas del rPS también han sido mejoradas por la incorporación de otros polímeros termoplásticos tales como el polipropileno (PP) (Horák et al., 2002), polietileno (PE) (Guo et al., 2001), poliamida (PA) (Park et al., 1996) y rellenos lignocelulosicos (Da Silva et al., 2007, Lisperguer et al., 2011). Estas mezclas incrementan la resistencia al impacto del rPS sin disminuir de manera fuerte su resistencia a la tensión.

Los nanocompuestos poliméricos son compuestos con partículas de relleno en la cual la fase reforzante tiene al menos una dimensión en el rango nanométrico (10-9 m). Estos materiales presentan una notable mejora en la rigidez, resistencia y propiedades térmicas en comparación con polímeros, o materiales compuestos convencionales.

El uso de nanopartículas permite modificar y mejorar las propiedades de un compuesto (Koyama et al., 2009). Esto gracias a que poseen una superficie mucho mas amplia por unidad de volumen, es así como la adición de una pequeña cantidad de un compuesto puede generar un cambio en las propiedades del polímero. Esto dependiendo si posee una adecuada interacción con la matriz, además de una dispersión y distribución adecuada (Koyama et al., 2009; Escobar et al., 2008; Chen et al., 2008; Hui et al., 2008).

Dado que la mayoría de las interacciones químicas y físicas están influenciadas por las superficies, las propiedades de un material nano estructurado pueden ser sustancialmente diferentes de las de un material compuesto convencional, con la misma composición.

Muchas trabajos se han desarrollado con varios tipos de nanocargas y varios métodos tecnológicos de mezcla de polímero / nanocompuesto (Zhao et al., 2005; He et al., 2003; He et al., 2008).

Múltiples técnicas se pueden utilizar para analizar nanocompuestos y cuantificar la dispersión de la carga y la morfología del material. La interrelación entre las propiedades reológicas, térmica y mecánica y la morfología del nanocompuesto se ha estudiado ampliamente.

Se han reportado muchos estudios sobre compuestos PS virgen y nanorellenos. Entre ellos los compuestos PS-nanoarcilla preparados por intercalación en estado fundido muestran un aumento del módulo de Young a diferentes contenidos de nanoarcilla en comparación con el módulo del polímero solo, pero no se observa que esta relación entre la cantidad de arcilla orgánica y el módulo de Young sea lineal (Yilmazer y Ozden, 2006).

Entre los nanocompuestos que se han utilizado para la modificación de PS virgen la literatura presenta la zeolita (Djournaliisky y Zipper, 2004), alumina (Siengchin et al., 2007), óxidos metálicos (Wang et al., 2005; Ma et al., 2005), y nanotubos de carbón de capa individual y de múltiples capas (Chang et al., 2006; Wang et al., 2006).

Hay poca información sobre estudios acerca de materiales reciclados desde poliestireno expandido (EPS), que es uno de los residuos de postconsumo más abundantes del PS. Por otra parte, resultados de otros artículos han demostrado que el EPS tendría propiedades menores que el PS virgen (Lye et al., 2002; Fu et al., 2008); esto ha obstaculizado la demanda para este material.

En la presente investigación, se estudiaron nanocompuestos basados en rPS de EPS reforzado por nanopartículas de sílica en diferentes fracciones de peso, y preparados con un procedimiento de mezcla convencional en estado fundido, y estos resultados se compararon con PS virgen.

El objetivo de este trabajo fue determinar los efectos de la incorporación de nanopartículas de sílica en las propiedades térmicas y mecánicas de EPS.

El comportamiento térmico del compuesto se estudió mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis dinámico mecánico (DMA), análisis termogravimétrico (TGA) y el índice de fluidez (MFI). La dispersión de las nanopartículas en la matriz del polímero se estudió por microscopía electrónica de barrido (SEM). Propiedades mecánicas como resistencia al impacto también fueron estudiadas.

Metodología experimental

Materiales

Para la matriz se utilizó poliestireno expandido, proveniente de empaques de electrodomésticos. El material de desecho fue lavado y secado para retirar cualquier contaminante. Por medio de una prensa de platos calientes (120 °C) el material fue compactado a 4 bar de presión durante 30 minutos para retirar el aire al interior de este. Las láminas prensadas se las llevo a una chipeadora y se redujo a partículas con un tamaño promedio de 1 a 2 cm, luego fueron secadas a 80°C por 24 horas.

Como muestra control se utilizó poliestireno cristal (STYRON 678D) provisto por Dow Chemical Co., posee una gravedad especifica de 1,05 g/cm³ y un índice de fluidez de 10 g/10 min.

Como fuente de la sílica utilizada en este estudio se uso tetraetoxisilano (TEOS) con 98% de pureza, provista por MERCK. La sílica fue preparada por el método sol-gel, disolviendo el TEOS en etanol. La solución fue agitada y calentada a 50 °C hasta que esté bien mezclado. Posteriormente se añadió agua destilada a una relación molar de H₂O / TEOS de 20 y se añadió HCl para mantener un pH entre 4-5. La mezcla resultante se agitó vigorosamente hasta que se produjo la gelificación y después se mantuvo durante 1 hora. El disolvente residual se eliminó y el sólido se secó a 60 °C hasta peso constante durante 24 horas.

Mezclado

Se utilizaron 3 diferentes porcentajes de sílica en la mezcla: 1%, 3% y 5% en masa.

La matriz de la mezcla fue el poliestireno reciclado, además se utilizó dos mezclas control, el primero de poliestireno cristal sin nanosílica y el segundo de poliestireno reciclado sin nanosílica.

Las mezclas se prepararon en un equipo Thermo Haake Polydrive 600 provista de dos tornillos de mezcla, con una temperatura de 190 °C, a una velocidad rotacional de 60 rpm y un tiempo de mezcla de 15 minutos.

El material procesado fue compactado en una prensa de platos calientes a 190 °C y 120 bar de presión por 15 minutos para formar placas de las cuales se obtuvieron las respectivas probetas.

Análisis experimental

Los valores de la T_g del PS virgen, rPS y rPS-sílica fueron determinados por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se utilizó un equipo DSC 822^a de Mettler Toledo equipado con el software de análisis térmico de datos STAR^e

Para la determinación de la T_g primero se removió el historial térmico, para esto se calentaron muestras de 10 mg, a una velocidad de 10 °C/min. desde los 30 °C hasta 150 °C, bajo atmosfera de nitrógeno. Estas muestras luego fueron calentadas a una velocidad de 20 °C/min, porque la T_g es más notoria a alta velocidad de calentamiento (ASTM D 3418-03). Se utilizó el mismo rango de temperatura desde 30 a 150 °C y bajo un flujo de nitrógeno de 30 ml/min.

Un equipo de análisis dinámico mecánico (DMA-7e, Perkin Elmer) fue utilizado para confirmar los valores de T_g de los compuestos.

Las dimensiones de las muestras fueron de 4 x 2 x 20 mm. Se aplicó el ensayo de viga de tres puntos, con una distancia entre los puntos de soporte de 15 mm. El ensayo fue dinámico con un rango de temperatura de 30 a 150 °C y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Se utilizó una frecuencia de carga de 1 Hz.

La estabilidad térmica del PS (virgen y reciclado) y de los compuestos rPS-sílica fue determinada por medio de análisis termogravimétrico dinámico, utilizando un equipo TGA Q50 TA Instruments.

Las mediciones fueron realizadas a una velocidad de calentamiento de 10°C/min en atmósfera de nitrógeno y en un rango de temperatura de 25 °C hasta 600 °C. El peso promedio de las muestras fue de 4 mg.

La determinación del índice de fluidez se realizó en un equipo de MFI Dynisco LMI 4000, las condiciones utilizadas fueron 190 °C y 2.16 kg de peso, de acuerdo a la norma ASTM D 1238.

El análisis de microscopia electrónica de barrido SEM se llevo a cabo en un equipo JEOL JSM-6380LV, se utilizaron probetas obtenidas por medio de ruptura en nitrógeno líquido. Las muestras fueron cubiertas con una fina capa de oro para obtener las imágenes de la dispersión de la sílica en los compuestos rPS.

El ensayo de impacto fue realizado en un equipo Dynisco API polymer test, de acuerdo a la norma ASTM D256-03, 10 probetas de 12,7 mm de ancho y 63,5 mm con entalla fueron analizadas por cada compuesto.

Un análisis de varianza (ANOVA) fue realizado con la información recolectada desde los análisis mecánicos para distinguir diferencias significativas ($p \leq 0.05$). Todos los análisis estadísticos fueron realizados utilizando el software Statgraphics Plus.

Resultados

Comportamiento Térmico

Los resultados del análisis DSC estan resumidos en términos de T_g en la tabla III.1.

Tabla III.1 Valores de T_g de las mezclas obtenidos por DSC y DMA.

Mezcla	T_g (°C) (DSC)	T_g (°C) (DMA) E'
PS	93	88
rPS	103	101
rPS 1 %	102	99
rPS 3 %	103	101
rPS 5 %	105	102

Se observó un alto valor de T_g para el rPS (10 °C sobre la T_g del PS virgen). La T_g del rPS no fue afectada significativamente por las nanopartículas de sílica.

Como se ha reportado en la literatura para PS y otros polímeros virgen (Ash et al., 2004; Pérez et al., 2010), se observó que la incorporación de nano partículas en polímeros generó cambios interesantes en el comportamiento de la T_g . Muchas investigaciones han reportado un incremento en la T_g del compuesto debido a la incorporación de nano partículas, aunque también se ha encontrado reportes de la disminución de la T_g . (Orellana et al., 2011; Nayak y Mohanty, 2009). Como se observó en la tabla III.1 la incorporación de 1, 3 y 5% de sílica no afectó la T_g del rPS, con lo que no se produce cambio en la rigidez del compuesto, un resultado similar fue obtenido por Kontou y Anthoulis (2007).

Los valores elevados de los compuestos rPS y sus derivados rPS-nanosilica con respecto al PS virgen fueron atribuidos a los aditivos utilizados en la fabricación del poliestireno expandido EPS. Estos aditivos generaron algún nivel de adhesión física con el PS, lo que sugiere que la movilidad de las cadenas se vio restringida, lo que elevó la T_g .

La figura III.1 muestra el módulo de almacenaje (E') y $\tan \delta$ de los compuestos PS, rPS y rPS con 5% de nanosílica.

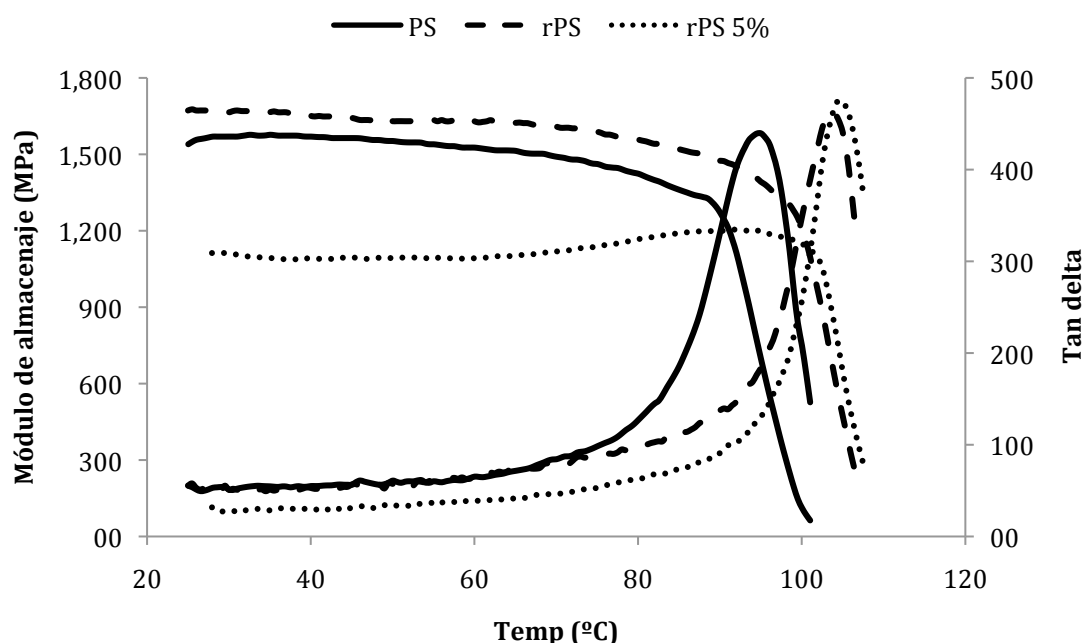


Figura III.1 Curvas DMA de PS, rPS y rPS con 5% nanosílica.

El módulo de almacenamiento (E') es una medida de la rigidez y muestra la temperatura a la que un polímero cambia de un estado vítreo a otro viscoelástico.

El punto de disminución de la curva de E' y el pico de la $\tan \delta$ muestra también una mayor T_g para rPS y sus compuestos. Otros estudios muestran resultados similares mediante la adición de 4, 8 y 10% de nanosílice a PS virgen (Kontou y Anthoulis, 2007).

Otro resultado obtenido del DMA indica una fuerte reducción de los módulos de almacenamiento y pérdida a medida que se incrementa el contenido de nano sílice en la mezcla (Figura III.1). Esto es muy notorio en la mezcla que contiene 5% de nano sílice, mientras que entre poliestireno reciclado y cristal se observa un aumento no mayor del módulo de almacenamiento en el caso del primero y los módulos de pérdida son similares.

En la figura III.2 se muestran los perfiles de la descomposición térmica del PS, rPS y compuestos rPS/ nanosílica.

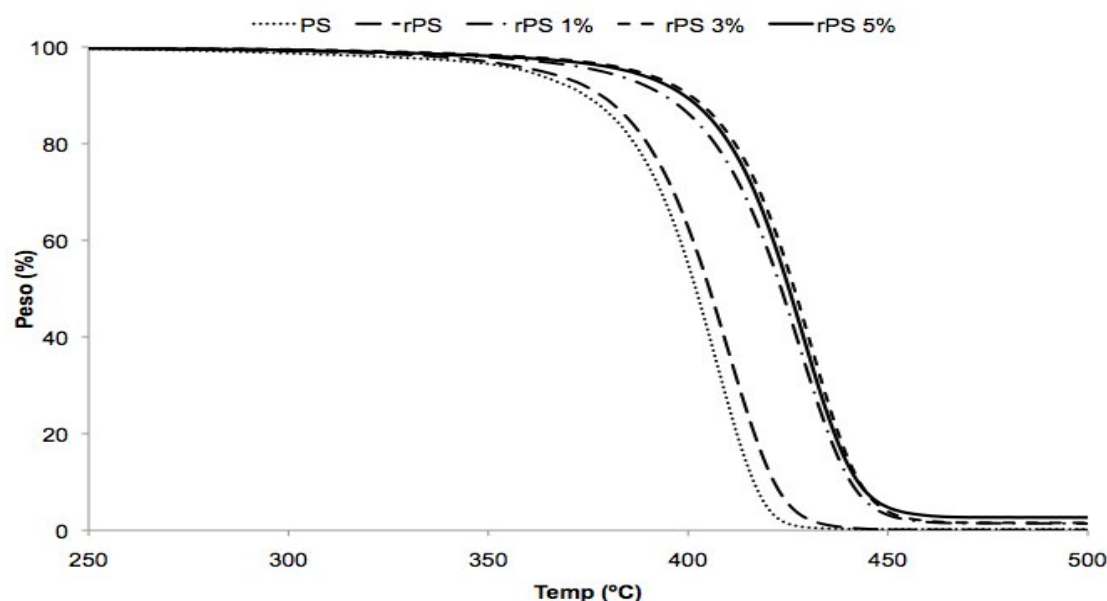


Figura III.2 Termograma TGA de PS, rPS y rPS/nanosílica.

Como se muestra en la figura III.2, la descomposición de todos los compuestos ocurre en un solo paso. El PS inicia tempranamente su degradación a los 352 °C con un punto máximo de pérdida de masa (DTG) a los 406°C.

El rPS inició su degradación a los 354 °C, lo cual fue similar al PS y su peak sufrió también una pequeña elevación hasta los 411 °C, esto puede ser producto de los aditivos que posee el EPS en su fabricación. La incorporación de nanosílica elevó la temperatura de inicio de degradación, tal como se muestra en la tabla III.2. En el caso de 1% de nanosílice en la mezcla la temperatura de degradación se elevó hasta 377 °C. A mayor cantidad de nanosílica, 3% y 5%, la temperatura de degradación se estabilizó entre los 385 y 386 °C.

El peak de degradación se elevó en los compuestos con nanosílica hasta 430 °C, no se observó una variación importante debido a los diferentes porcentajes de nanosílica. Es por esto que se señala que la presencia de nanosílica puede haber retardado o retrasado el inicio de la degradación térmica del rPS. Este fenómeno

ha sido también reportado para PS virgen en otros tipos de nano rellenos (Ma et al., 2005).

Tabla III.2 Ensayo de termodegradación (TGA) de las diferentes mezclas.

Mezcla	Degradación Térmica TGA (°C)	Pico degradación DTG (°C)
PS	352	406
rPS	354	411
rPS 1%	377	428
rPS 3%	386	430
rPS 5%	385	428

El índice de fluidez, es un indicativo del comportamiento reológico de la mezcla polimérica (Chui et al., 2007) y es importante para el procesamiento del material (Parres et al., 2008; Vilaplana et al., 2006). Los polímeros reciclados generalmente poseen valores superiores de MFI que sus contrapartes virgen. Esto debido a la rotura de cadenas que se generan por los ciclos de reproceso lo que produce una disminución del peso molecular del polímero. En la figura III.3 se presentan los valores de MFI de los compuestos.

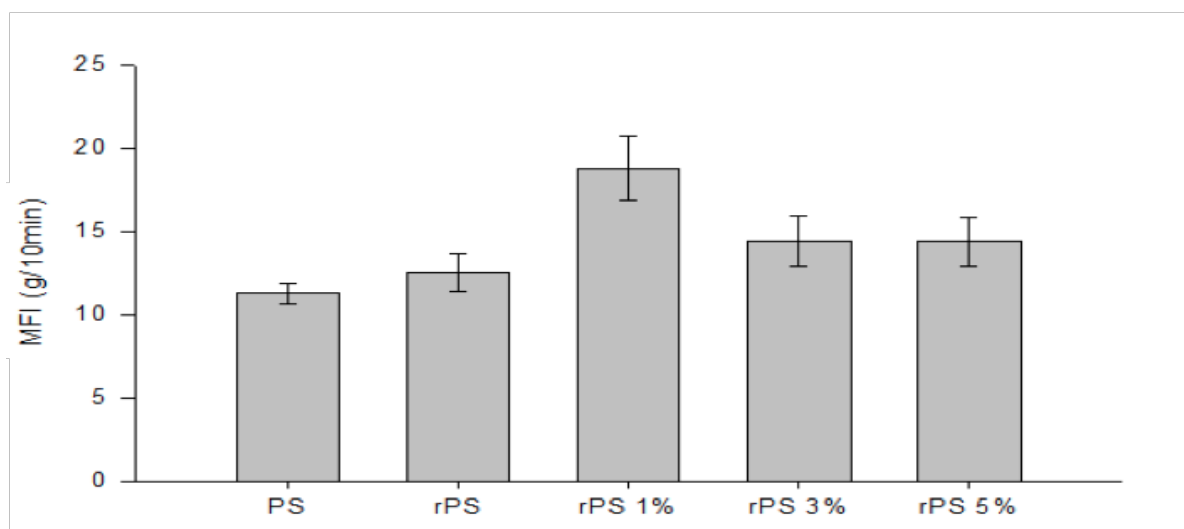


Figura III.3 Efecto del contenido de nanosílica en el índice de fluidez de las mezclas.

La figura III.3 muestra un ligero aumento en el valor MFI del rPS (12,5 g/10 min) en comparación al PS virgen (11,2 g/10 min), lo cual es común en polímeros reciclados debido al fenómeno de rotura de cadenas. La incorporación de 1% de nanosílica al rPS produjo el valor mas alto de MFI (18,7 g/10 min) debido al proceso de mezclado a 190°C lo que incrementó la degradación del peso molecular del rPS.

La incorporación de 3 y 5% de nanosílice disminuye los valores del MFI a 14 g/10 min, debido a que el alto contenido de nanosílica incrementa la viscosidad del polímero actuando como un relleno. Un fenómeno similar debido a la incorporación de nano arcillas al PS virgen ha sido reportado (Yilmazer y Ozden, 2006).

Morfología

Las microfotografías SEM de la zona de fractura de las probetas de PS virgen, rPS y de rPS conteniendo 1, 3 y 5% de nanosílica es mostrado en la figura III.4. Se observa un alto nivel de laminación en el rPS (B) y en los compuestos rPS-nanosílica (C, D, E) comparados con el PS virgen (A).

En las figura III.4 (C, D y E) se observa pequeños puntos de color claro que conforman las partículas de nanosílica distribuidos de manera aleatoria y sin una dispersión clara. Una adecuada distribución y dispersión de las partículas de nanosílice es importante pues muchas de las propiedades de la mezcla están determinadas por esta interacción.

La distribución del tamaño de las partículas de nanosílica en la matriz fue poco uniforme, esta fluctuó entre 2-8 μm , tal como se observa en los microfotogramas. En general, como se observa en la figura III.4, no hubo cambios sustanciales en la morfología entre PS virgen, rPS y los compuestos rPS-nanosílica.

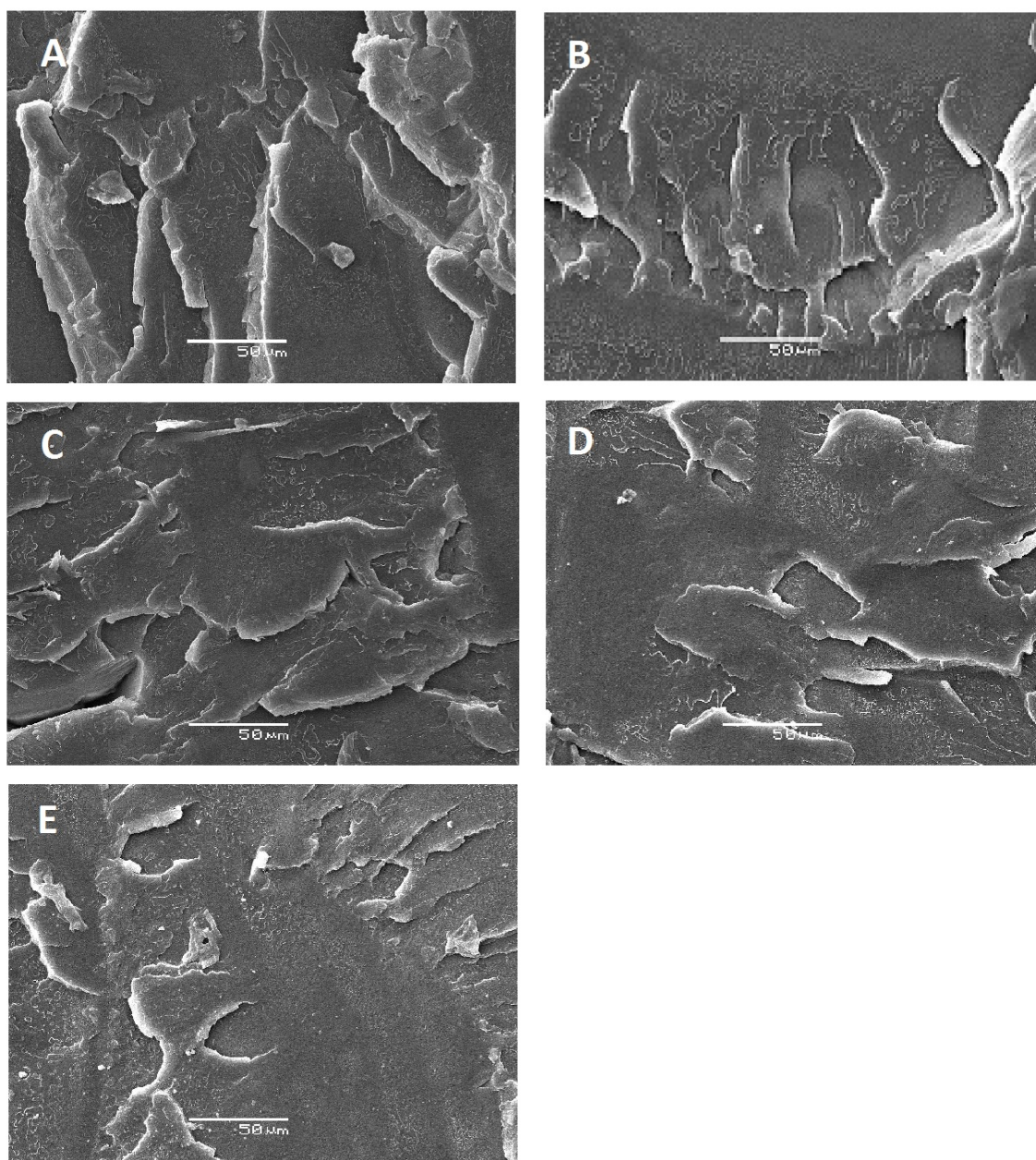


Figura III.4 Microfotografías SEM de PS (A), rPS(B), rPS 1% nanosílica (C), rPS 3% nanosílica (D), rPS 5% nanosílica (E).

En la tabla III.3 se presentan los valores de resistencia al impacto de los compuestos PS virgen, rPS y rPS-nanosílica, determinados por el ensayo IZOD. Se observó que los valores de la resistencia al impacto del rPS y de los compuestos rPS-nanosílica fueron más altos.

Tabla III.3 Resistencia al impacto de PS, rPS y rPS/nanosílica.

Mezcla	Resistencia al Impacto (J/m)
PS	2.37
rPS	2.97
rPS 1%	2.84
rPS 3%	2.92
rPS 5%	2.97

La incorporación de aditivos en el rPS obtenido desde poliestireno expandido incrementó el comportamiento viscoelástico del material incrementando la resistencia al impacto.

El PS virgen es un polímero que tiene un bajo grado de cristalinidad. El rPS y los compuestos rPS-nanosílica tienen niveles menores de cristalinidad debido a la presencia de aditivos y sílica, lo que incrementa la porción amorfa. Esto aumentó la capacidad de adsorción de energía y la viscoelasticidad, lo que incrementó la resistencia al impacto.

El mismo fenómeno se ha presentado cuando rPS fue utilizado para reemplazar PS virgen en diferentes composiciones. La resistencia al impacto se incrementó junto con el porcentaje en peso de rPS en las mezclas (Xu et al., 2002).

Conclusiones

Los resultados de este estudio muestran que el poliestireno reciclado (rPS) obtenido de poliestireno expandido es un material con una T_g , módulo de almacenamiento (E') y resistencia al impacto superior que las del PS virgen.

La incorporación de nanosílica en pequeños porcentajes (1, 3 y 5%) a la matriz de rPS no tiene influencia significativa en los valores de T_g , E' y resistencia al impacto, pero incrementa la estabilidad térmica del rPS a valores superiores a los del PS virgen.

La baja influencia de la nanosílica en el rPS podría estar asociada con una pobre dispersión de las nanopartículas en la matriz polimérica, como se muestra en las imágenes de SEM. Esto podría ocurrir debido a que el proceso de mezclado del polímero fundido fue insuficiente.

Por otro lado, la resistencia al impacto de los compuestos rPS y nanosílica-rPS fueron superiores al PS virgen, lo que muestra que es factible obtener materiales compuestos con buenas propiedades térmicas y mecánicas con poliestireno reciclado en un intento de reducir la eliminación de PS de postconsumo en el medio ambiente.

Agradecimiento

Se agradece el soporte financiero otorgado por el Centro de Investigación de Polímeros Avanzados CIPA y del proyecto DIUBB 094906 de la Universidad del Bío Bío.

Bibliografía

Ash, B.J., Siegel, R.W., Schadler, L.S. 2004. Glass-transition temperature behavior of alumina/PMMA nanocomposites. *Journal of polymer science part b-polymer physics*. (42): 4371-4383.

Chang, T.E., Kisliuk, A., Rhodes, S.M., Brittain, W.J., Sokolov, A.P. 2006. Conductivity and mechanical properties of well-dispersed single-wall carbon nanotube/polystyrene composite. *Polymer*. (47): 7740-7746.

Chen, A. H., Rong, M., Ruan, W., Mai, Y., Zhang, M. 2008. A Comparative study of nanosilica/poly(propylene) composites prepared by reactive compatibilization. *Macromolecular chemistry and physics*. (209): 1826-1835.

Chui, Q. S. H., Franciscone, C., Baptista, J., Rosa, D. 2007. An interlaboratory comparison of the melt flow index: relevant aspects for the participant laboratories. *Polymer testing*. (26): 576-586.

Da Silva, C., Filho, G.R., de Assuncao, R.M.N., Zeni, M., Mello, K. 2007. Blend compatibility of waste materials-cellulose acetate (from sugarcane bagasse) with polystyrene (from plastic cups): Diffusion of water, FTIR, DSC, TGA, and SEM study. *Journal of applied polymer science*. (104): 909-914.

De Assuncao, R.M.N., Royer, B., Oliveira, J.S., Rodrigues, G., Motta, L.A.D. 2005. Synthesis, characterization, and application of the sodium poly (styrenesulfonate) produced from waste polystyrene cups as an admixture in concrete. *J. Appl. Polym. Sci.* (96): 1534-1538.

Djournaliisky, S., Zipper, P. 2004. Modification of recycled polymer blends with activated natural zeolite. *Macromolecular symposia*. (217): 391-400.

Escobar, D., Mendizabal, E., Gonzalez-Nuñez, R., 2008. Compatibilización of poly (vinyl chloride) and Polystyrene blends with Poly (styrene-co-n-methylolacrylamide). *Journal of applied polymer science*. (110): 297-303.

Fu, X., Ding, M., Tang, C., Li, B., Zhao, Z., Cheng, D-Q., Zhang, Q., Fu, Q., Long, H., Tang, T. 2008. Toughening of recycled polystyrene used for TV backset. *Journal of applied polymer science*. (109): 3725-3732.

Guo, T.Y., Song, M.D., Hao, G.J., Zang, B.H. 2001. Compatibility and mechanical properties of polyamide-6/polystyrene/diblock poly (styrene-b-ethylene oxide) copolymer blends. *European polymer journal*. (37): 241-246.

He, J., Shen, Y., Yang, J., Evans, D.G., Duan, X., 2003. Nanocomposite structure based on silylated MCM-48 and poly(vinyl acetate). *Chemistry of materials*. (15): 3894-3902.

He, J., Shen, Y., Evans, D.G. 2008. A nanocomposite structure based on modified MCM-48 and polystyrene. *Microporous and mesoporous materials*. (109): 73-83.

Horák, Z., Hlavata, D., Fortelny, I., Lednický, F., 2002. Effect of styrene-butadiene triblock copolymer structure on its compatibilization efficiency in PS/PB and PS/PP blends. *Polymer engineering and science*. (42): 2042-2047.

Hui, S., Chaki, T., Chattopadhyay, S., 2008. Effect of silica-based nanofillers on the properties of a low-density polyethylene/ethylene vinyl acetate copolymer based thermoplastic elastomer. *Journal of applied polymer science*. (110): 825–836.

Kontou, E., Anthoulis, G., 2007. The effect of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of polystyrene. *Journal of applied polymer science*. 105: 1723-1731.

Koyama, T., Tanoue, S., Lemoto, Y., Maekawa, T., Unryu, T. 2009. Melt compounding of various polymers with organoclay by shear flow. *Polymer composites*. (10): 1065-1073.

Leite, A.L., Kloss, J., Trindade, E.M., Barbosa, R.V., Cestari, A.R., Fragoso, E., Zawadzky, S.F., 2007. Use of recycled polystyrene with polyurethane in polymer network compositions. *Journal of applied polymer science*. (104): 2714-2719.

Lisperguer, J., Bustos, X., Saravia, Y., 2011. Thermal and mechanical properties of wood flour-polystyrene blends from postconsumer plastic waste. *Journal of applied polymer science*. (119): 443-451.

Lye, S.W., Aw, H.S., Lee, S.G. 2002. Adhesives for bead fusion of recycled expandable polystyrene. *Journal of applied polymer science*. (86): 456-462.

Ma, C.C., Chen, Y.J., Kuan, H.C. 2005. Polystyrene nanocomposite materials: preparation, morphology, and mechanical, electrical, and thermal properties. *Journal of applied polymer science*. (98): 2266-2273.

Maldas, D., Kokta, B.V. 1990. Effect of recycling on the mechanical-properties of wood fiber polystyrene composites .1. chemithermomechanical pulp as a reinforcing filler. *Polymer composites*. (11): 77-83.

Nayak, S.K., Mohanty, S. 2009. Dynamic mechanical, rheological, and thermal properties of intercalated polystyrene/organomontmorillonite nanocomposites: effect of clay modification on the mechanical and morphological behaviors. *Journal of applied polymer science*. (112): 778-787.

Orellana, F., Lisperguer, J., Perez, P. 2011. Synthesis and characterization of poly (methyl methacrylate)-silica, -alumina and –silica -alumina sol-gel nanocomposites. *Journal of the Chilean Chemical Society*. (56)2: 668-671.

Parres, F., Balart, R., López, J., García, D. 2008. Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. *Journal material science*. (43): 3203-3209.

Park, C.D., Jo, N.H., Lee, M.S. 1996. Effect of molecular weight of functionalized polystyrene on the compatibility of blends of polyamide 6 and polystyrene. *Polymer*. (37): 3055-3063.

Pérez, M.A., Rivas, B.L., Rodriguez, S.M., Maldonado, A., Venegas, C. 2010. Polypropylene/clay nanocomposites: synthesis and characterization. *J. Chil. Chem. Soc*. (55): 440-444.

Siengchin, S., Karger-Kocsis, J., Thomann, R. 2007. Alumina-filled polystyrene micro- and nanocomposites prepared by melt mixing with and without latex precompounding: Structure and properties. *Journal of applied polymer science*. (105): 2963-2972.

Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., Karlsson, S. 2006. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation. *Polymer degradation and stability*. (91): 2163 - 2170.

Wang, Z., Li, G., Peng, H., Zhang, Z., Wang, J. 2005. Study on novel antibacterial high-impact polystyrene/TiO₂ nanocomposites. *Journal of materials science*. (40): 6433-6438.

Wang, Z., Lu, M., Li, H.L., Guo, X.Y. 2006. SWNTs-polystyrene composites preparations and electrical properties research. *Materials chemistry and physics*. (100): 77-81.

Xu, G.J., Qiao, J., Kuswanti, C., Koelling, K., Stuart, J.A., Lilly, B. 2002. Characterization of virgin and postconsumer blended high-impact polystyrene resins for injection holding. *Journal of applied polymer science*. (84): 1-8.

Yilmazer, U., Ozden, G. 2006. Polystyrene-organoclay nanocomposites prepared by melt intercalation, in situ, and Masterbatch methods. *Polymer composites*. (27): 249-255.

Zhao, J., Morgan, A.B., Harris, J.D. 2005. Rheological characterization of polystyrene-clay nanocomposites to compare the degree of exfoliation and dispersion. *Polymer*. (46): 8641-8660.

IV. ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD DE UN COMPUESTO DE POLIESTIRENO RECICLADO Y LIGNINA MODIFICADA POR MEDIO DE LA EVALUACIÓN DE SUS PROPIEDADES TERMICAS

* Artículo presentado en las XXIX Jornadas de la Sociedad Chilena de Química. 8-11 Noviembre 2011. Termas de Quinamávida, Linares.

Estudio de la compatibilidad de un compuesto de poliestireno reciclado y lignina modificada por medio de la evaluación de sus propiedades térmicas

Resumen

Se realizaron mezclas de poliestireno reciclado y lignina modificada químicamente con concentraciones del 5% y 15% en peso del compuesto. La lignina provino de pulpage Kraft de dos especies de *Eucalyptus: globulus* y *nitens* las cuales fueron esterificadas por separado. Se aplicaron dos procesos diferentes de modificación química a cada especie, acetilación con anhídrido acético y maleación con anhídrido maleico.

Para evaluar la compatibilidad de las diferentes mezclas se utilizó calorimetría diferencial de barrido, análisis dinámico mecánico y análisis termo gravimétrico. Estos ensayos se complementaron con el análisis del torque durante el mezclado y la evaluación mecánica de la flexión.

Los resultados de los ensayos termogravimétricos muestran una reducción en la resistencia a la degradación térmica de las mezclas con lignina maleatada, mientras que el uso de lignina acetilada eleva la resistencia a la degradación. Se observa además que la lignina modificada altera la temperatura de transición vítrea de la mezcla, así como las propiedades viscoelásticas del compuesto.

Palabras clave: Lignina, poliestireno, esterificación, propiedades mecánicas, morfología.

Abstract

The morphology and thermo-mechanical properties of recycled polystyrene-based materials (rPS) reinforced with 5% and 15% of lignin from Kraft pulping of *Eucalyptus nitens* and *Eucalyptus globulus* were studied. The lignin obtained was modified through two esterification processes: with acetic anhydride and maleic anhydride. Changes in the structure of esterified lignin functional groups were analyzed using FT-IR. The lignin was incorporated to rPS by a melt mixing process. Torque variation in the process was evaluated and the values compared to those of neat rPS and virgin PS. The results show a plasticizing effect of lignin with a reduction in the torque values. The morphology studied through scanning electron microscopy (SEM) shows a reduction in particle size of acetylated and maleated lignin and a more homogeneous dispersion at 5% content. The thermal behavior of the composites was studied through differential scanning calorimetric (DSC) and the results do not show significant changes in the glass transition temperature (T_g) of rPS with the presence of lignin. Dynamic mechanical analysis (DMA) shows an increase in storage modulus (E') with increasing lignin content. Thermal stability, studied through thermo gravimetric analysis (TGA), was shown to improve for composites containing 5% of esterified lignin. It is observed that flexural Young modulus also increases with lignin addition. These results suggest that the thermal and mechanical properties of post-consumer polystyrene can be significantly improved with only 5% of esterified lignin.

Keywords: Lignin, esterification, polystyrene, morphology, mechanical properties.

Introducción

Durante los últimos años se ha desarrollado la tendencia de utilizar compuestos orgánicos como aditivos o rellenos en mezclas con poliolefinas. Entre estos compuestos la lignina ha empezado a ser utilizada como un aditivo con el objetivo que mejore las propiedades de la mezcla polimérica, aunque los resultados obtenidos son variados (Stewart, 2008).

La lignina junto a la celulosa es uno de los polímeros naturales mas abundantes en la naturaleza, se la puede encontrar entre un 15% a un 40% en diferentes especies vegetales (Glasser, 1990). Su estructura esta basada en unidades de fenilpropano que forman macro moléculas poliméricas amorfas y tridimensionales (Takayoshi, 2006), por medio de uniones éter en las dos terceras partes de los casos y enlaces C-C en el resto (Chakar y Ragauskas, 2004).

La lignina es obtenida como un subproducto del pulpaje Kraft a partir del licor negro. Este proceso y su estructura química hacen que presenten dificultades para ser mezclada con poliolefinas. Los reportes de algunos autores resultan contradictorios respecto al beneficio de la lignina no modificada en mezclas. Gonzáles y Espósito (1999) incorporaron lignina Kraft con polipropileno PP obteniendo como resultado baja adhesión entre la lignina y el PP, además de reducción de las propiedades físico mecánicas a medida que se aumentaba la cantidad de lignina, por ejemplo resistencia a la tracción disminuyo de 30,6 MPa hasta 16,4 MPa con 55% de lignina en la mezcla.

Sin embargo, en cantidades inferiores al 15% de lignina se obtiene mejoras en sus propiedades como lo reportado por Liu et al. (2005) donde utilizaron lignina alcalina de bambú para incorporarla en filmes de poli (4- vinil piridina) en porcentajes de 0, 4, 8, 10, 15, y 20%, mediante el método de fundido y mezclado. La T_g de las mezclas se incrementó con la incorporación de lignina de 70°C (0%) hasta 147°C (20%) debido a la formación de fases miscibles. La termoestabilidad de las mezclas disminuyó con el incremento del contenido de lignina desde 354°C hasta 316°C. La resistencia a la tracción alcanzó su valor máximo con el 15% de

contenido de lignina en 33 MPa y la máxima elongación obtenida fue de 9% con un contenido de 10% de lignina, sobre este porcentaje la resistencia disminuye abruptamente a los 17 MPa con el 20% de lignina.

Es por esto que se han generado diversos procesos para modificar la estructura química de la lignina y favorecer su compatibilidad con poliolefinas vírgenes con las que se ha mezclado. Sailaja y Deepthi (2010) modificaron lignina con anhídrido ftálico utilizando piridina como catalizador de la reacción y luego por medio de un proceso mecánico de mezclado con polietileno de baja densidad y anhídrido maleico como compatibilizador obtuvieron un compuesto cuyo módulo de Young relativo se elevó desde 10 MPa sin lignina hasta 25 MPa con 25% lignina.

Maldhure et al. (2011) mezclaron polipropileno y lignina modificada con anhídrido maleico mediante microondas. Sus resultados señalan que la temperatura de degradación térmica aumenta a medida que el porcentaje de lignina es mayor, desde los 403°C en el polipropileno puro hasta los 433°C en la mezcla con 25% de lignina. Kadla y Kubo (2006) realizaron mezclas termomecánicas de óxido de polietileno, PEO, con lignina acetilada por medio de una reacción de piridina con anhídrido acético, lo que dio como resultado la formación de un compuesto miscible.

La mayoría de las investigaciones encontradas se enfocan en la mezcla de lignina con poliolefinas vírgenes, mientras que el uso de poliolefinas recicladas es muy reducido. Pocos estudios se encuentran en literatura; por ejemplo Aradoaei et al. (2010) trabajaron en el uso de lignina como compatibilizante de polietilentereftalato, PET, y polietileno de baja densidad, LDPE, reciclados obteniendo una buena compatibilización de estos gracias al uso de lignina.

El reciclaje de plásticos ha ido en aumento durante los últimos años en un esfuerzo por reducir la cantidad de basura generada luego de su utilización (Parres et al., 2008). Este es el caso del poliestireno expandido el que es desechado luego de su uso, y puede constituir materia prima para nuevos productos. Pero el reciclaje plantea algunos inconvenientes tales como pérdida de

propiedades del polímero debido a la degradación de su estructura, presencia de impurezas e incremento en el costo del producto final (Parres et al., 2008; Vilaplana et al., 2006).

El poliestireno es poco compatible con otros polímeros y compuestos, por lo que la formación de mezclas poliméricas con una adecuada miscibilidad no es fácil (Escobar et al., 2008). En algunas mezclas se recurre al uso de compatibilizadores para mejorar las propiedades del compuesto resultante (Parres et al., 2008). En esta investigación se planteó que la modificación química de la lignina permitiría una adecuada compatibilidad.

El objetivo de esta investigación es determinar la influencia de lignina modificada en las propiedades de la mezcla con poliestireno reciclado. Se sometió la lignina de *Eucalyptus nitens* y *globulus* a procesos de acetilación y maleación. Se realizaron mezclas termo mecánicas de poliestireno reciclado con dos porcentajes de lignina modificada (5%, 15%) en un equipo Haake Polydrive. Se aplicó un diseño experimental factorial 2^3 para determinar la mejor combinación de factores: tipo de lignina, porcentaje de lignina, tipo de modificación química.

Para evaluar la compatibilidad del compuesto fueron determinadas sus propiedades térmicas. La primera técnica utilizada fue la calorimetría diferencial de barrido DSC. Se la utilizó para determinar la temperatura de transición vítrea (T_g), pues la presencia de una única T_g es un signo de que existe miscibilidad a escala dimensional (5–15 nm.) (Kadla y Kubo, 2004).

El análisis dinámico mecánico DMA también fue utilizado para evaluar de manera efectiva la miscibilidad de los polímeros. En el caso del gráfico del módulo de almacenamiento versus temperatura, la presencia de una sola transición o una caída empinada es señal de compatibilidad en los componentes de la mezcla, caso contrario una transición mucho más amplia como un hombro es indicativo que hay zonas que no son homogéneas (Feldman y Banu, 2003).

La tercera técnica térmica utilizada fue el análisis termogravimétrico TGA, Canetti et al. (2004) señalaron que a medida que aumenta el porcentaje de lignina en la

mezcla aumenta también la resistencia térmica, esto puede interpretarse como una señal de una adecuada compatibilidad de los componentes de la mezcla.

Para respaldar la información obtenida con los ensayos térmicos se realizó un análisis de la morfología por medio de microscopia electrónica de barrido SEM y se utilizó un equipo de ensayo universal Instron para determinar su comportamiento en flexión.

Metodología experimental

Pulpaje y aislamiento de lignina

La lignina utilizada en este estudio se obtuvo del pulpaje Kraft de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. Cuatro ensayos con 2,5 kg de astillas de cada especie fueron procesados por separado en un digestor de 25 litros. Se utilizó una solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) y Sulfuro de Sodio (Na₂S) como reactivos para el licor blanco de pulpaje. La proporción entre licor blanco y agua fue de 4:1. El equipo fue cerrado y calentado, la cocción se realizó a 158 °C durante 75 minutos.

El aislamiento de la lignina fue realizado con el siguiente protocolo: el licor negro fue concentrado en un rotavapor para retirar la mayoría de la fase líquida. El pH inicial del licor negro concentrado fue 11. La lignina fue precipitada con ácido sulfúrico 2 molar adicionando el ácido de forma gradual y con agitación constante hasta llegar a pH 3. Esta solución es filtrada y lavada con agua destilada y ácido clorhídrico 2 mol/L alternadamente. El sólido resultante fue diluido en NaOH, se filtró nuevamente y el líquido resultante fue precipitado con ácido sulfúrico 2 mol/L. Se filtró y lavó nuevamente con agua destilada y ácido clorhídrico alternadamente. Se secó a 60°C durante 24 horas.

Esterificación de lignina

Dos métodos de modificación fueron aplicados a cada especie de lignina.

Acetilación: 50 g de lignina fueron disueltos en 1,5 L de anhídrido acético en un balón de fondo plano, sin catalizador, esta solución fue calentada a 120 °C en una manta calefactora durante 4 horas con agitación constante. La solución fue concentrada en un rotavapor para luego ser filtrada y lavada con etanol y acetona para retirar el exceso de anhídrido acético y ácido acético. El sólido fue secado posteriormente a 60 °C durante 16 horas. La muestra fue pesada para determinar su ganancia en peso. Se realizaron 3 replicas de este ensayo para reducir el error

y confirmar los datos. El peso ganado por la lignina de *Eucalyptus globulus* fue 13,5% y 12% para *Eucalyptus nitens*.

Maleación: Se preparó una solución al 10% de anhídrido maleico con acetona. 50 g de lignina fueron mezclados con 2 L de la solución y calentados a 50 °C durante una hora. La solución se dejó en reposo durante 24 horas para luego ser concentrada en un rotavapor. Se filtró y lavó con tolueno para luego ser secada a 60 °C durante 16 horas. Se realizaron 3 replicas de este ensayo para reducir el error y confirmar los datos. El peso ganado por la lignina de *Eucalyptus globulus* fue de 20,5% y 18,7% para *Eucalyptus nitens*.

Las propiedades térmicas de estas ligninas fueron determinadas en el capítulo sobre modificación y caracterización de ligninas, esos resultados se resumen en la tabla IV.1.

Tabla IV.1 Propiedades térmicas de la lignina.

Lignina	Peak Degradación DTG (°C)	Temperatura de transición vítrea (°C)
<i>Globulus</i>	353	140
<i>Globulus</i> acetilada	366	143
<i>Globulus</i> maleatada	141	174
<i>Nitens</i>	351	131
<i>Nitens</i> acetilada	364	135
<i>Nitens</i> maleatada	170	142

Reciclaje de poliestireno

Se recolectó poliestireno expandido proveniente de empaques el cual fue lavado con agua caliente y limpiado de todo material y contaminación. El poliestireno fue prensado en caliente a 120°C y 4 bar de presión para retirar el aire de su estructura, luego fue molido en pequeños pellets con una dimensión promedio de

1 a 2 mm. Estos pellets fueron secados a 90°C durante 24 horas. Esta técnica fue utilizada con anterioridad por Poletto et al. (2010) y por Pérez et al. (2011).

Proceso de mezclado termomecánico

Los componentes fueron secados durante 24 horas a 90°C para eliminar la humedad en su estructura. Las mezclas fueron realizadas en un equipo Thermo modelo Haake Polydrive Rheomix 600. Las condiciones de procesamiento fueron: temperatura 180°C, con una velocidad rotacional de 60 rpm durante 12 minutos de mezclado. Por medio del sistema de adquisición de datos se grabó el torque de la mezcla.

A continuación el material fue prensado en un molde de 190 mm largo, 170 mm ancho y 2,5 mm espesor, el proceso fue en caliente a 180°C y 120 bar de presión, con un tiempo de pre-prensado de 15 minutos y 10 minutos de prensado, luego se lo dejó enfriar en la prensa durante 15 minutos y 120 bar presión, se retiraron las placas obtenidas y se procedió a cortar las probetas necesarias para la evaluación de las propiedades.

Diseño experimental

Tres variables con dos niveles en cada uno son analizadas por medio de un diseño factorial 2^3 (tabla IV.2). Son 8 experimentos con 3 repeticiones de cada uno, además se realizaron de forma paralela ensayos de control (tabla IV.3) con lignina no modificada en porcentajes y mezclas similares a las señaladas (4 experimentos, 3 repeticiones) y con poliestireno reciclado sin lignina.

Tabla IV.2 Diseño experimental de mezclas con lignina modificada.

Tipo lignina	Modificación Química	Porcentaje lignina	Nomenclatura
<i>Eucalyptus Globulus</i>	Anhídrido	5	rPSGA5
	Acético	15	rPSGA15
	Anhídrido	5	rPSGM5
	Maleico	15	rPSGM15
<i>Eucalyptus Nitens</i>	Anhídrido	5	rPSNA5
	Acético	15	rPSNA15
	Anhídrido	5	rPSNM5
	Maleico	15	rPSNM15

Tabla IV.3 Ensayos de control con lignina sin modificación.

Tipo lignina	Porcentaje lignina	Nomenclatura
<i>Eucalyptus Globulus</i>	5	rPSG5
	15	rPSG15
<i>Eucalyptus Nitens</i>	5	rPSN5
	15	rPSN15
Poliestireno Reciclado		rPS

Los resultados obtenidos fueron analizados mediante el software Design Expert aplicando un análisis de varianza ANOVA.

Análisis Experimental

Para establecer la influencia de cada una de las variables en las propiedades del poliestireno reciclado, para esto se realizaron los siguientes análisis.

Calorimetría diferencial de Barrido DSC

Para determinar la temperatura de transición vítrea T_g del compuesto se utilizó calorimetría diferencia de barrido. En un equipo Mettler Toledo modelo DSC 822e se colocaron 10 mg de compuesto en una capsula de aluminio, realizando el ensayo de acuerdo a la norma ASTM D-3418, con un circuito térmico de 40 a 200 °C a una velocidad de 10°C por minuto y bajo un flujo de 30 ml/min de nitrógeno.

Análisis dinámico mecánico DMA

Para la determinación del módulo de almacenaje y perdida se utilizó un equipo Perkin Elmer DMA 7e, el ensayo utilizado fue de viga en tres puntos para probetas de 25,4 mm de largo, 3 mm de ancho y 2,5 mm de espesor, con una distancia entre soportes de 15 mm. El circuito térmico aplicado fue desde temperatura ambiente hasta 110°C a una tasa de calentamiento de 5°C/min, bajo un flujo de 25 ml/min de nitrógeno. La fuerza estática aplicada fue de 1100 mN, fuerza dinámica de 1000 mN a una frecuencia de 1.00 Hz.

Análisis termogravimetrico TGA

Por medio de este ensayo se determino la estabilidad térmica de las mezclas, para lo cual se aplico la norma ASTM E-2550. Las muestras tenían un peso de 10 mg, y se utilizó un ciclo desde temperatura ambiente hasta los 600°C, a una tasa de calentamiento de 10 °C/min, con flujo de 30 ml/min de nitrógeno. Se utilizó un equipo modelo TGA Q50 de TA Instruments.

Microscopia electrónica de barrido SEM

Se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-6610LV, con el que se determino la morfología del compuesto, se trabajó con una magnificación de 5000X. Las probetas fueron obtenidas por medio de la ruptura con nitrógeno líquido, y luego mantenidas en un desecador para evitar que absorban humedad. Las probetas fueron cubiertas por una capa microscópica de oro.

Flexión

El ensayo de flexión fue realizado en un equipo de ensayo universal marca Instron modelo 4468, de acuerdo a la norma ASTM D-0790, a temperatura ambiente. 5 probetas de 12,7 mm ancho, 80 mm largo y 2,5 mm espesor fueron ensayadas a una velocidad de 1,28 mm/min, con una distancia entre soportes de 48 mm, se realizaron 3 repeticiones de cada ensayo. La información obtenida corresponde a el módulo de flexión, la deformación de la probeta y la fuerza aplicada.

Resultados

Mezclado

Se realizaron en total 36 ensayos, incluyendo las repeticiones y se obtuvo información del comportamiento del torque de la mezcla. En la figura IV.1 se grafican las curvas de torque (τ) del poliestireno reciclado y 4 mezclas representativas, a lo largo de los primeros 10 minutos de mezclado. En la tabla IV.4 se presentan los valores promedios y la desviación estándar del torque al equilibrio.

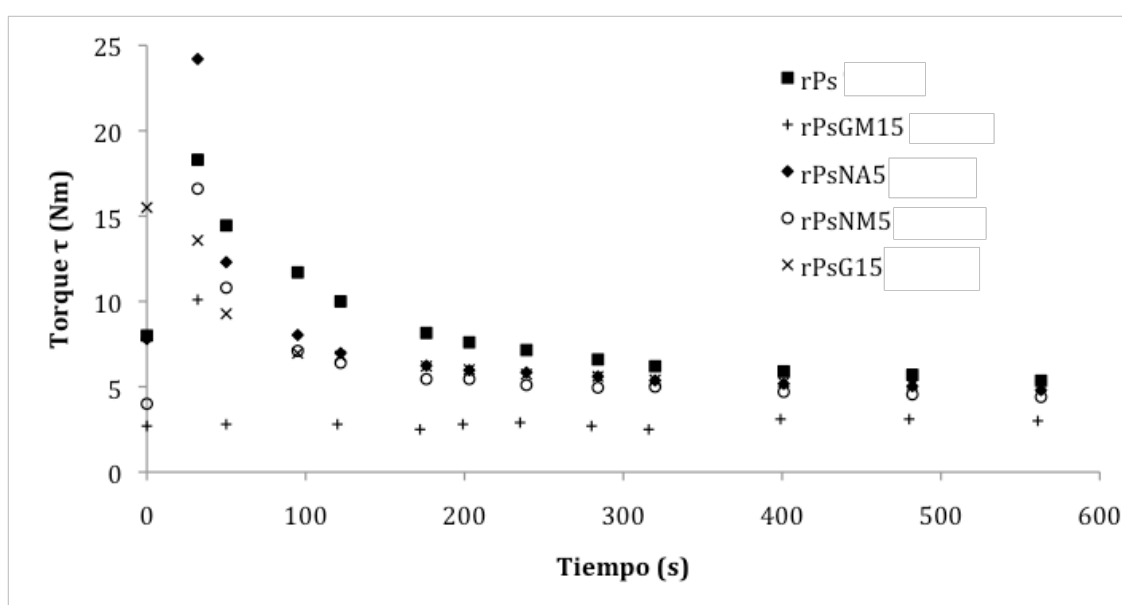


Figura IV.1 Desarrollo del torque durante el proceso de mezclado.

Las curvas presentan tres etapas claramente diferenciadas.

La primera etapa corresponde a la introducción del material en la cámara de mezclado, donde se presentó un fuerte aumento del torque debido a que el material es alimentado en estado sólido y frío. Esta etapa dura aproximadamente 60 segundos y posteriormente se inicia una reducción constante del torque a medida que el compuesto supera la temperatura de transición vítrea y pasa a un estado de ablandamiento y fundido.

Durante la segunda etapa el torque disminuye progresivamente a medida que el compuesto pasa en su totalidad de un estado de ablandamiento al estado fundido, esta etapa dura hasta los 300 segundos, momento en que el torque se estabiliza.

En la última etapa el torque se ha estabilizado llegando al equilibrio, se observa que el mayor torque lo tiene el poliestireno reciclado solo y con 5% de lignina no modificada, con valores entre 5,67 Nm hasta 6,04 Nm. Mientras que las mezclas que contienen lignina modificada presentaron valores de torque bajos, entre estas las mezclas con 15% de lignina maleatada presentan los valores menores con 3,12 Nm (rPSGM15) y 3,51 Nm (rPSNM15).

La disminución del torque confirma que la lignina modificada actúa como un plastificante al interior del compuesto tal como lo ha señalado Aradoaei et al. (2010).

Tabla IV.4 Torque al equilibrio de las mezclas.

Mezcla	Torque τ (Nm)	
	Media	Desv. Std. σ
rPS	5,67	0,35
rPSGA5	5,20	0,21
rPSGA15	5,07	0,20
rPSNA5	5,13	0,17
rPSNA15	4,85	0,21
rPSGM5	4,66	0,17
rPSGM15	3,12	0,07
rPSNM5	4,56	0,21
rPSNM15	3,51	0,10
rPSG5	5,83	0,24
rPSG15	5,19	0,13
rPSN5	6,04	0,15
rPSN15	5,14	0,11

Análisis térmico

Los resultados obtenidos de los ensayos térmicos están resumidos en la tabla IV.5.

Tabla IV.5 Resumen resultados de los ensayos térmicos: DSC, TGA, DMA.

Mezcla	DSC		TGA		DMA	
	Temperatura de transición vítrea (°C)	Desv. Std. σ	Inicio Degradación Térmica (°C)	Peak Degradación DTG (°C)	Módulo de almacenamiento (MPa)	Módulo de pérdida (MPa)
rPS	102,8	0,30	354	411	1629	66
rPSGA5	104,1	0,43	378	421	1696	82
rPSGA15	101,8	0,67	351	409	1413	57
rPSNA5	103,5	0,56	380	413	1411	49
rPSNA15	100,9	0,53	358	410	1759	74
rPSGM5	102,0	0,66	379	414	1379	63
rPSGM15	101,0	0,51	338	411	1068	58
rPSNM5	102,2	0,61	380	410	1393	64
rPSNM15	101,8	0,44	312	410	1449	83
rPSG5	103,5	0,38	374	409	1732	61
rPSG15	102,2	0,60	356	407	1646	68
rPSN5	102,7	0,63	378	410	1626	55
rPSN15	102,7	0,55	362	406	1818	72

Calorimetría Diferencial de Barrido

Se realizaron 5 ensayos de DSC por cada mezcla, en la tabla IV.5 se presentan los promedios de estos ensayos y su distribución estándar, esto debido a que en el poliestireno la T_g se presenta en un rango de temperaturas y no en un solo punto definido (Mark, 2004).

La evaluación de este ensayo se basó en que cuando dos o mas polímeros con temperaturas de transición vítrea T_g diferentes son mezclados, los cambios en la

T_g usualmente proveen información útil sobre la compatibilidad del nuevo compuesto. Si una sola T_g en el rango de $T_{grPS} < T_g < T_{gLig}$ es observada y su posición es correlacionada con el volumen de las fracciones de los polímeros, este resultado usualmente indica que los polímeros son compatibles en ese rango (Mark, 2004).

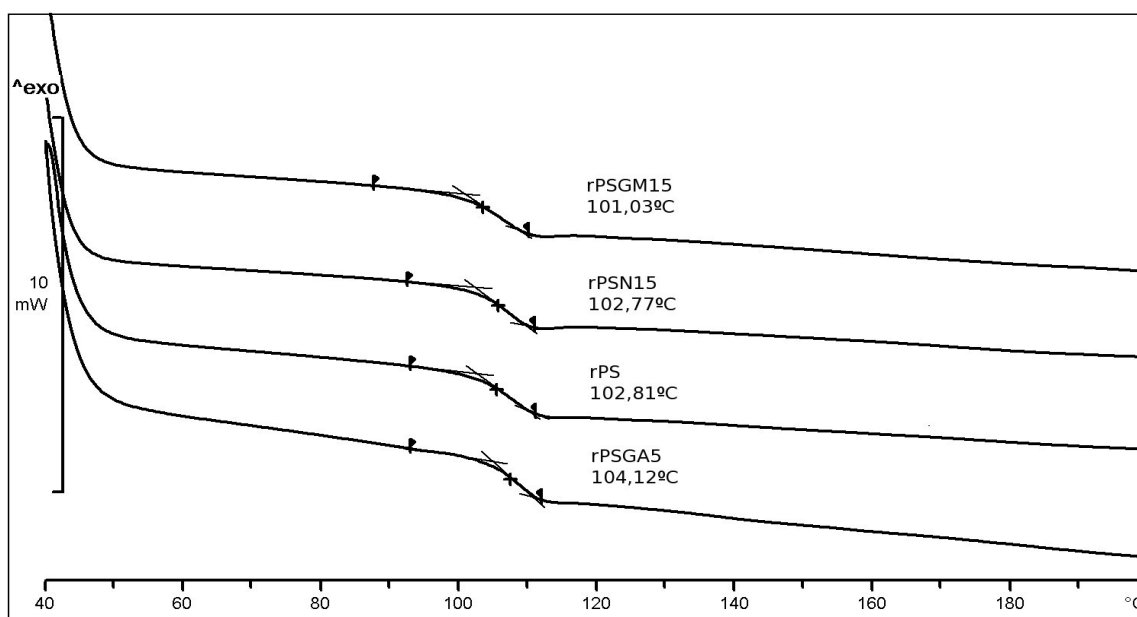


Figura IV.2 Termograma temperatura de transición vítrea mezclas rPSGM15, rPSN15, rPS, rPSGA5.

Debido a la cantidad de mezclas se ha escogido cuatro termogramas representativos que se grafican en la figura IV.2. Los termogramas presentaron un solo cambio endotérmico en su comportamiento, lo que corresponde a la temperatura de transición vítrea T_g . Con una T_g base de 102,8 °C del poliestireno reciclado se puede observar como la incorporación de lignina modificó este valor en los diferentes compuestos (Tabla IV.5).

Se observaron 3 diferentes comportamientos, el primero cuando la T_g del compuesto aumenta, esto se presenta en rPSGA5, rPSNA5 y rPSG5. El aumento de la T_g es un resultado esperado debido a que la T_g de la lignina es mayor, elevando la del compuesto, lo que puede ser interpretado como una señal de

miscibilidad. En este caso las mezclas con lignina acetilada en un 5% de *Eucalyptus globulus* (104,1°C) y *nitens* (103,5°C) obtuvieron los valores mas altos.

El segundo comportamiento fue observado cuando la T_g tuvo una reducción importante, esto fue notorio con las mezclas que contenían 15% de lignina modificada. Este comportamiento se debió a que no existió una adecuada interacción al interior del compuesto. La T_g de estas mezclas se encontraba entre 101,8°C y 100,9°C.

El tercer comportamiento fue observado en el resto de mezclas, que presentaron una reducción minima en su T_g . Al igual que en el caso anterior esta reducción se originó en que no se presento una interacción importante entre la lignina y el poliestireno.

En ambos casos la reducción de la T_g puede relacionarse con las propiedades plastificantes de la lignina, esto es notorio si lo relacionamos con la reducción del torque que presentan las mezclas con 15% de lignina modificada.

Análisis Termogravimétrico

En la tabla IV.5 se presenta la temperatura de inicio de la degradación y el peak de degradación. El punto de inicio de la degradación se determinó al 5% de perdida de masa y el punto maximo se determinó por medio de la derivada de la curva de degradación DTG (Li et al., 2003). En la figura IV.3 se grafican los resultados de 3 mezclas representativas comparadas con el poliestireno reciclado.

Los resultados muestran una importante disminución en la temperatura de inicio de la degradación térmica en las mezclas rPSNM15, rPSGM15, esta disminución se encuentra entre los 312°C y 338°C, lo que señala que existe poca compatibilidad al interior del compuesto, y esto disminuye la estabilidad térmica del poliestireno reciclado.

En el resto de mezclas se observó un aumento de la temperatura de inicio de degradación. En el caso de las mezclas con 15% de lignina sin modificación y acetilada este aumento no supera el 3,5%. Mientras que las mezclas con 5% de

lignina con y sin modificación el aumento llega hasta los 380°C en la mezcla rPSNA5 esto fue aproximadamente el 9%, lo que señala un incremento de la compatibilidad al interior del compuesto. Un aumento de la resistencia a la degradación térmica es esperado, debido a las propiedades antioxidantes de la lignina de acuerdo a los señalado por Li et al. (2003) y Canetti et al. (2004).

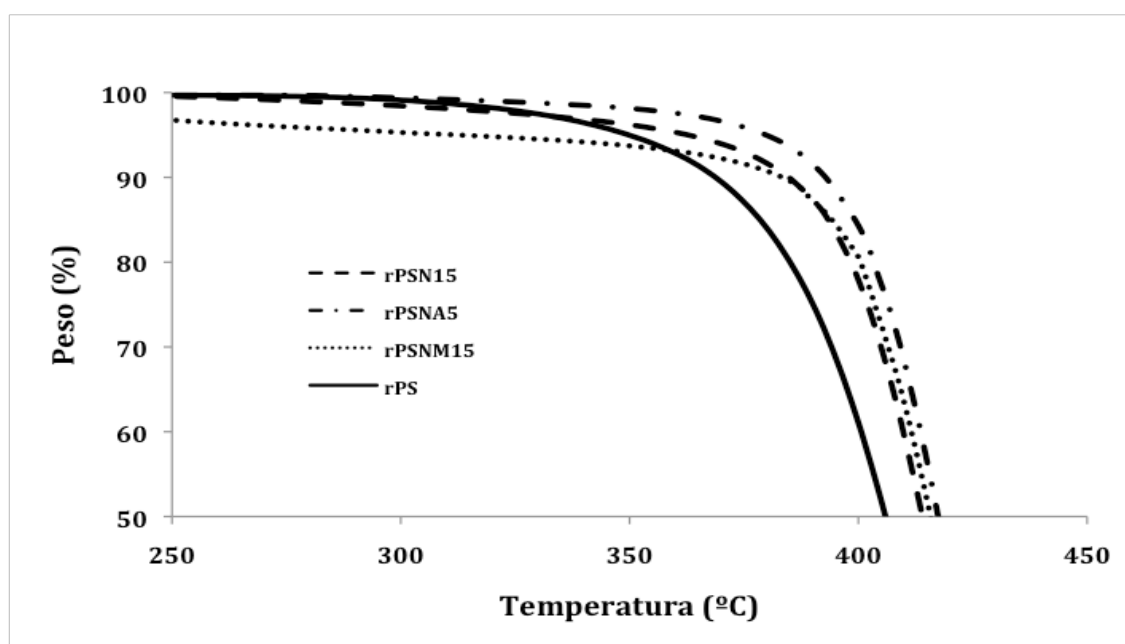


Figura IV.3 Perfil de descomposición térmica.

Debido a que el porcentaje de poliestireno reciclado es alto los cambios que se presentan en la derivada de la curva termogravimétrica DTG y que representa el peak de degradación (Tabla IV.5) son de magnitud menor pero no por eso menos importantes para señalar las propiedades térmicas de la mezcla, resalta entre los valores la elevación que tiene la mezcla rPSGA5 donde el peak se encuentra en los 421°C.

Análisis Dinámico Mecánico

El comportamiento dinámico mecánico de un compuesto esta ligado a la estructura y movimientos de este a nivel molecular, por lo que pueden ser correlacionados con el nivel de compatibilidad de sus componentes (Feldman y Banu, 2003). En las figuras IV.4 y IV.5 se observa el comportamiento de los

módulos de almacenamiento y pérdida de 3 mezclas representativas comparadas con el poliestireno reciclado.

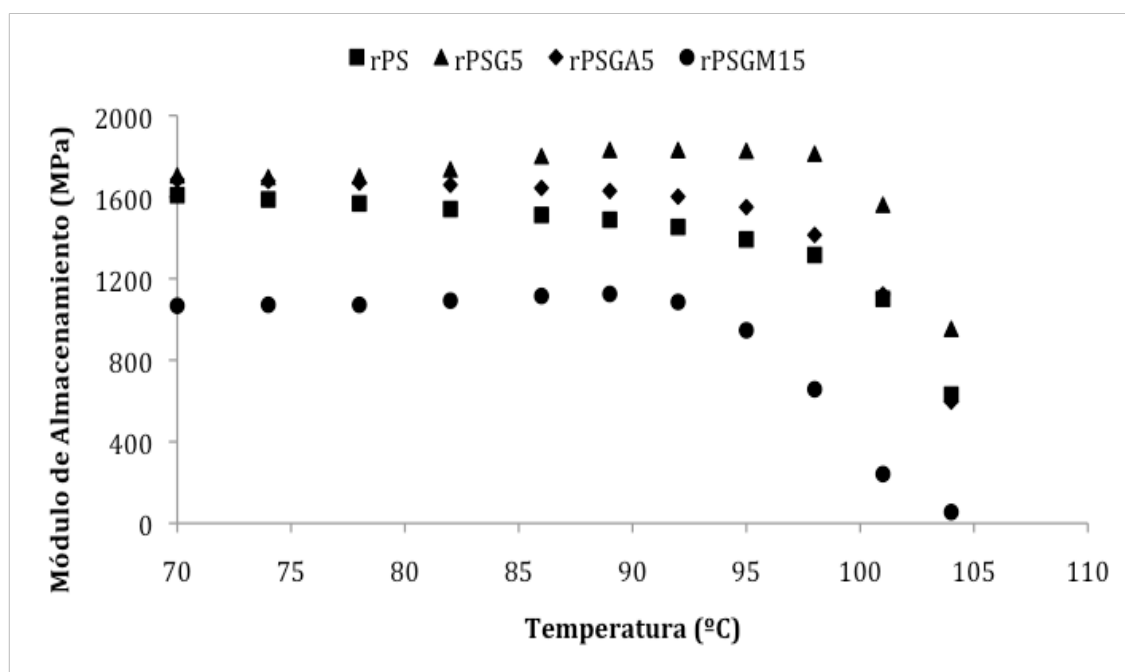


Figura IV.4 Análisis dinámico mecánico, módulos de almacenamiento.

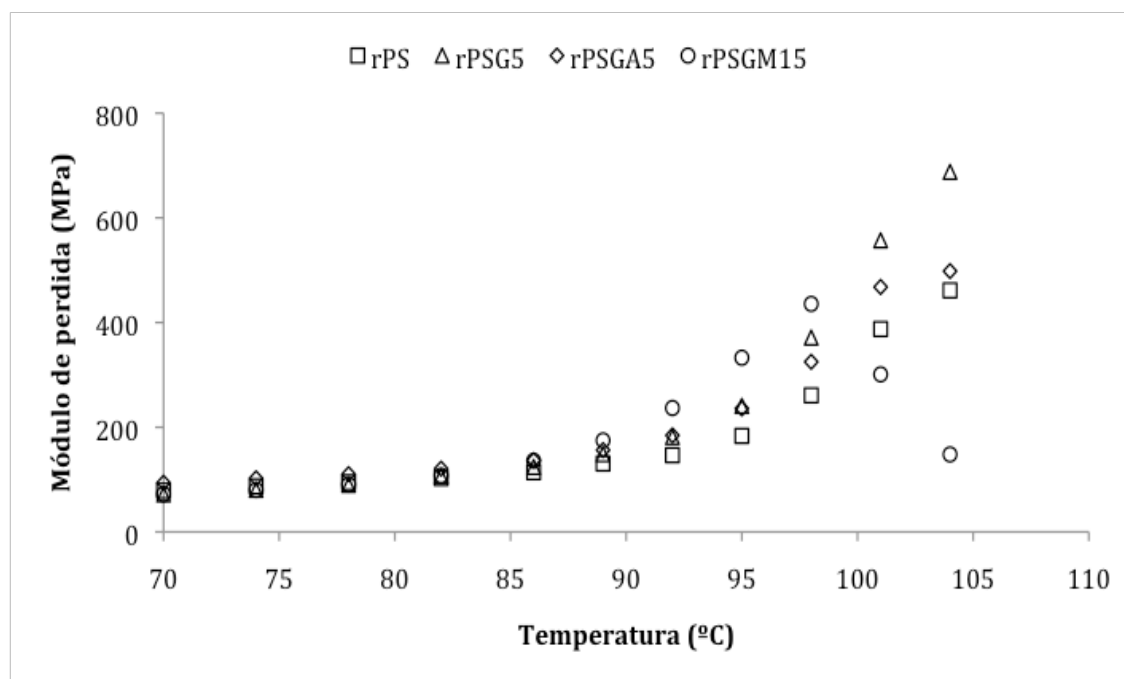


Figura IV.5 Análisis dinámico mecánico, módulos de pérdida.

La curva de rPSGA5 es ejemplo del comportamiento de las curvas de rPSN15, rPSNA15, rPSG15, rPSN5 y rPSNA5. En este grupo se encuentran valores elevados, con módulos de almacenaje que llegan hasta los 1816 MPa (PN15), la curva es continua, presentando una reducción constante al momento de alcanzar la T_g , lo que representa una adecuada interacción de sus componentes.

La curva rPSG5 es ejemplo del comportamiento de las mezclas rRSGM5, rPSGA15, rPSNM15, rPSNM5, como se observa el módulo de almacenamiento presenta un cambio al acercarse a la T_g , este “hombro” generado por una elevación, indica que no existe una adecuada compatibilidad en sus componentes.

Por último la curva rPSGM15 presenta el peor comportamiento reduciendo su módulo hasta 1068 MPa, junto a esto en la figura IV.5 se puede observar como el módulo de pérdida disminuye de forma fuerte antes de llegar a los 100°C, lo cual señala que en este compuesto sus componentes no fueron compatibles.

Morfología

La morfología de 4 de las mezclas y del poliestireno reciclado se observa en la figura IV.6.

En el fotograma IV.6a se presenta la morfología de la matriz de poliestireno reciclado, se observa una fase continua y no se observan elementos diferenciadores.

En los fotogramas IV.6b (rPSG5), IV.6c (rPSGA15) y IV.6d (rPSNM5) se observan las primeras partículas de lignina, estas son estructuras circulares de textura homogénea, con límites continuos diferenciándolas de la matriz, y su tamaño es inferior a los 5 μm . En estos casos el porcentaje de lignina en la mezcla (5%, 15%) no ha influido en el tamaño de las partículas.

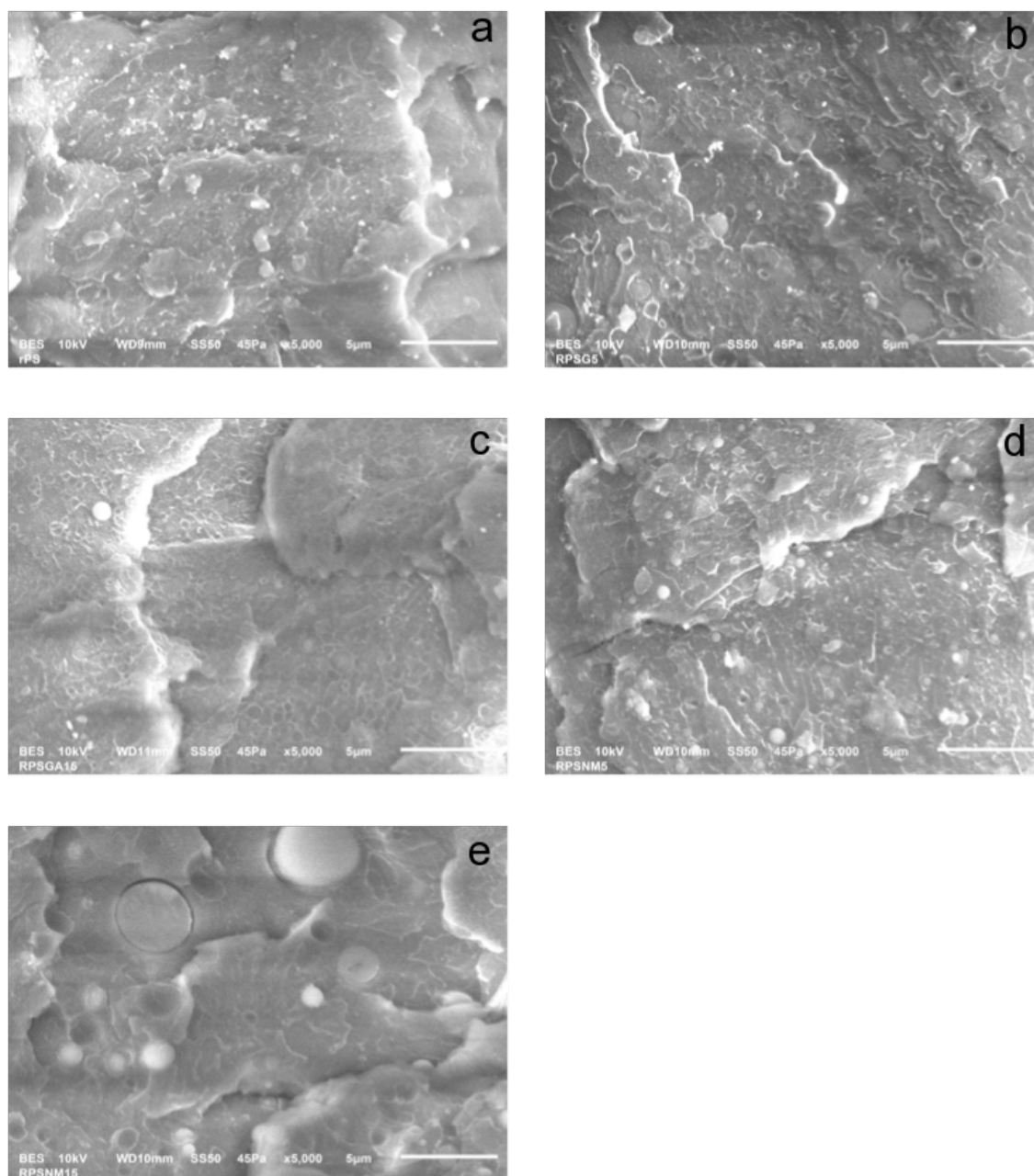


Figura IV.6 Microfotografías morfología de mezclas preliminares: a) rPS, b) rPSG5, c) rPSGA15, d) rPSNM5, e) rPSNM15.

En la figura IV.6e (rPSNM15) se observa que las partículas de lignina tienden a agruparse y son claramente visibles, llegando hasta las 5 µm de diámetro. Li y Sarkanen (2002) señalan que la formación de partículas de gran tamaño ocurre con y sin modificación de los grupos hidroxil de la lignina, por lo que se deduce

que el proceso asociativo no esta gobernado por la presencia de enlaces hidrogeno.

Flexión

En la tabla IV.6 se encuentran los resultados obtenidos del ensayo de flexión para las mezclas y en la figura IV.7 se grafican los resultados promedio del módulo de Young en flexión de las mezclas.

Se observa un aumento general del módulo de Young en flexión debido a la incorporación de lignina, esto es un resultado esperado de acuerdo a lo señalado por Li et al. (2003) y Liu et al. (2005). Los resultados presentan en algunos casos una alta dispersión pero en general el valor del módulo de Young aumenta a medida que aumenta el porcentaje de lignina en el compuesto, este aumento va desde el 12% en mezclas con 5% de lignina (3112 MPa, rPSGM5) hasta el 33% en las mezclas con 15% de lignina (3685 MPa, rPSN15).

Tabla IV.6 Propiedades mecánicas en flexión.

Mezcla	Carga Max kN	Extensión Max mm	Módulo Young MPa
rPS	0,042	1,54	2740
rPSGA5	0,051	1,14	3366
rPSGA15	0,035	0,98	3620
rPSNA5	0,049	1,25	3454
rPSNA15	0,032	0,91	3359
rPSGM5	0,046	1,32	3112
rPSGM15	0,046	1,41	3406
rPSNM5	0,057	1,32	3385
rPSNM15	0,046	1,11	3679
rPSG5	0,047	1,26	3553
rPSG15	0,041	1,23	3259
rPSN5	0,044	1,26	3366
rPSN15	0,041	1,26	3685

La carga máxima y deformación máxima de las probetas se ve modificada por la presencia de lignina. Las mezclas con 15% lignina acetilada presentan valores menores con rPSGA15 (0,035 kN, 0,98 mm) y rPSNA15 (0,032 kN, 0,91 mm).

Esta reducción se puede explicar por la pérdida de continuidad en la matriz del poliestireno reciclado debido a la presencia de las partículas de lignina. Las mezclas con 5% de lignina con y sin modificación poseen una mayor resistencia a la carga, llegando a resistir 0,057 kN (rPSNM5).

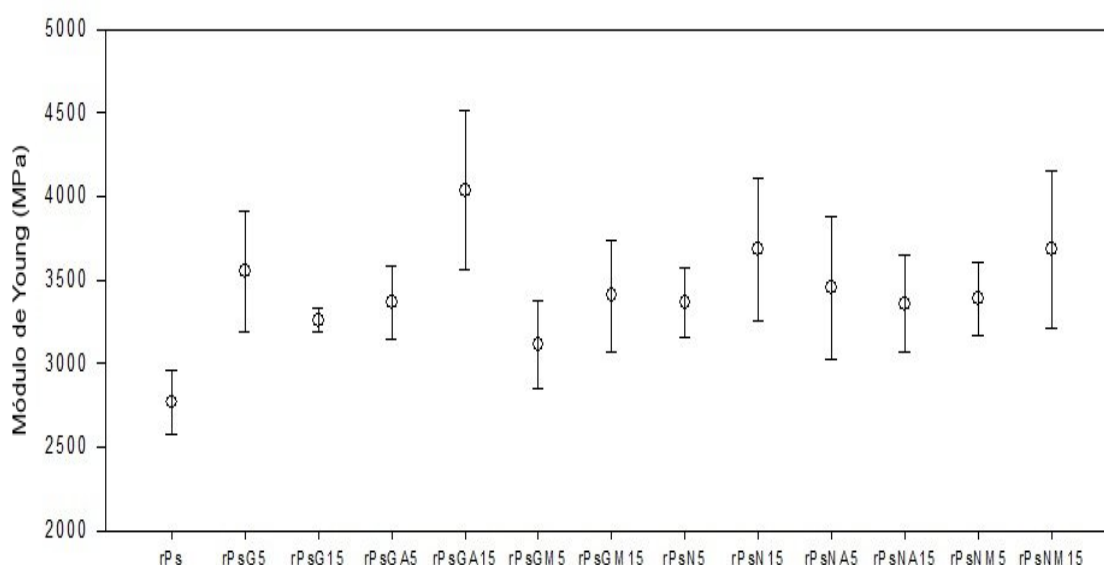


Figura IV.7 Ensayo de flexión, módulo de Young.

Análisis Estadístico

En las tablas IV.7, IV.8 y IV.9 se presenta el análisis ANOVA de tres de los resultados obtenidos mediante los ensayos realizados. Este análisis fue utilizado para determinar el nivel de influencia significativa que poseen estos factores sobre las propiedades del compuesto. En el caso de la degradación térmica (tabla IV.7) el ANOVA señala que la modificación química ($p=0,0017$) en primer lugar y el porcentaje de lignina ($p=0,0027$) son los factores que poseen mayor influencia en los cambios que se presentan en el compuesto. Los mejores resultados se obtuvieron en compuestos con una mezcla de lignina de *Eucalyptus globulus* o

nitens acetiladas y con un porcentaje del 5%. Esta influencia se tradujo en un aumento de la temperatura de degradación térmica.

Tabla IV.7 ANOVA. Análisis termogravimétrico de las mezclas.

Respuesta	1	TGA Degradación Térmica				
ANOVA para modelo factorial seleccionado						
Análisis de varianza [Clásica suma de cuadrados - Type II]						
Fuente	Suma de Cuadrados	df	Media cuadrada	Valor F	p-value Prob > F	
Modelo	13760.50	4	3440.13	14.26	0.0018	significante
A-Lignina	48.00	1	48.00	0.20	0.6690	
B-Mod Quim	8751.17	2	4375.58	18.14	0.0017	
C-Porcentaje	4961.33	1	4961.33	20.57	0.0027	
Residual	1688.17	7	241.17			
Cor Total	15448.67	11				

Tabla IV.8 ANOVA Análisis dinámico mecánico de las mezclas.

Respuesta	2	DMA Módulo almacenaje				
ANOVA para modelo factorial seleccionado						
Análisis de varianza [Clásica suma de cuadrados - Type II]						
Fuente	Suma de Cuadrados	df	Media cuadrada	Valor F	p-value Prob > F	
Modelo	5,06E+08	4	1,27E+08	4.29	0.0455	significante
A-Lignina	1656.75	1	1656.75	0.056	0.8194	
B-Mod Quim	4,87E+08	2	2,43E+08	8.25	0.0144	
C-Porcentaje	18018.75	1	18018.75	0.61	0.4599	
Residual	2,06E+08	7	29470.32			
Cor Total	7,13E+08	11				

De los resultados obtenidos mediante DMA, la tabla IV.8 presenta el ANOVA del módulo de almacenamiento, en este caso es la modificación química ($p=0,0144$) el factor que posee influencia significativa sobre las propiedades del compuesto. En

este caso la acetilación de la lignina permite elevar el módulo de almacenamiento el compuesto.

Por ultimo la tabla IV.9 presenta el ANOVA de la carga máxima soportada por las diferentes mezclas. En este caso el porcentaje de lignina ($p=0.0112$) es el factor que posee influencia significativa sobre las propiedades del compuesto. Como se señaló en los resultados del ensayo de flexión la incorporación de 5% de lignina eleva la carga máxima que resisten las mezclas.

Tabla IV.9 ANOVA. Ensayo de flexión de las mezclas.

Respuesta	3	Flexión Carga máxima				
ANOVA para modelo factorial seleccionado						
Análisis de varianza [Clásica suma de cuadrados - Type II]						
	Suma de		Media	Valor	p-value	
Fuente	Cuadrados	df	cuadrada	F	Prob > F	
Modelo	3,68E-01	4	9,19E-02	4.25	0.0467	significante
A-Lignina	7,50E-04	1	7,50E-04	0.035	0.8576	
B-Mod Quim	1,15E-01	2	5,73E-02	2.65	0.1390	
C-Porcentaje	2,52E-01	1	2,52E-01	11.65	0.0112	
Residual	1,51E-01	7	2,16E-02			
Cor Total	5,19E-01	11				

No fue posible calcular el ANOVA para el ensayo de calorimetría diferencial de barrido debido a la poca variabilidad de los resultados, siendo el resultado de este ensayo una guía para evaluar la compatibilidad de la mezcla. En todos los casos el tipo de lignina ya sea de *Eucalyptus globulus* o de *Eucalyptus nitens* no fue un factor significativo en estos cambios dentro de la matriz del poliestireno reciclado.

Conclusiones

El presente trabajo estudió la compatibilidad y evaluó la influencia de lignina modificada en una matriz de poliestireno reciclado. De los resultados se concluyó que:

Las variables que poseen mayor influencia en el comportamiento del compuesto fueron el porcentaje y el tipo de modificación química de la lignina. Esto fue claro al observar que al utilizar 15% de lignina modificada la temperatura de transición vítrea disminuye al rango entre 100,9 °C (rPSNA15) y 101,8 °C (rPSNM15) mientras que al utilizar 5% de lignina acetilada elevó se la T_g entre los 103,5 °C (rPSNA5) y 104,1 °C (rPSGA5). La temperatura de inicio de la degradación térmica se elevó al utilizar 5% de lignina modificada desde 349 °C (rPS) hasta los 380 °C (rPSNA5), contrario al uso de 15% de lignina maleatada que la redujo hasta 312 °C (rPSNM15).

En el procesamiento se observó como las mezclas que contenían lignina maleatada redujeron su torque de 5,67 Nm (rPS) hasta los 3,12 Nm (rPSGM15). En el ensayo de flexión se observó que el uso de 15% de lignina sin modificación y acetilada redujo la carga máxima soportada desde 0,042 kN (rPS) hasta 0,032 kN (rPSNA15).

En cuanto a lo referente a la compatibilidad de la mezcla se puede señalar que la maleación no ha tenido el resultado esperado. Las mezclas que contienen 15% de lignina maleatada reducen la temperatura de degradación térmica (312 °C rPSNM15), junto a esto se observó la reducción del módulo de almacenamiento (1068 MPa rPSGM15) y reducción de la T_g (101,03 °C rPSGM15), esto sumado a que por SEM se observó que las partículas tienden a agruparse con partículas mayores a las de mezclas acetiladas (5 μ m rPSNM15).

Mientras que el uso de 5% de lignina acetilada mejoró las propiedades térmicas elevando la temperatura de inicio de degradación (380 °C rPSNA5), la T_g (104,12 °C rPSGA5) y el módulo de almacenamiento (1696 MPa rPSGA5). También

mejoró la carga máxima soportada (0,051 kN rPSGA5) y disminuye el torque de procesamiento (5,13 Nm rPSNA5).

En base a la información obtenida se concluye que el mejor comportamiento se obtiene en los compuestos de poliestireno reciclado donde se utilizó 5% de lignina de *globulus* o *nitens* acetiladas.

Agradecimientos

Expresamos nuestro agradecimiento a las siguientes instituciones que apoyaron la realización de este trabajo: Centro de Investigación de polímeros Avanzados CIPA, proyecto continuidad COD. R08C1002-GORE. Département de génie chimique. Université Laval. Centro de Biomateriales y Nanotecnología, Universidad del Bío Bío.

Bibliografía

Arodoaei, S., Darie, r., Constantinescu, G., Olariu, M., Ciobanu, R. 2010. Modified lignin effectiveness as compatibilizer for PET/LDPE blends containing secondary materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*. (356): 768–771.

Banu, D., El-Aghoury, A., Feldman, D. 2006. Contributions to Characterization of Poly(vinyl chloride)– Lignin Blends. *Journal of Applied Polymer Science*. (101): 2732–2748.

Canetti, M., De Chirico, A., Audisio, G. 2003. Morphology, Crystallization and Melting Properties of Isotactic Polypropylene Blended with Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*. (91): 1435–1442

Chakar, F., Ragauskas, A. 2004. Review of current and future softwood Kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products*. (20): 131-141.

Escobar, D., Mendizabal, E., Gonzalez-Nuñez, R. 2008. Compatibilización of poly(vinyl chloride) and Polystyrene blends with Poly(styrene-co-n-methylolacrylamide). *Journal of Applied Polymer Science*. (110): 297-303.

Feldman, D., Banu, D. 2003. Interactions in poly(vinyl chloride)–lignin blends. *J. Adhesion Sci. Technol*. (17): 2065–2083.

Glasser, W.G. 1990. “Lignina,” In: *Pulpa y Papel. Química y Tecnología*, Vol. 1, Casey J.P. (2 ed), Limusa S.A. México D.F, 71-150.

Gonzáles, C., Espósito, A. 1999. Micromechanics of lignin/polypropylene composites suitable for industrial applications. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*. (272): 65-70.

Gosselink, R., Snijder, M., Kranenbarg, A., Keijzers, E., De Jong, E., Stigsson, L. 2004. Characterization and application of NovaFiber lignin. *Industrial Crops and Products*. (20): 191–203.

- Kadla, J., Kubo, S. 2004. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites, Part A*. (35): 395–400.
- Kubo, S., Kadla, J. 2006. Effect of poly(ethylene oxide) molecular mass on miscibility and hydrogen bonding with lignin. *Holzforschung*. (60): 245–252
- Li, J., He, Y., Inoue, Y. 2003. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International*. (52): 949–955.
- Liu, C., Xiao, C., Liang, H. 2005. Properties and Structure of PVP–Lignin “Blend Films”. *Journal of Applied Polymer Science*. (95): 1405–1411.
- Maldhure, A.V., Chaudhari A. R. 2011. Thermal and structural studies of polypropylene blended with esterified industrial waste lignin. *Journal of Therm Anal Calorim*. (103): 625–632.
- Mark, Herman. 2004. Glass Transition en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley-Interscience, 3rd Edition, 2 Vol. 658-677
- Parres, F., Balart, R., López, J., García, D. 2008. Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. *Journal Material Science*. (43): 3203-3209.
- Pérez-Guerrero, A., Lisperguer, J., Orellana, F. 2011. Influence of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of recycled polystyrene. *J. Chil. Chem. Soc.* (56): 907-910.
- Poletto, M., Dettenborn, J., Zeni, M., Zattera, A. 2010. Characterization of composites based on expanded polystyrene wastes and wood flour. *Waste Management*. (31): 779–784
- Sailaja, R.R.N., Deepthi, M.V. 2010. Mechanical and thermal properties of compatibilized composites of polyethylene and esterified lignin. *Materials and Design*. (31): 4369–4379.

Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*. (27): 202-207.

Takayoshi, H. (2006). Look back over the studies of lignin biochemistry. *Journal of Wood Science*. (52): 2-8.

Tudorachi, N., Rusu, M., Cascaval, C., Constantin, L., Rugina, V. 2000. Biodegradable polymeric materials I. Polyethylene-natural polymer blends. *Cellulose Chemistry and Technology*. (1): 101-111.

Vilaplana, F., Ribes-Greus, A., Karlsson, S. 2006. Degradation of recycled high-impact polystyrene. Simulation by reprocessing and thermo-oxidation. *Polymer degradation and Stability*. (91): 2163 - 2170.

**V. INFLUENCIA DE LA LIGNINA EN LAS
PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DEL
POLIESTIRENO RECICLADO: DEPENDENCIA DE
LA TEMPERATURA Y SU APLICACIÓN AL
PROCESO DE EXTRUSIÓN**

* Trabajo presentado en el 4th CI²MA Focus Seminar: Polymers and Numerical Methods for Chemical Engineering. 30 Mayo, 2013. U. De Concepción.

Influencia de la lignina en las propiedades viscoelásticas del poliestireno reciclado: Dependencia de la temperatura y su aplicación al proceso de extrusión

Resumen

En este capítulo se analizan las propiedades viscoelásticas de un compuesto conformado por poliestireno reciclado con lignina acetilada al 5%. La lignina es utilizada como un aditivo para modificar las propiedades del poliestireno, con lo que se busca mejorar su procesabilidad. Los resultados se compararon con el poliestireno reciclado sin lignina (rPS).

Las muestras fueron procesadas mediante mezclado termomecánico, luego por medio de una prensa caliente fueron compactadas en discos circulares. Se ensayaron en un reómetro con geometría de platos paralelos, se determinó la viscosidad compleja (η^*) y los módulos dinámicos de almacenamiento (G') y de pérdida (G''). Luego el proceso se escaló a una extrusora de doble husillo en el laboratorio.

Los resultados muestran que la lignina influye reduciendo la viscosidad compleja de la mezcla en comparación al poliestireno rPS. Este comportamiento se observó también en la reducción del esfuerzo de cizalla de la mezcla polimérica, lo que se traduce en la disminución de la energía necesaria para realizar la mezcla y facilita el proceso de extrusión.

Palabras clave: Viscoelasticidad, Lignina, Poliestireno.

Abstract

In this paper the viscoelastic properties of a recycled compound consisting of recycled polystyrene and 5% acetylated lignin were analyzed. Lignin is used as an additive for modifying the properties of polystyrene, with what is looking to improve its processability. The results were compared with polystyrene recycling rPS lignin free.

The samples were processed by thermomechanical mixing, and then through a hot press to be compacted into circular discs. The complex viscosity (η^*) and the G' and G'' dynamic modulus were determined by a cone and plate rheometer. Then the process was scaled to a twin-screw extruder in the lab.

The results show that the lignin decreases the complex viscosity of the mixture compared to polystyrene rPS. This behavior was also observed in the decreasing in shear stress of the polymer mixture, which results in reducing the energy required for mixing and facilitates the extrusion process.

Keywords: Viscoelasticity, Lignin, Polystyrene.

Introducción

Durante los últimos años se ha desarrollado la tendencia de utilizar compuestos orgánicos como aditivos o rellenos en mezclas con poliolefinas. Entre estos compuestos la lignina ha empezado a ser utilizada como un aditivo con el objetivo de mejorar las propiedades de la mezcla polimérica, aunque los resultados obtenidos son variados (Stewart, 2008).

La lignina es un polímero formado por unidades de fenilpropano que forman macromoléculas amorfas y tridimensionales (Takayoshi, 2006). La lignina es obtenida como un subproducto del proceso de pulpaje de celulosa, un alto porcentaje es utilizado como combustible, mientras que una porción muy pequeña es aislada del licor negro y purificada para obtener ligninas técnicas utilizadas como un producto químico específico (Glaser, 1990).

La modificación química es una opción adecuada para mejorar las propiedades de la lignina debido a que mejora su compatibilidad con los polímeros e introduce nuevos grupos funcionales o altera los existentes generando nuevos sitios reactivos (Stewart, 2008; Ysambertt et al., 2009; Thielemans y Wool, 2005). La esterificación por medio de anhídrido acético reduce el contenido de grupos hidroxilo al interior de la estructura de la lignina, permitiendo un mejor comportamiento al ser mezclada con poliestireno (Sun et al., 2002).

El poliestireno es poco compatible con otros polímeros y compuestos, por lo que la formación de mezclas poliméricas con una adecuada miscibilidad no es fácil (Shabbir et al., 2008; Koyama et al., 2009). Este es el caso del poliestireno expandido, el cual es desechado luego de su uso, y que puede constituir una materia prima luego de ser reciclado. Pero su reciclaje plantea algunos inconvenientes tales como pérdida de propiedades debido a la degradación de su estructura, presencia de impurezas e incremento en el costo del producto final (Perres et al., 2008). El uso de un aditivo puede reducir el impacto del proceso de reciclaje mejorando algunas de sus propiedades, por ejemplo la mezcla con

nanosilica eleva su resistencia térmica (Pérez et al., 2011), mientras que la mezcla con lignina eleva el módulo de Young (Liu et al., 2005).

Existe poca literatura sobre el estudio de la reología y extrusión de los compuestos polímero-lignina. Zhou et al. (2007) caracterizaron el comportamiento de un compuesto de poliestireno cristal con lignosulfato en diferentes porcentajes, usando además dos aditivos, un plastificante y un compatibilizante. Sus resultados señalan que el torque máximo disminuye hasta en un 64% a medida que aumenta el contenido de lignosulfato entre 10 y 50%. Aradoaei et al. (2010) utilizaron lignina como compatibilizante de mezclas PET/LDPE, en 5 y 7% de la mezcla, observando que la lignina redujo la viscosidad de la mezcla, lo que atribuyeron a las propiedades plastificantes de esta.

Las propiedades de los polímeros son influenciadas por su estructura, la cual es controlada por el tipo y las condiciones de procesamiento (Mark, 2004). Comprender las propiedades viscoelásticas del compuesto es importante para tener un conocimiento fundamental de la procesabilidad de este material (Cassagnau, 2008), al mismo tiempo las propiedades viscoelásticas del polímero en estado fundido son útiles para determinar las relaciones entre estructura y propiedades (Cassagnau, 2008; Sammons et al., 2008).

La viscoelasticidad es una propiedad que presentan los polímeros como respuesta a la aplicación de una fuerza externa actuando de una forma intermedia entre el comportamiento de un sólido elástico y un líquido viscoso (Shaw y Macknight, 2005).

En capítulos previos se determinó las propiedades de la lignina acetilada y del poliestireno expandido reciclado, para luego determinar una adecuada combinación de estos por medio de la caracterización de las propiedades térmicas y mecánicas de mezclas de estos. Los resultados indicaron un buen comportamiento con una mezcla de rPS con lignina acetilada al 5%, esta lignina esta compuesta en partes iguales por lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.

El objetivo de este estudio fue determinar el comportamiento reológico de la mezcla poliestireno expandido reciclado con lignina acetilada y aplicar esto a un proceso de extrusión.

Para esto se realizó primero la mezcla del compuesto en una cámara mezcladora. La mezcla obtenida se prensó para obtener probetas y caracterizar sus propiedades reológicas para luego con estos resultados realizar la extrusión del compuesto de forma experimental.

Metodología experimental

Materiales

La lignina (L) utilizada en este estudio se obtuvo del pulpaje Kraft de una mezcla de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. El licor negro fue precipitado con ácido sulfúrico 2 molar, luego se filtró y el sedimento fue lavado con agua destilada y ácido clorhídrico 2 normal alternadamente. La lignina fue modificada con una solución de anhídrido acético, sin catalizador, a 120°C durante 4 horas. El sólido fue lavado con etanol y acetona para retirar el exceso de anhídrido acético y ácido acético, y posteriormente secado a 60°C durante 16 horas.

Las propiedades de la lignina fueron determinadas en el capítulo 2, por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA). Se encuentran detalladas en la tabla V.1.

Tabla V.1 Propiedades térmicas de la lignina acetilada.

Lignina acetilada	Temp. Transición vítrea	Temp. Descomposición
<i>Eucalyptus Globulus</i>	143°C	366°C
<i>Eucalyptus Nitens</i>	135°C	364°C

La matriz polimérica está constituida por poliestireno expandido reciclado (rPS), proveniente de empaques, el cual fue lavado con agua caliente y limpiado de contaminación. El rPS fue prensado en caliente a 120°C y 4 bar de presión para retirar el aire de su estructura, luego fue molido en pellets con una dimensión promedio de 1 a 2 mm. Estos pellets fueron secados a 80°C durante 24 horas. Las propiedades del poliestireno se indican en la tabla V.2.

Tabla V.2 Propiedades del poliestireno expandido reciclado.

Temp. Transición vítrea	Temp. Descomposición	Índice de Fluidez
103 °C	303 °C	12,5 g/10 min

La mezcla de poliestireno expandido reciclado con lignina acetilada al 5% en peso de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* fue caracterizada en sus propiedades reológicas. Se utilizó poliestireno reciclado sin aditivos como base de comparación.

Mezclado

Las mezclas fueron realizadas en un equipo Thermo Haake Rheomix 600. Las condiciones de procesamiento fueron: temperatura 180°C, con una velocidad rotacional de 60 rpm durante 12 minutos de mezclado. Luego por medio de una prensa hidráulica (Corver Laboratory Press Model C) a 170°C se prensó durante 10 minutos y se formaron probetas circulares de 2,5 cm de diámetro y de 2 mm de espesor.

Reología

Dos ensayos fueron realizados a cada mezcla para determinar el comportamiento viscoelástico: barrido de deformación y barrido de frecuencia. Para esto se ocupó un equipo reómetro ARES (Rheometric Scientifics) con una geometría de platos paralelos (25 mm de diámetro). Cuatro temperaturas fueron utilizadas: 160, 180, 200 y 220°C, para el compuesto rPSL y para el control rPS. Los ensayos se realizaron en atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron los módulos dinámicos G' y G'' junto con los valores de viscosidad compleja (η^*).

Extrusión

El ensayo de extrusión fue realizado en un equipo Haake Rheomex TW-100 de doble tornillo con una relación L/D de 27 (19 mm de diámetro). Se prepararon 3 kilos y medio de compuesto, el flujo fue de 1 kg/h. El perfil de temperatura fue entre 175°C a la entrada (alimentación) hasta 190°C a la salida (dado de 3 mm de diámetro). A continuación el filamento extruido ingresa a una tina (temperatura ambiental) con agua para enfriamiento, donde reduce su temperatura y continua a un equipo peletizador donde el filamento del compuesto fue cortado en pequeños pellets de entre 1 y 2 mm de largo.

Resultados

Reología

Ocho ensayos se realizaron para caracterizar el comportamiento reológico del compuesto rPSL y del control rPS.

El primer ensayo fue un barrido de deformación (figura V.1). El ensayo se realizó con una frecuencia de 1 rad/s en cuatro temperaturas diferentes. Este ensayo permite determinar la zona de viscoelasticidad lineal, donde se presentan propiedades tanto viscosas como elásticas independientes del nivel de deformación. Con estos resultados una deformación del 1% fue elegida para realizar los siguientes ensayos.

Entre las diferentes mezclas se observó una relación inversa entre la temperatura y la viscosidad, así mientras mayor es la temperatura la viscosidad es menor. La incorporación de lignina reduce la viscosidad del rPS a una misma temperatura, sin modificar la deformación de la mezcla.

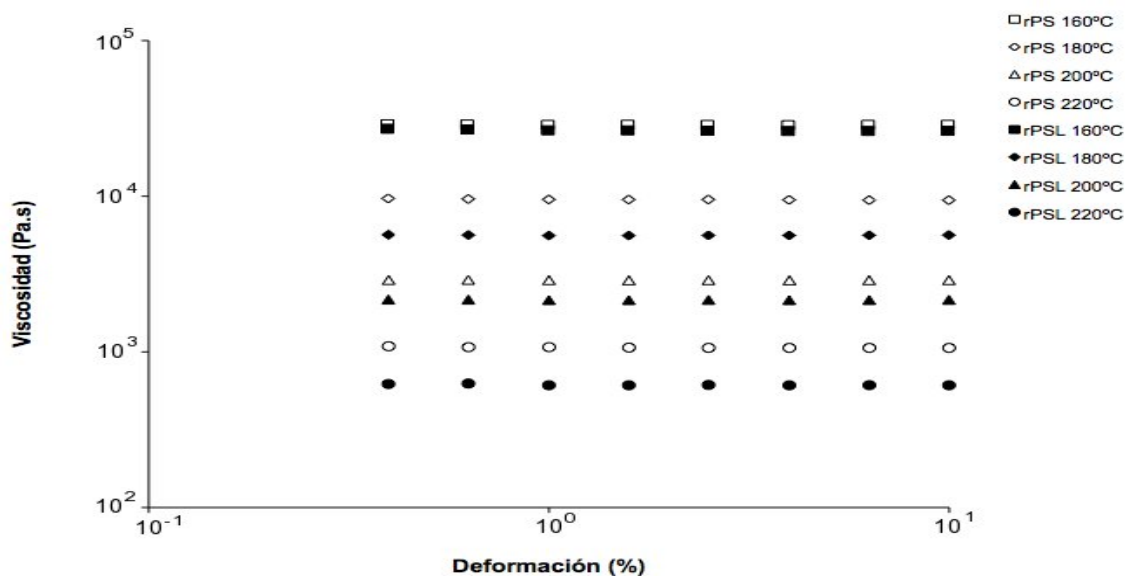


Figura V.1 Ensayo de barrido de deformación. Viscosidad vs. deformación.

El ensayo de barrido de frecuencia permite observar como la velocidad de deformación afecta a las propiedades viscoelásticas de la mezcla. La figura V.2

presenta la correlación entre la viscosidad compleja y la frecuencia. De forma general se observó que a medida que aumenta la frecuencia en el ensayo la viscosidad disminuye, este comportamiento es común en los fluidos no newtonianos.

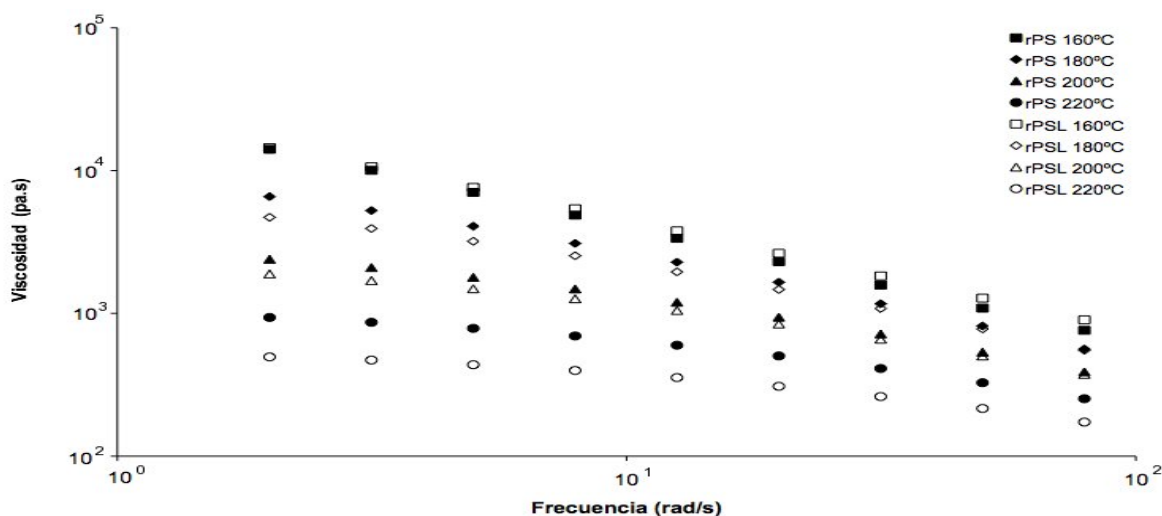


Figura V.2 Ensayo de barrido de frecuencia. Viscosidad vs. frecuencia.

En la figura V.3 se presenta la relación entre viscosidad compleja y velocidad de cizalla. De forma similar a lo anterior se observó que la viscosidad disminuye a medida que aumenta la velocidad de cizalla.

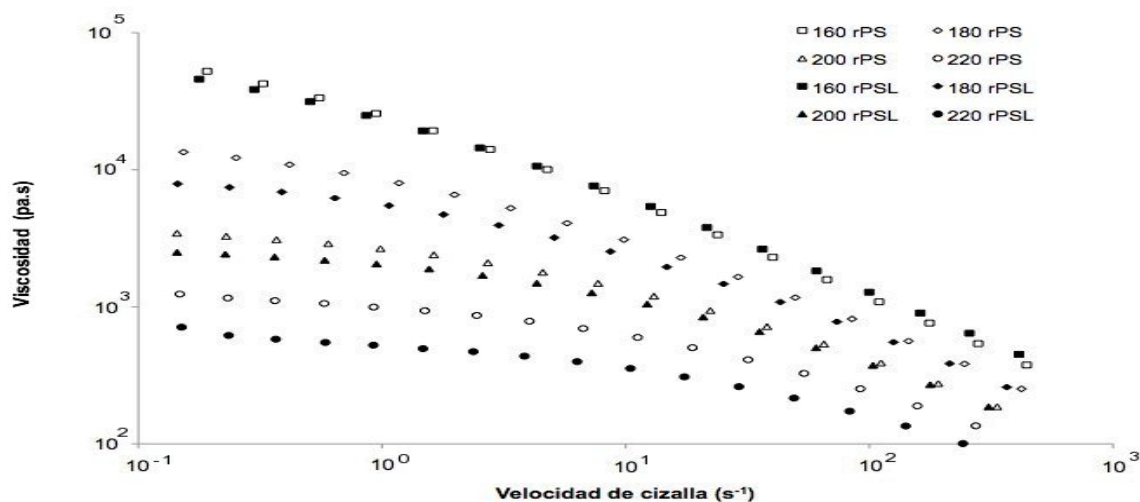


Figura V.3 Ensayo de barrido de frecuencia. Viscosidad vs. velocidad de cizalla.

Este comportamiento conocido como fluidificación por cizalla es representativo de los materiales pseudoplásticos y ha sido establecido para el poliestireno con anterioridad en trabajos como Razavi et al. (2009) y Aho y Syrjälä (2008).

Esto puede ser asociado con la velocidad de rotación del usillo o con la presión inducida en el proceso de inyección, e indica que un aumento en la tasa de cizalle produce una disminución en la viscosidad del compuesto.

En las figuras V.4 y V.5 se muestra el comportamiento del módulo elástico (almacenamiento) G' y módulo viscoso (perdida) G'' a cuatro temperaturas diferentes. Se confirmó como el comportamiento viscoelástico es dependiente de la temperatura. Así a medida que aumenta la temperatura el módulo de almacenaje y pérdida es menor.

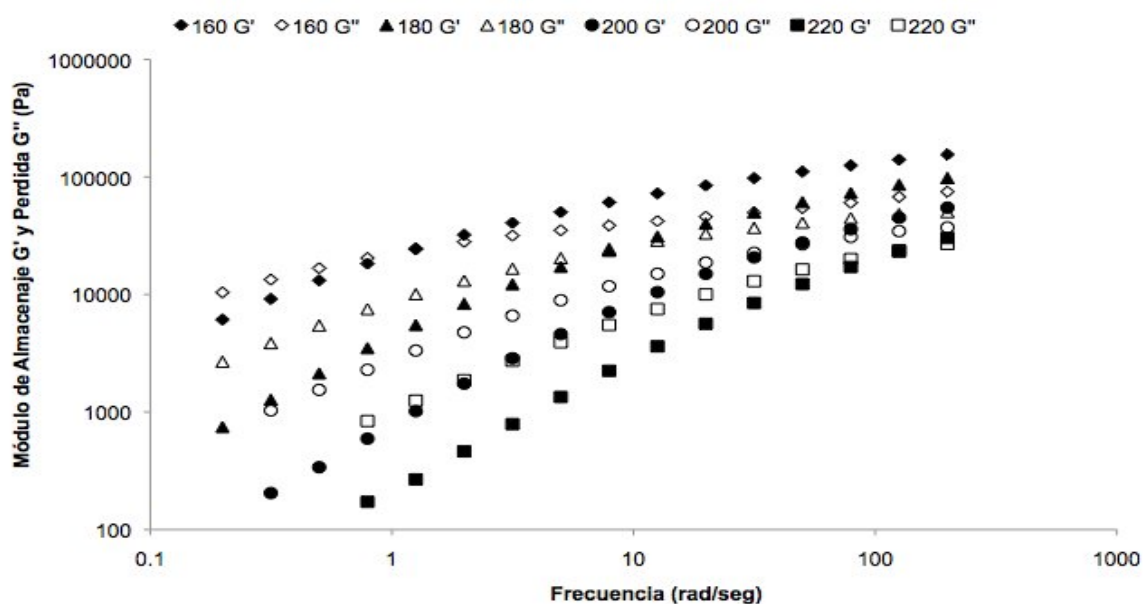


Figura V.4 Ensayo de barrido de frecuencia rPS, G' y G'' vs. frecuencia.

Este comportamiento fue claro al determinar el punto de intersección de G' y G'' (tabla V.3). Los puntos de intersección de G' y G'' son utilizados como un indicativo del tiempo de relajación del compuesto, donde los módulos elástico y viscoso son iguales.

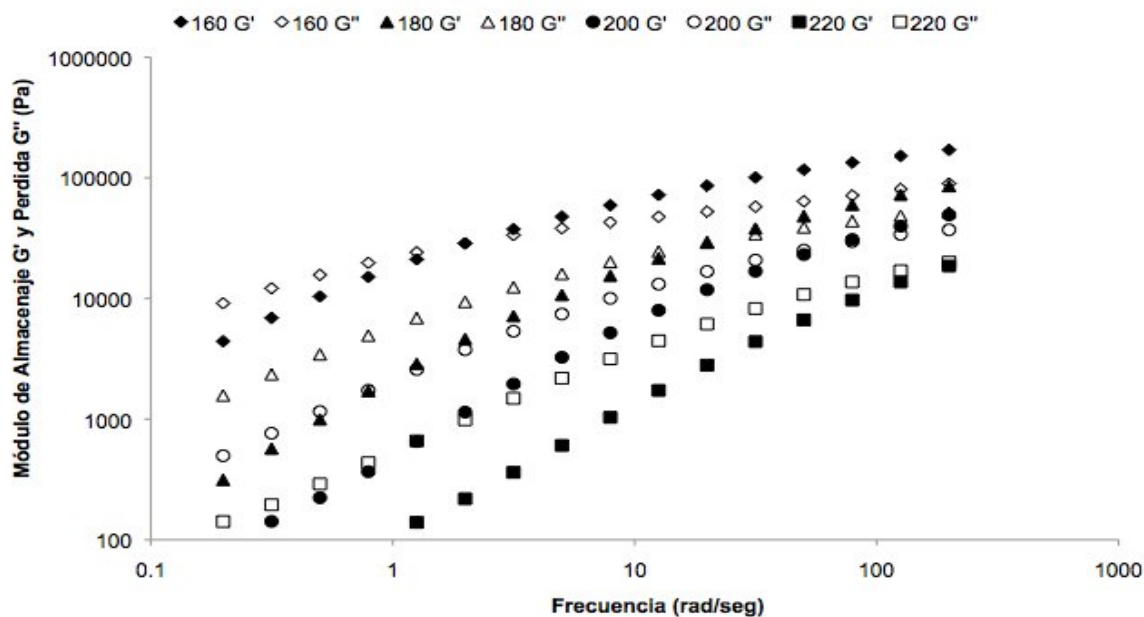


Figura V.5 Ensayo de barrido de frecuencia rPSL. G' y G'' vs. frecuencia.

Se observó que a medida que aumenta la temperatura el punto de intersección se presenta a frecuencias superiores, excepto en el rPS a 160 °C donde el punto de cruce se presenta en valores menores.

Tabla V.3 Ensayo de barrido de frecuencia, punto de intersección y frecuencia.

	rPS		rPSL	
	Freq	G' y G''	Freq	G' y G''
Temp °C	rad/s	kPa	rad/s	kPa
160	1,1	23,6	2,0	29,2
180	9,2	26,0	20,8	29,9
200	42,7	25,2	66,3	27,7
220	131,9	23,9	290,6	22,3

Influencia de la lignina

La viscosidad y el comportamiento viscoelástico dependen en primera instancia de tres factores: de la velocidad de cizalla, del tiempo de aplicación de la fuerza y de la temperatura de la muestra. En este estudio se analizó como la incorporación de

la lignina modificó el comportamiento del rPS con respecto a la temperatura y la velocidad de cizalla.

En el caso de la temperatura se observó en las figuras V.2 y V.3 que a medida que esta aumenta la viscosidad compleja disminuye. Esto es debido a que el aumento de temperatura genera un mayor aporte de energía que permite una mayor movilidad de las moléculas del rPS. Esta reducción en la viscosidad aumenta a medida que aumenta la temperatura.

En el caso de la velocidad de cizalla, el poliestireno disminuye su viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla, la incorporación de lignina disminuye aun más la viscosidad, sobretodo en baja velocidad, pero a medida que esta aumenta la diferencia disminuye, generándose un punto donde las curvas cruzan. En velocidades superiores a este punto la incorporación de lignina deja de tener una influencia importante. En términos de procesamiento significa que manteniendo una temperatura fija se puede reducir la viscosidad elevando la frecuencia o velocidad de rotación del tornillo.

La combinación de estos factores puede permitir en una mezcla que incluya lignina por ejemplo reducir la velocidad del tornillo y mantener la misma viscosidad solo aumentando en pocos grados la temperatura, o elevar la viscosidad de la mezcla elevando la temperatura o bien la velocidad del tornillo. Así como se puede mantener el mismo nivel de viscosidad reduciendo la temperatura, lo que se traduce en un ahorro de energía.

La incorporación de lignina elevó el valor de los módulos al momento de llegar al punto de cruce (G' , G''), pero este comportamiento se modifica al llegar a los 220 °C donde se presenta en un valor menor (22,3 kPa) en comparación al rPS (23,9 kPa). Junto a esto la lignina elevó la frecuencia en la cual se presenta el punto de cruce entre los módulos G' y G'' , esto indica una disminución en el tiempo de relajación del material. El incremento de la frecuencia debido a la lignina indica además una pérdida de elasticidad del compuesto (Twite-Kabamba et al., 2009).

La influencia de la lignina fue clara en este ensayo, se observó como el compuesto rPSL presenta valores de viscosidad menores que la del rPS para la misma temperatura. Esto sugiere que la lignina actúa como un plastificante al incrustarse entre las cadenas del rPS aumentando el volumen libre y permitiendo que fluya fácilmente.

Extrusión

El perfil utilizado para el proceso de extrusión se determinó con los datos obtenidos de la caracterización viscoelástica. El equipo utilizado se muestra en la figura V.6, mientras que en la figura V.7 se observa el detalle del producto a la salida de la extrusora.

El perfil de temperatura elegido es 175°C, 180°C, 185°C y 190°C a la salida, esta temperatura es inferior a los 303°C punto en el cual inicia la degradación del poliestireno reciclado, y se encuentra dentro de los rangos de los ensayos de reología (160°C y 220°C).

3 kilos de compuesto fueron procesados en una extrusora de doble tornillo, el rPS y la lignina fueron previamente mezclados en seco en un recipiente, para luego poner la mezcla en un alimentador de tornillo.

Como se pudo observar la velocidad de cizalla influye en las propiedades viscoelásticas de la mezcla, lo que está asociado a la velocidad de rotación de los husillos. En este caso se estableció una velocidad de rotación de 75 rpm. Con esta velocidad el material tuvo un tiempo de residencia al interior de la extrusora menor a un minuto.



Figura V.6 Equipo de extrusión, laboratorio de ingeniería química. Universidad de Laval, Quebec, Canadá.



Figura V.7 Mezcla rPSL a la salida del equipo de extrusión.

Conclusiones

La incorporación de lignina redujo la viscosidad del compuesto, permitiendo que fluya fácilmente. Este comportamiento es similar al que produce un plastificante en la mezcla, pero la lignina en este caso no es un plastificante como tal, debido a que este no reduce la T_g de la mezcla, en cambio genera un pequeño aumento desde 102,8°C hasta 104°C.

El efecto de la lignina se basa en el aumento del volumen libre al interior de la mezcla permitiendo que las moléculas se muevan con mayor facilidad al aumentar la temperatura o la velocidad de cizalle en comparación al poliestireno sin aditivo.

Esto amplía las posibilidades de uso de la lignina como un aditivo para el procesamiento de polímeros reciclados, pues como se pudo ver en los resultados es posible reducir la temperatura, o la frecuencia y mantener la misma viscosidad de la mezcla durante el proceso.

Agradecimientos

Deseo agradecer al Dr. Denis Rodrigue y al personal del Laboratorio de Polímeros del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Laval en Quebec, Canadá, quienes apoyaron la realización de esta investigación durante la pasantía realizada en el centro. Junto a esto al Centro de Investigación de polímeros Avanzados CIPA, proyecto continuidad COD. R08C1002 y al Programa de Doctorado en Ciencias e Industrias de la Madera por el apoyo brindado para el financiamiento de esta pasantía.

Bibliografía

Aho, J., Syrjälä, S. 2007. On the measurement and modeling of viscosity of polymers at low temperatures. *Polymer Testing*. (27): 35-40.

Cassagnau, Ph. 2008. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites. *Polymer*. (49): 2183-2196.

Glaser, W.G. 1990. Lignina en: *Pulpa y Papel. Química y Tecnología*, Vol 1. Casey J.P. Limusa S.A. Mexico D.F. 71-150.

Koyama, T., Tanoue, S., Lemoto, Y., Maekawa, T., Unryu, T. 2009. Melt Compounding of Various Polymers With Organoclay by Shear Flow. *Polymer Composites*. (30): 1065-1073.

Liu, C., Xiao, C., Liang, H., 2005. Properties and Structure of PVP–Lignin “Blend Films”. *Journal of Applied Polymer Science*. (95): 1405–1411.

Mark H. 2004. Viscoelasticity en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 3Ed. Wiley-Interscience. (4): 533-628.

Parres F., Balart R., López J., García, D. 2008. Changes in the mechanical and thermal properties of high impact polystyrene (HIPS) in the presence of low polypropylene (PP) contents. *Journal Material Science*. (43): 3203-3209

Pérez, P., Lisperguer, J., Orellana, F. 2011. Influence of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of recycled polystyrene. *J. Chil. Chem. Soc.* (56): 907-910.

Razavi, S., Shojaei, A., Bagheri, R. 2009. Binary and ternary blends of high-density polyethylene with poly(ethylene terephthalate) and polystyrene based on recycled materials. *Polymers Advance Technologies*. (22): 690-702.

Sammons R.J., Collier R.J., Rials T.G., Petrovan, S. 2008. Rheology of 1-Butyl-3-Methylimidazolium chloride cellulose Solutions. I. Shear rheology. *Journal of Applied Polymer Science*. (110): 1175-1181.

Shabbir, S., Zufiqar, S., Lieberwirth, I., Kausar, A., Ilyas Sarwar, M. 2008. Compatibilizing effect of functionalized polystyrene blends: A study of morphology, thermal and mechanical properties. *Surface and Interface Analysis*. (40): 906-913.

Shaw, M.T. y MacKnight, W.J. 2005. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. 3ed Edición. Wiley Interscience. 316 pp.

Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*. (27): 202–207.

Sun, X. F., Sun, R., and Sun, J.X. 2002. Acetylation of rice straw with or without catalysts and its characterization as a natural sorbent in oil spill cleanup. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. (50): 6428-6433.

Takayoshi, H. (2006). Look back over the studies of lignin biochemistry. *Journal of Wood Science*. (52): 2-8.

Thielemans W., Wool R. 2005. Lignin Esters for Use in Unsaturated Thermosets: Lignin Modification and Solubility Modeling. *Biomacromolecules*. (6): 1895-1905.

Twite-Kabamba, E., Mechraoui, A., Rodrigue, D. 2009. Rheological properties of polypropylene/hemp fiber composites. *Polymer Composites*. (30): 1401-1407.

Ysambertt F., Gonzalez, T., Delgado, N., Bravo, B., Chávez, G., Caceres, A., Marquez, N., Bullón, J. 2009. Propiedades tensoactivas de la lignina extraída del licor negro, modificada por reacciones asistidas por microondas. *Revista Cubana de Química*. (21): 65-75.

Zhou J., Luo, X., Lin, X. (2007). Studies on rheological property and miscibility of lignosulfonate / polystyrene blends. *Materials Science Forum*. (545): 463-466.

**VI. USO DE LA LIGNINA COMO ADITIVO DEL
POLIESTIRENO RECICLADO:
CARACTERIZACIÓN DE LA MORFOLOGÍA Y
COMPATIBILIDAD DEL COMPUESTO**

* Póster expuesto en el III Congreso Latinoamericano de Biorefinerías. 19-21, Noviembre, 2012. Pucón.

* Trabajo presentado en el I Encuentro de Investigación de Estudiantes de Postgrado UBB. 18, Octubre, 2012. Chillan.

Uso de la lignina como aditivo del poliestireno reciclado: Caracterización de la morfología y compatibilidad del compuesto.

Resumen

El poliestireno presenta una baja compatibilidad con otros compuestos o poliolefinas. Algo similar ocurre con la lignina debido a su compleja estructura. Para mejorar la compatibilidad entre estos compuestos se modificó a la lignina con anhídrido acético y se la mezcló con poliestireno reciclado obtenido de empaques.

El objetivo de esta investigación fue determinar la influencia de la incorporación de 5% lignina acetilada en la morfología de la matriz y evaluar la compatibilidad que se presenta en la mezcla. Para observar la morfología de las mezclas se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM), la compatibilidad fue evaluada con espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) y sus resultados se respaldaron con la evaluación de propiedades térmicas utilizando calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termo gravimétrico (TGA).

Los resultados mostraron que el compuesto tiene una morfología homogénea y sin cambios de fase o aglomeraciones. Las partículas observadas por medio del microscopio electrónico poseen una forma esférica y con dimensiones inferiores a 1 μm . El análisis de FT-IR señala que existe compatibilidad entre los componentes de la mezcla. Esta conclusión es respaldada por los resultados obtenidos por medio de la calorimetría diferencial de barrido donde la temperatura de transición vítrea T_g de la mezcla se encontraba entre la de sus componentes individuales.

Palabras clave: Lignina, Morfología, Poliestireno, Microscopia.

Abstract

Polystyrene has low compatibility with other compounds or polyolefins. Something similar happens with the lignin due to its complex structure. To improve the compatibility of these compounds lignin was modified with acetic anhydride and blend with recycled polystyrene obtained from packaging.

The aim of this study was to determine the influence of the addition of 5% acetylated lignin in the morphology of rPS and evaluate the compatibility presented in the blend. The morphology was study by scanning electron microscopy (SEM), the compatibility was evaluated with infrared Fourier transform spectroscopy (FT-IR) and the results were supported by the evaluation of thermal properties using differential scanning calorimetry (DSC) and thermo gravimetric analysis (TGA).

The results show that the compound has a homogeneous morphology with no phase changes, or agglomerations. The particles observed by electron microscopy have a spherical shape and diameter less than 1 micron. The FT-IR analysis indicates that there is compatibility between the components of the blend. This conclusion is supported by the results obtained by differential scanning calorimetry in which the glass transition temperature T_g of the blend is between the T_g of its individual components.

Keywords: Lignin, Morphology, Polystyrene, Microscopy.

Introducción

Durante los últimos años se ha presentado un aumento sostenido de investigaciones que buscan generar aplicaciones de mayor valor agregado para la lignina. En el caso de aplicaciones relacionadas con polímeros se ha enfocado en utilizar la lignina como un relleno o como un aditivo para modificar las propiedades del compuesto (Gosselink et al., 2004; Stewart, 2008)

La utilización de la lignina (L) como aditivo en poliolefinas ha tenido resultados variados tanto en la morfología y compatibilidad del compuesto, como en sus propiedades térmicas (Stewart, 2008). Estudiar estos aspectos es importante para conocer su comportamiento y dar el uso adecuado al compuesto. La morfología esta relacionada con las propiedades mecánicas y es un indicativo de la historia y procesamiento del compuesto. El estudio de la compatibilidad permite conocer si se generaron cambios entre los componentes que favorezcan las interacciones intermoleculares (Mark, 2004).

Varios autores han estudiado la morfología de mezclas de poliolefinas con lignina. En general cuando una mezcla es compatible su superficie es homogénea sin grandes aglomeraciones o cambios de fase (Liu et al., 2005; Zhou et al., 2007; Pouteau et al., 2004). La homogeneidad de la superficie varia de acuerdo al porcentaje de lignina en la mezcla, así como lo señala Mousavioun et al., (2010), que al mezclar polihidroxibutirato (PHB) hasta con un 30% de lignina observaron una fase continua, mientras que al 50% observaron separación de fases.

La morfología además afecta a las propiedades mecánicas de dos maneras. Primero las propiedades macroscópicas se ven afectadas en parte debido a la desorientación de moléculas, pero más significativamente, debido a la interrupción de las secuencias de enlaces covalente por la presencia de diferentes fases, lo que puede llevar en algunos casos a la disminución de hasta el 90% del módulo de Young al interrumpirse la continuidad de la fase cristalina. En segundo lugar, los bordes y defectos tales como grietas, roturas, huecos y dislocaciones pueden

causar o influir en la extensión, la deformación y fractura de la mezcla. (Mark, 2004)

El tamaño de las partículas de lignina es un factor importante en el análisis de la morfología. La lignina tiende a formar grandes complejos macromoleculares, y esto ocurre con y sin acetilación de los grupos hidroxil, por lo que se deduce que el proceso asociativo no está gobernado por la presencia de enlaces hidrogeno (Li y Sarkanen, 2002). Trabajos realizados por Li et al. (2003) y Canetti et al. (2004) observaron partículas que van desde las 3 μm hasta 5 μm .

La compatibilidad de la lignina con poliolefinas dependen de la generación de reacciones exotérmicas favorables como enlaces hidrogeno, interacciones ácido base y similares (Kadla y Kubo, 2004). Estas interacciones pueden ser el resultado de la presencia de grupos químicos específicos en la cadena polimérica o de su introducción mediante copolimerización u otras reacciones químicas apropiadas (Mark, 2004).

Estas interacciones han sido evaluadas en diferentes poliolefinas. Por ejemplo las mezclas de polivinil fenol (PVP), polihidroxibutirato (PHB) o ácido poli láctico PLLA son sensibles a los enlaces OH de la lignina ya sea por los radicales carbonilo del PLLA y del PHB o por los anillos de piridina del PVP (Liu et al., 2005; Li et al., 2003). En el caso de la lignina acetilada estas interacciones se reducen debido a la esterificación de los grupos OH. Mientras con otras poliolefinas no se produce compatibilidad debido a la baja entropía de la mezcla, como con el PVA y PP (Kadla y Kubo, 2004).

El poliestireno (PS) es poco compatible con otros polímeros y compuestos, por lo que la formación de mezclas poliméricas con una adecuada compatibilidad no es fácil (Escobar et al., 2008). Zhou et al. (2007) realizaron mezclas de PS con lignina además de plastificante y compatibilizante, y observaron un cambio en las vibraciones determinadas por FT-IR del radical metil de 3034 cm^{-1} a 3022 cm^{-1} y en el radical metileno de 2920 cm^{-1} a 2932 cm^{-1} , lo que es una señal de que la

compatibilidad ha mejorado al interior de esta mezcla. No se reportan estudios con poliestireno reciclado ni con lignina modificada.

Una herramienta ampliamente utilizada para evaluar la compatibilidad en mezclas poliméricas es la espectroscopia infrarroja FT-IR, por medio de la cual se puede evaluar los cambios en las vibraciones de los radicales hidroxilo, metil, carbonil y otros, lo que evidencia las interacciones que se presentan entre sus componentes (Kadla y Kubo, 2003).

Junto a este, la temperatura de transición vítrea T_g es uno de los parámetros mas utilizados para evaluar la compatibilidad entre los componentes de una mezcla. La presencia de una T_g única, en una mezcla, implica la compatibilidad entre las partículas de los componentes en la fracción amorfa (Mousavioun et al., 2010), además es signo de que existe compatibilidad a escala dimensional de 5–15 nm (Kadla y Kubo, 2004). Varios autores concuerdan que el valor de la T_g que indica compatibilidad en una mezcla se encuentra ubicada entre los valores de T_g individuales de los componentes (Thirtha et al., 2005; Parashar et al., 2011; Mark, 2004).

En el capítulo 4 se analizó la influencia de la modificación química, el porcentaje de lignina y el tipo de lignina en las propiedades de un compuesto con poliestireno reciclado y se evaluó sus propiedades por medio de ensayos térmicos (DSC, TGA, DMA), microscopia electrónica de barrido y ensayos mecánicos de flexión. Como resultado se escogió la mezcla que presentó mejores propiedades, la cual fue de poliestireno reciclado con 5% de lignina acetilada proveniente de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.

El objetivo de este trabajo es estudiar como la incorporación de 5% de lignina acetilada influye sobre la morfología del poliestireno reciclado, analizando la interrelación de las partículas de lignina con la matriz y determinar si se genera compatibilidad en la mezcla. Esta información se respalda con la evaluación de las propiedades térmicas y mecánicas.

Para el estudio de la morfología se utilizó microscopia electrónica de barrido (SEM), la compatibilidad fue determinada por medio de espectroscopia infrarroja (FT-IR) y con la determinación de la temperatura de transición vítrea por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC), también se determinó la estabilidad térmica por medio de análisis termogravimétrico (TGA) y las propiedades mecánicas de flexión, tensión e impacto.

Metodología experimental

Materiales

La matriz polimérica esta constituida por poliestireno expandido reciclado (rPS), proveniente de empaques, el cual fue lavado con agua caliente y limpiado de contaminación. El rPS fue prensado en caliente a 120°C y 4 bar de presión para retirar el aire de su estructura, luego fue molido en pellets con una dimensión promedio de 1 a 2 mm. Estos pellets fueron secados a 80°C durante 24 horas.

El poliestireno virgen PS (STYRON 678D) fue suministrado por Dow Chemicals Co., este tiene un índice de fluidez de 10 g/10 min, y una densidad de 1.05 g/cm³.

La lignina (L) utilizada en este estudio se obtuvo del pulpaje Kraft de una mezcla de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. El licor negro fue precipitado con ácido sulfúrico 2 molar, luego se filtró y el sedimento fue lavado con agua destilada y ácido clorhídrico 2 normal alternadamente. La lignina fue modificada con una solución de anhídrido acético, sin catalizador, a 120°C durante 4 horas. El sólido fue lavado con etanol y acetona para retirar el exceso de anhídrido acético y ácido acético, y posteriormente secado a 60°C durante 16 horas.

Extrusión

El poliestireno reciclado fue mezclado con lignina acetilada de *Eucalyptus nitens* y *globulus*, el porcentaje de lignina en la mezcla fue del 5%. El ensayo de extrusión fue realizado en un equipo Haake Rheomex TW-100 de doble tornillo. Se prepararon 3 kilos y medio de compuesto, el flujo de alimentación fue de 0.98 kg/h. El perfil de temperatura en la zona de los husillos fue de 175°C, 180°C, 185°C y de 190°C a la salida.

A continuación el filamento extruido ingresa a una tina con agua para enfriamiento y continua a un equipo peletizador donde el filamento es cortado en pequeños pellets. El material obtenido fue prensado en caliente a 180°C y 120 bar de presión en un molde de 15 x 25 x 2 cm. Luego se lo dejó enfriar en la prensa, se retiraron

las placas obtenidas y se procedió a cortar las probetas necesarias para la evaluación de las propiedades.

Análisis Experimental

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Para determinar la morfología de compuesto se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-6610LV, además se midió el tamaño de las partículas de lignina y su distribución al interior de la matriz polimérica. Las probetas fueron obtenidas por medio de la ruptura con nitrógeno líquido y cubiertas por una capa microscópica de oro. Para la medición del tamaño se utilizó el programa grafico GIMP con un algoritmo de evaluación de la escala de las fotografías.

Espectroscopia infrarroja (FT-IR)

Por medio del FT-IR se determinaron los cambios en la estructura química del compuesto debido a la incorporación de la lignina. Para esto se utilizó un equipo Perkin Elmer, modelo FT-112 Spectrum Two. Se utilizó una resolución de 4 cm^{-1} y el láser incidió 60 veces sobre cada muestra. Las probetas fueron secadas en estufa a 80°C y luego se almacenaron en un desecador para evitar la adsorción de humedad.

Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

La temperatura de transición vítrea del compuesto fue determinada mediante calorimetría diferencial de barrido. En un equipo Mettler Toledo modelo DSC 822e se colocaron 10 mg de compuesto en una capsula de aluminio, realizando el ensayo de acuerdo a la norma ASTM D3418, con una temperatura de 40 a 200°C , calentado a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y bajo un flujo de 30 ml/min de nitrógeno.

Análisis termogravimetrico (TGA)

El estudio de la estabilidad térmica se realizo mediante análisis TGA, para lo cual se aplicó la norma ASTM E2550. Las muestras tenían un peso de 10 mg, y se utilizó un ciclo desde temperatura ambiente hasta los 600°C , a una tasa de

calentamiento de 10 °C/min, con flujo de nitrógeno de 30 ml/min. Se utilizó un equipo modelo TGA Q50 de TA Instruments.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto IZOD de los compuestos fueron determinadas. El ensayo de resistencia a la tensión fue realizado en un equipo Zwick/Roell modelo Z020, a una velocidad de ensayo de 1 mm/min, las probetas median 2,5 x 9,53 x 63,5 mm (ASTM D638). En el ensayo de resistencia a la flexión se utilizó un equipo Instron modelo 4468, la velocidad del ensayo fue de 1,28 mm/min, sus dimensiones fueron 2,5 x 12,7 x 80 mm (ASTM D790). Por último para el ensayo de resistencia al impacto IZOD se ejecutó en un equipo Dynisco modelo API 390AJ, se utilizaron probetas de 2,5 x 12,7 x 63,5 mm (ASTM D256) con muesca. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente y para el análisis estadístico se utilizó el software Desing Expert 8.0.

Resultados

Morfología

La figura VI.1 muestra los fotogramas del PS, rPS y de la mezcla rPSL. El PS (figura VI.1a) posee una textura homogénea y no se distinguen cambios de fase en la superficie. En el caso del rPS (figura VI.1b) la superficie no presentó cambios de fase, pero se observó la formación de áreas irregulares en la superficie.

En la figura VI.1c (rPSL) se aumentó la escala hasta 7000X para poder observar que la superficie es homogénea, sin presentarse cambios de fase, la ausencia de fases diferenciadas es un indicativo de la compatibilidad que se presentó en la mezcla (Pouteau, 2004; Liu et al., 2005; Zhou et al., 2007).

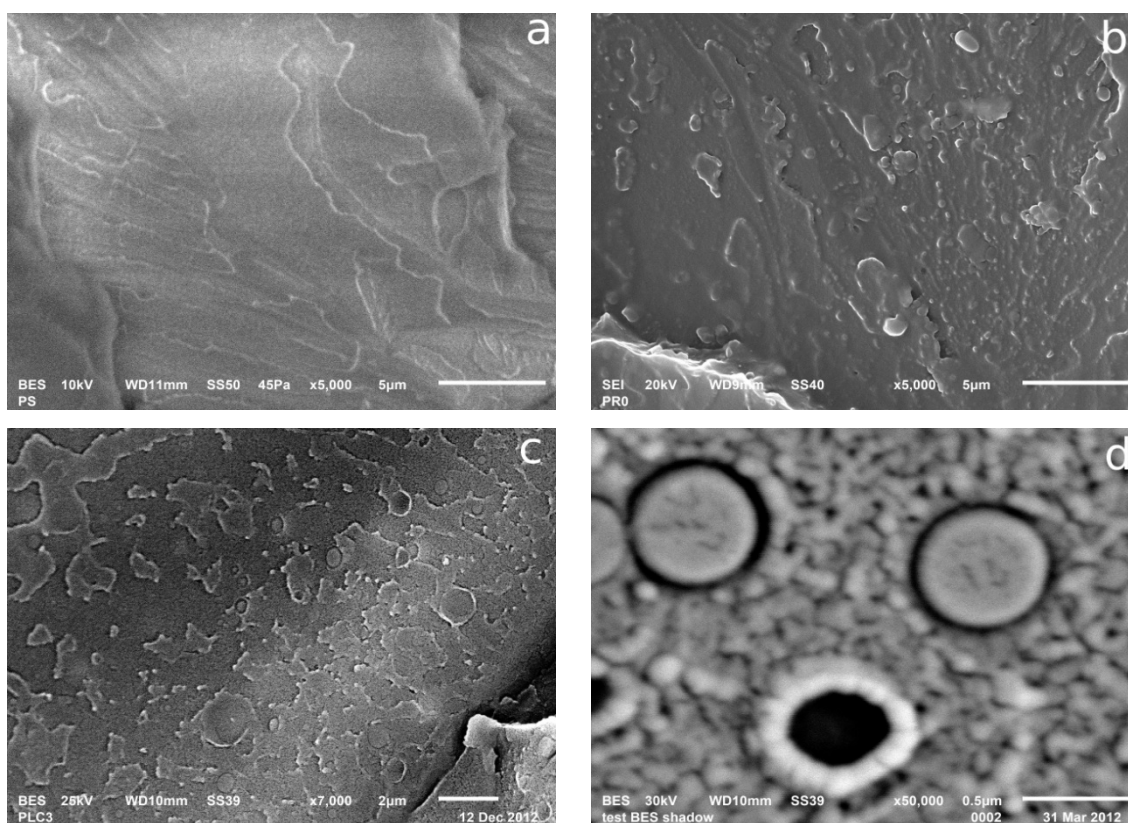


Figura VI.1 Fotogramas SEM de diferentes mezclas: a) PS, b) rPS, c) rPSL, d) rPSL.

También se observó pequeñas partículas circulares de un color mas claro que la matriz, estas partículas corresponden a lignina acetilada y por su forma pueden

ser diferenciadas de la matriz. Partículas similares fueron observadas por Canetti et al. (2004) en mezclas con polipropileno. En la figura VI.1d se utilizó un mayor aumento a la mezcla rPSL (50000X), lo que permitió observar la presencia de la interfase como una línea oscura que rodea a las partículas, mientras que la superficie interna es homogénea.

Distribución, dispersión y tamaño de partículas

Para determinar el tamaño de las partículas de lignina se tomaron 25 fotogramas SEM y se midieron 150 partículas (figura VI.2). La distribución del tamaño de las partículas al interior de la matriz se encuentra graficada en la figura VI.3. El 51% de las partículas tienen un diámetro entre 0,14 y 0,41 μm . Si se toma en cuenta los tres primeros grupos se observa que el 93% de las partículas tienen un diámetro igual o inferior a 0,93 μm . Otros autores como Canetti et al. (2004) y Li et al. (2003) midieron partículas de lignina en matrices como el polipropileno o en ácido poli-láctico (PLA). En estos casos las partículas tenían en promedio un diámetro de 3 μm .

El tamaño de las partículas es un indicador de la compatibilidad de la lignina con la matriz. En este caso el tamaño de estas se explica además porque el proceso de mezclado permite la formación de compuestos injertados logrando una mayor compatibilidad en la interfase, tal como lo señaló Pouteau et al. (2004).

Se puede deducir que esta distribución de tamaños ayuda a que haya una mayor cantidad de partículas por área, es así que se ha calculado que en promedio hay 4 partículas de 0,258 μm^2 en cada 100 μm^2 de matriz, además de aumentar la superficie de contacto entre la matriz y la lignina.

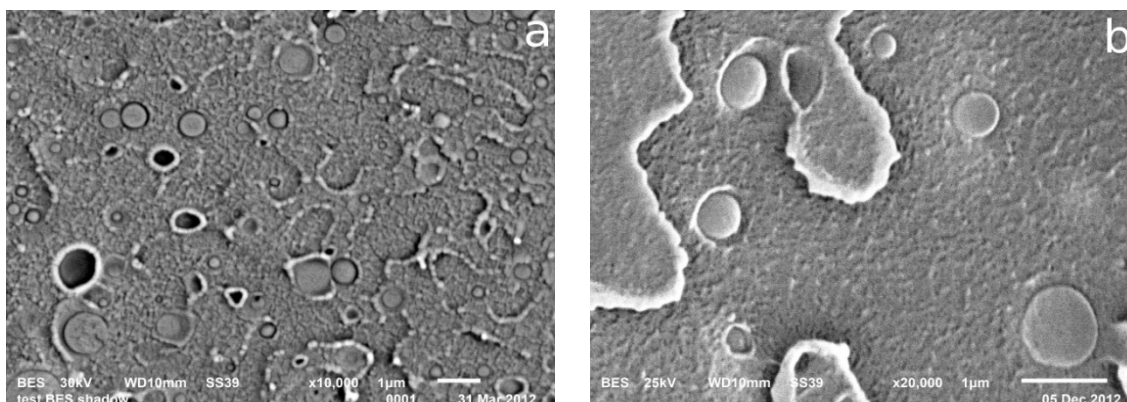


Figura VI.2 Distribución de partículas de lignina al interior de la matriz.

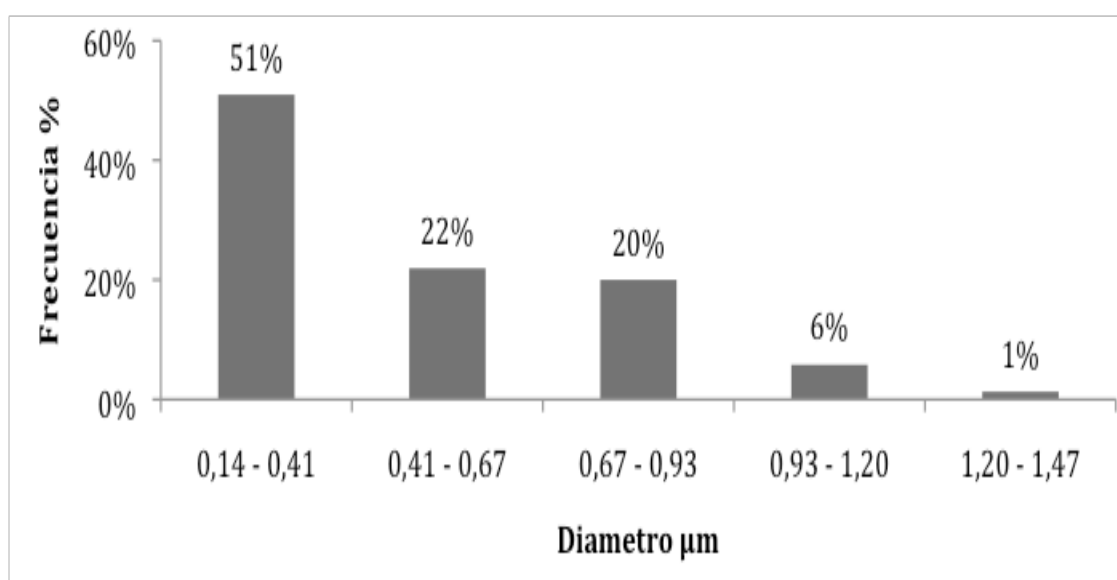


Figura VI.3 Gráfico de frecuencia, tamaño de partículas.

Compatibilidad

Se realizaron 5 ensayos de cada mezcla, se escogieron los espectrogramas más representativos y se corrigió su línea base. Los espectrogramas del rPS y de rPSL fueron normalizados a una intensidad de 1 unidad en la señal 695 cm^{-1} , para así homogenizar la intensidad de las diferentes señales.

En la figura VI.4 los espectrogramas de la lignina acetilada (L), el poliestireno reciclado (rPS) y la mezcla poliestireno lignina (rPSL) fueron sobrepuestos para observar las diferencias entre ellos en todo el rango del ensayo. Debido a la fuerte

diferencia de intensidad, se dividió al gráfico en dos secciones. A la izquierda en el rango entre 1000 y 4000 cm^{-1} y con una intensidad máxima de 0,25, se encuentran las señales de menor intensidad. A la derecha en el rango entre 500 y 1000 cm^{-1} se encuentran las señales que conforman la huella digital del poliestireno, entre estas la señal a 695 cm^{-1} que fue de mayor intensidad y normalizada a 1 unidad.

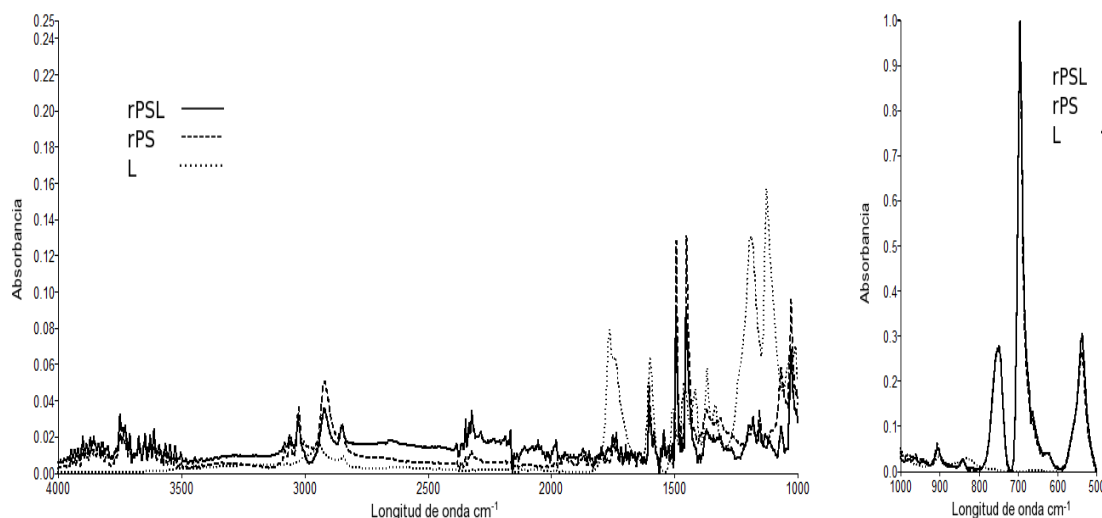


Figura VI.4 Espectrograma FT-IR, lignina (L), poliestireno reciclado (rPS), mezcla rPSL.

En la figura VI.5 se observan los espectrogramas, en el rango entre 1500 y 2000 cm^{-1} . Debido al porcentaje de lignina (5%) en la mezcla los cambios son mínimos y de baja intensidad. Se observa el desarrollo y aumento en las señales pertenecientes al radical Carbonil $\text{C}=\text{O}$ en 1723, 1764, 1861 cm^{-1} , y en las señales de los anillos aromáticos en 1508 y 1980 cm^{-1} . Las señales descritas se encuentran relacionadas con los anillos aromáticos de la lignina en la mezcla, y los enlaces carbonilo de la acetilación.

Debido a la acetilación de la lignina el mecanismo de reacción basado en los enlaces hidrógeno de los radicales OH es restringido, por lo que no se observa cambios en la región de los 3300-3400 cm^{-1} .

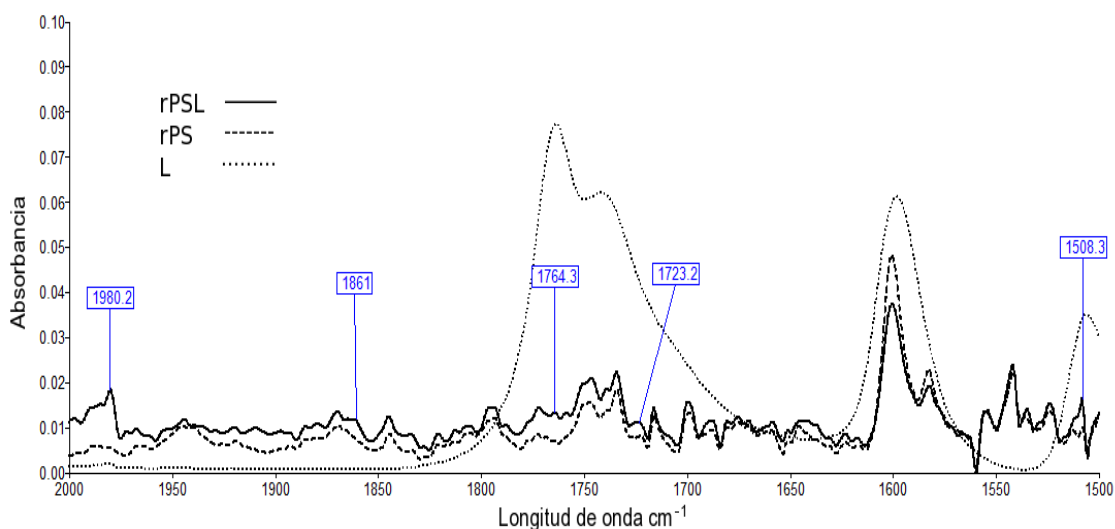


Figura VI.5 Espectrograma FT-IR, lignina (L), poliestireno reciclado (rPS), mezcla (rPSL).

Tampoco se observan los cambios señalados por Zhou et al. (2007) en las señales en 3034 y 2920 cm⁻¹ del poliestireno. Esto se puede atribuir a la ausencia de plastificante y compatibilizante utilizados en su estudio y a la acetilación de la lignina.

De acuerdo a estos resultados se infiere que el mecanismo de compatibilidad estaría basado en primer lugar, en las atracciones que se generan entre los radicales acetil de la lignina modificada y los anillos aromáticos del poliestireno reciclado y en segundo lugar en la dispersión de las partículas de lignina en la matriz, lo que benefician las interacciones.

Esto descartaría una completa compatibilidad a nivel molecular restringiéndose a la región de la interfase. Con respecto a la importancia de la distribución de las partículas de lignina Kadla y Kubo (2003, 2005), al estudiar mezclas de lignina con oxido de polietileno (PEO), confirmaron que este es uno de los mecanismos que beneficia la interacciones en mezclas con lignina.

Para confirmar los resultados anteriores se determinó la temperatura de transición vítrea por medio de DSC, la resistencia a la degradación térmica por medio de TGA y el cambio en las propiedades mecánicas de flexión, tensión e impacto.

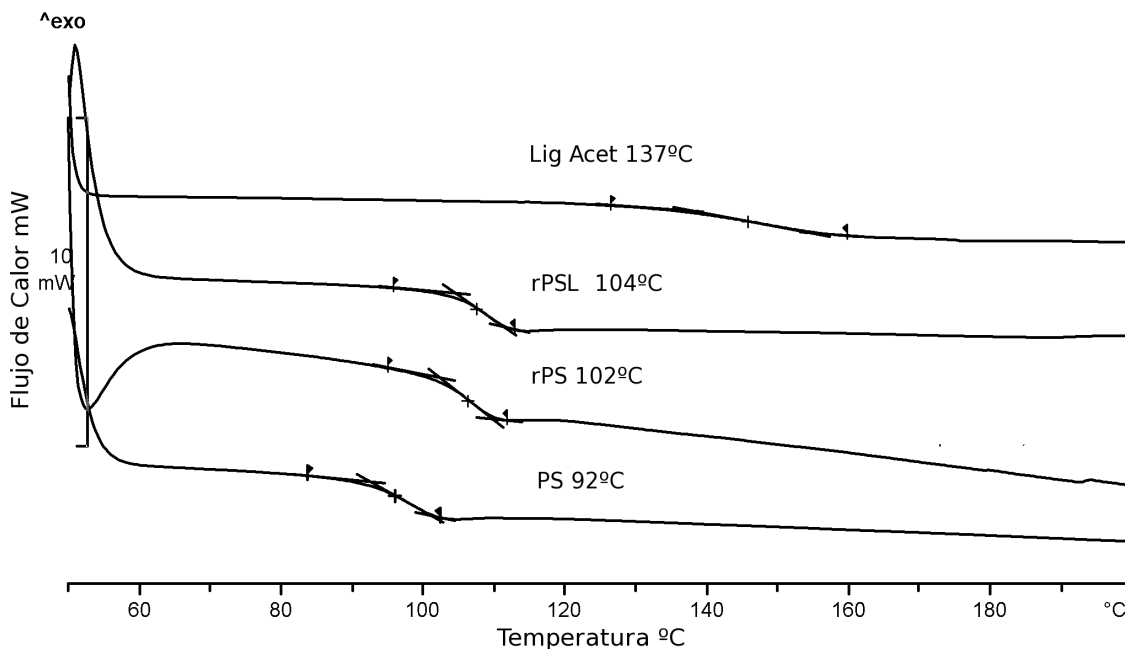


Figura VI.6 Resultados del análisis DSC de las mezclas.

En la figura VI.6 se presenta la T_g de las mezclas PS, rPS rPSL y de lignina acetilada. Se realizaron 5 repeticiones con cada mezcla, se muestran las curvas representativas. Se observó que la T_g del poliestireno reciclado es mayor que el poliestireno virgen, elevándose de 92°C hasta los 102°C. La incorporación de 5% de lignina acetilada eleva la T_g del poliestireno reciclado hasta los 104°C.

La elevación de la T_g en la mezcla es señal de que existe compatibilidad entre el poliestireno reciclado y la lignina acetilada, esto es porque la T_g de la lignina acetilada se encuentra en los 137°C. La elevación de la T_g no es mayor debido a que el porcentaje de lignina en la mezcla es bajo y a que la interacción se produjo únicamente en la superficie de las partículas.

Junto a la temperatura de transición vítrea el aumento en la resistencia térmica de una poliolefina mezclada con lignina también puede interpretarse como una señal de una adecuada compatibilidad de los componentes de la mezcla (Canetti et al., 2004).

En la figura VI.7 se presentan los termogramas del PS, rPS y rPSL. Se graficó la evolución del peso en función del aumento de la temperatura en el rango entre

300°C y 500°C. El punto de inicio de la degradación (tabla VI.1) se determinó como la temperatura en la que se presenta el 5% de disminución del peso del compuesto (Li et al., 2003).

Se observa que el poliestireno virgen inició tempranamente su degradación en los 352°C, muy cerca esta el poliestireno reciclado que tiene un punto de inicio en los 354°C. La incorporación de lignina elevó el punto de inicio de la degradación hasta los 360°C. La elevación de la temperatura de degradación fue producida gracias a las propiedades antioxidantes que la lignina aporta al compuesto.

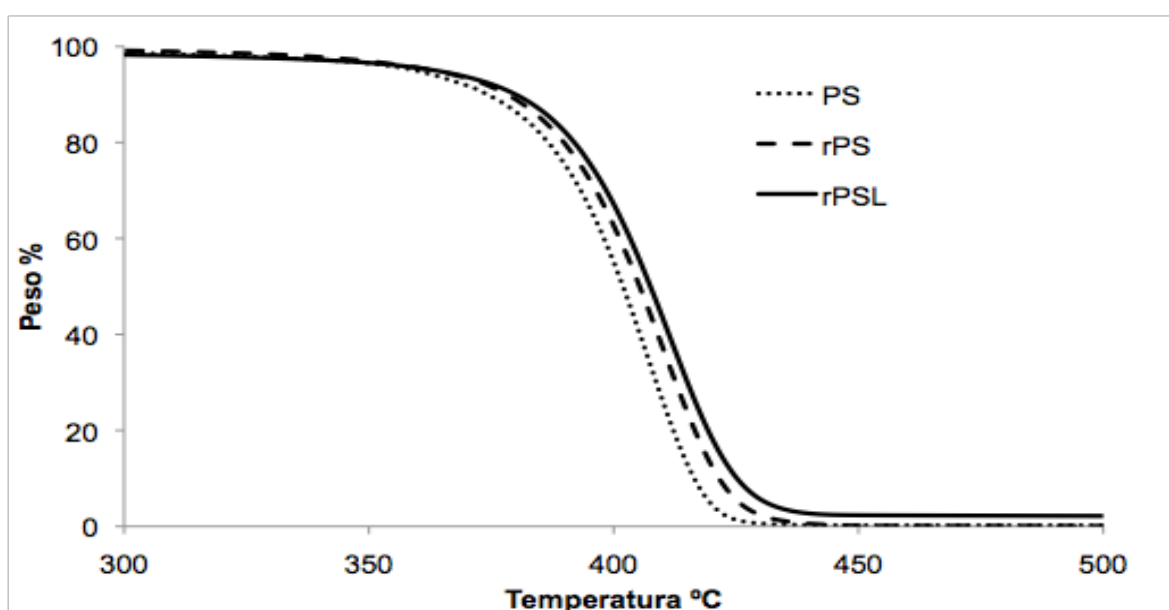


Figura VI.7 Perfil de descomposición térmica de las mezclas PS, rPS, rPSL..

El peak de velocidad de degradación fue calculado de la derivada del peso a través del tiempo (DTG). Este valor no fue modificado por la incorporación de lignina debido a que es dependiente del alto porcentaje de la matriz, ubicándose a 411°C en las mezclas que contienen poliestireno reciclado, mientras que el poliestireno virgen presentó un peak en los 407°C.

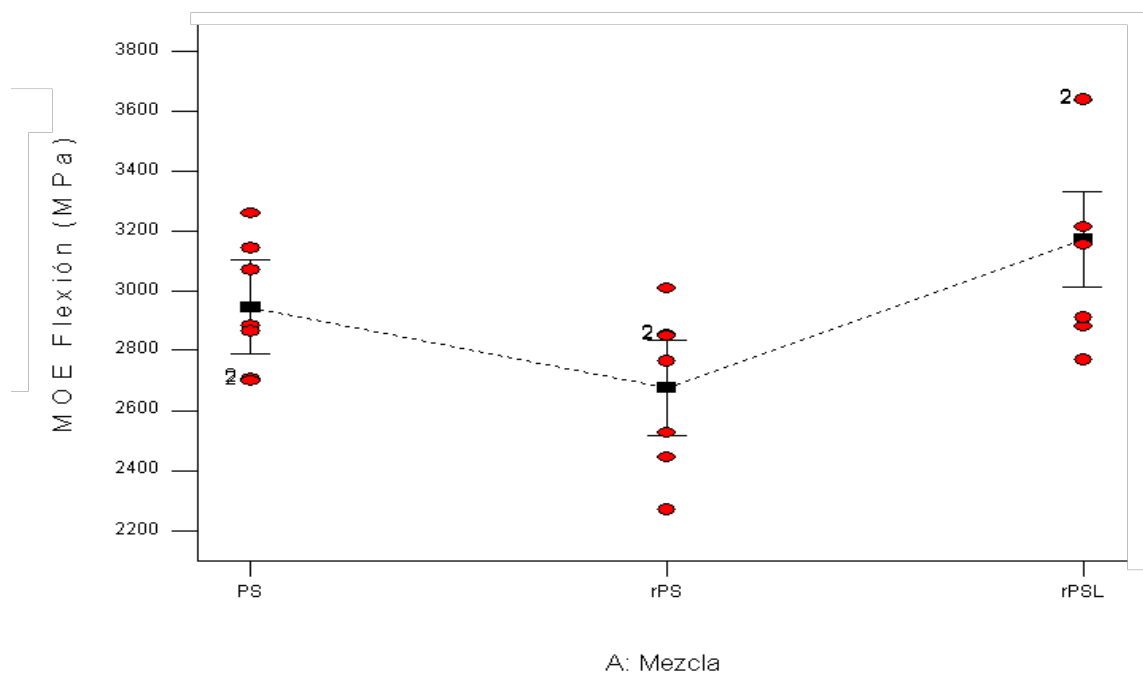
El cambio en la T_g y la elevación del punto de inicio de degradación (tabla VI.1) confirmó que existe compatibilidad entre la lignina acetilada y la matriz de poliestireno reciclado.

Tabla VI.1 Resultados del análisis termogravimétrico de las mezclas.

Mezcla	Inicio degradación TGA °C	Peak degradación DTG °C
PS	352	406
rPS	354	411
rPSL	360	411

Los cambios en las propiedades mecánicas permiten evaluar la compatibilidad de la lignina con la matriz. Pouteau et al. (2004) señalaron que la compatibilidad de la lignina con un polímero eleva el módulo de Young de la mezcla.

En las figuras VI.8 y VI.9 se observan los módulos de elasticidad en flexión y tensión de las mezclas. Debido a la alta dispersión de valores del poliestireno reciclado el aumento en la mezcla rPSL también fue disperso. Para determinar si se generaron cambios estadísticamente significativos se realizó un análisis de varianza ANOVA a los resultados de los ensayos (tabla VI.2).

**Figura VI.8** Módulo de elasticidad en flexión de las mezclas.

La incorporación de la lignina eleva el valor del módulo en flexión de tal forma que el máximo de rPS (3011 MPa) es inferior al valor promedio en rPSL (3082 MPa). El aumento en el módulo de rPSL llega al 14% en promedio en comparación a la mezcla rPS, este aumento es significativo al comparar las mezclas por medio del ANOVA (tabla VI.2), lo que confirma la compatibilidad en la mezcla con lignina. Mientras que el PS se encuentra en un punto intermedio sin diferencia significativa con las otras mezclas.

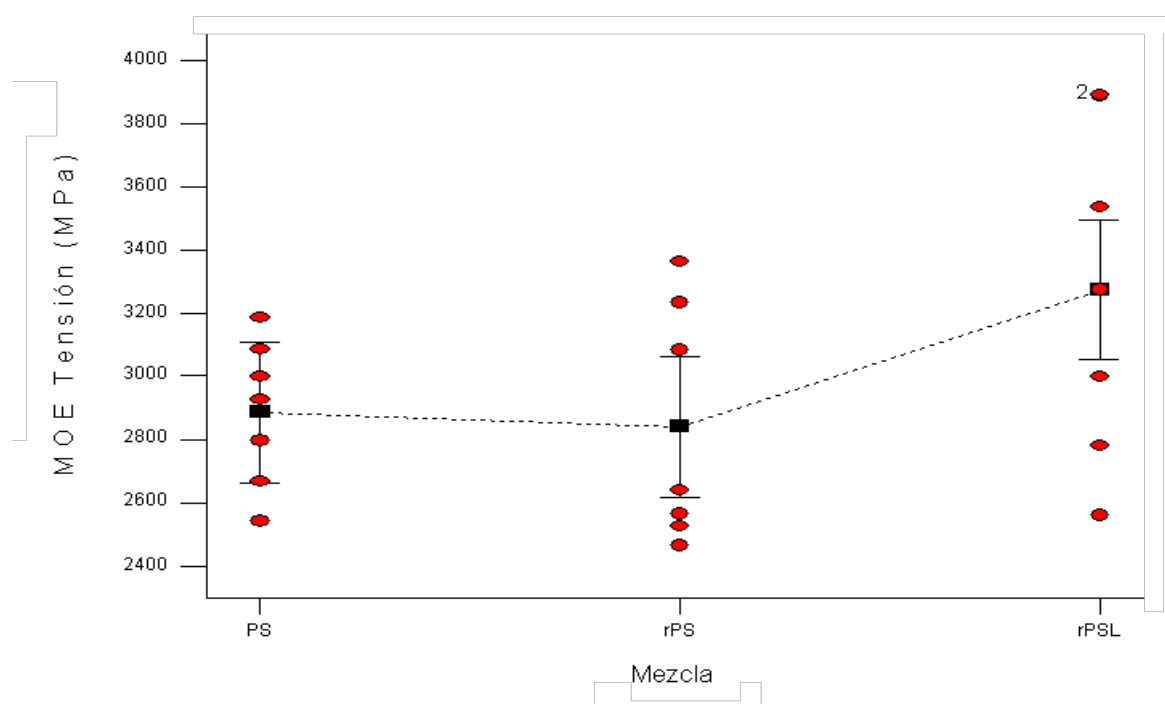


Figura VI.9 Módulo de elasticidad en tensión de las mezclas.

En el ensayo de tensión se observó un aumento promedio en el módulo del 15% esto es desde los 2842 MPa del rPS hasta los 3276 MPa del rPSL, el aumento fue importante pero no significativo como lo muestra la tabla VI.2, esto debido a la dispersión de los resultados a tal punto que el valor promedio del rPSL, fue inferior al valor máximo del rPS (3425 MPa). El resultado fue similar con respecto al PS donde no se observó diferencia significativa con respecto a ninguna de las otras mezclas. El aumento en el modulo confirma la compatibilidad en la mezcla aun cuando este no sea significativo.

Tabla VI.2 Comparación entre mezclas, valores de significancia.

	Comparación de mezclas, Prob > t				R ² Predecido	R ² Ajustado
	valor-p	PS vs. rPS	PS vs. rPSL	rPS vs. rPSL		
MOE en Tensión (MPa)	0,106	0,831	0,083	0,055	-0,061	0,134
MOE en Flexión (MPa)	0,015	0,089	0,156	0,004	0,149	0,305
Resistencia al Impacto (kJ/m ²)	0,045	0,748	0,043	0,022	0,037	0,214

En cuanto a la resistencia al impacto esta fue favorecida por la incorporación de lignina elevando sus valores, lo que generó diferencia estadística entre rPS vs. rPSL y PS vs. rPSL, como se muestra en la tabla VI.2. En la figura VI.10 se observa como el valor mínimo del rPSL 1,065 kJ/m² sobrepasa al promedio de rPS 1,026 kJ/m² y del PS 1,036 kJ/m², incluso el valor promedio de rPSL 1,167 kJ/m² es superior al valor máximo de rPS 1,159 kJ/m². En general el aumento en la resistencia al impacto fue del 13% y se presenta gracias a que se genero compatibilidad entre los componentes de la mezcla.

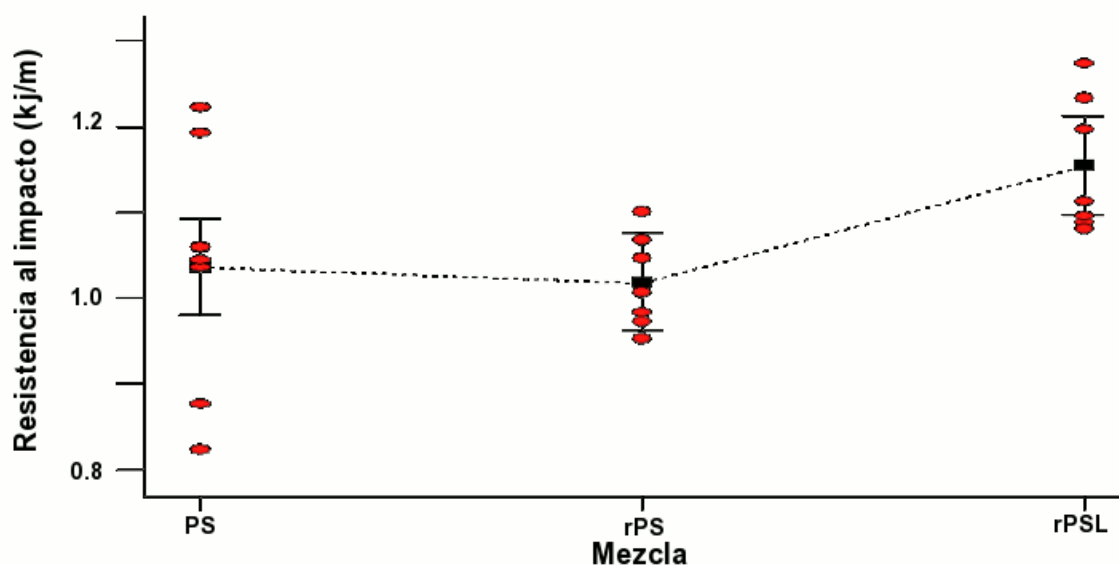


Figura VI.10 Resistencia al impacto de las mezclas

Conclusiones

La morfología de la mezcla rPSL presenta una superficie homogénea, sin cambios de fase, roturas o interrupción de la matriz, tampoco se observó aglomeraciones o la formación de grandes partículas de lignina, lo que es señal de una adecuada compatibilidad en la mezcla.

Esto fue respaldado con los resultados obtenidos del análisis del tamaño de las partículas, las cuales en el 93% de los casos tenían un diámetro inferior a 1 μm y no se observó que las partículas de lignina se agruparan en zonas específicas. Esto se da gracias a la modificación química que limita la formación de grandes partículas y al proceso de extrusión, donde las fuerzas de cizalle ayudan a distribuir adecuadamente estas partículas en el rPS.

Los resultados observados en la estructura química del compuesto por medio de FT-IR confirman la compatibilidad entre los componentes de la mezcla. Se observaron cambios en el radical carbonilo ($1723, 1764, 1861\text{ cm}^{-1}$) y en los anillos aromáticos (1508 y 1980 cm^{-1}) relacionados con la incorporación de lignina en el compuesto.

Como se señaló de acuerdo a estos resultados el mecanismo de compatibilidad se basó en las atracciones que se generan entre los radicales acetyl de la lignina modificada y los anillos aromáticos del poliestireno reciclado y segundo por la dispersión de las partículas de lignina en la matriz, lo que beneficia las interacciones en la interfase.

Esto se respalda con el análisis DSC donde se observó que la T_g del compuesto ($104\text{ }^{\circ}\text{C}$) esta ubicada entre las T_g de sus componentes (rPS $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ y Lig $137\text{ }^{\circ}\text{C}$) y con el análisis TGA donde el punto de degradación térmica del poliestireno reciclado se elevó desde los 354°C hasta los 360°C del rPSL, gracias a la incorporación de la lignina, superando la temperatura de degradación del poliestireno virgen (352°C).

Agradecimiento

Se agradece al centro de Investigación de Polímeros Avanzados y su proyecto CIPA continuidad Cod R08C1002 por el total apoyo brindado a este estudio. Se agradece también a la Universidad del Bío Bío, al Département de génie chimique de la Université Laval, al Doctorado de Ciencias e Industria de la Madera y al Centro de Biomateriales y Nanotecnología de la Universidad del Bío Bío por facilitar el uso de su equipo SEM.

Bibliografía

- Canetti, M., De Chirico, A., Audisio, G. 2004. Morphology, Crystallization and Melting Properties of Isotactic Polypropylene Blended with Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*. (91): 1435–1442.
- Escobar, D., Mendizabal, E., Gonzáles-Núñez, R. 2008. Compatibilization of Poly(vinyl chloride) and Polystyrene Blends with Poly(styrene-co-n-methylolacrylamide). *Journal of Applied Polymer Science*. (110): 297–303.
- Gosselink, R. J. A., de Jong, E., Guran, B., Abächerli, A. 2004. Co-ordination network for lignin-standardisation, production and applications adapted to market requirements (EUROLIGNIN). *Industrial Crops and Products*. (20): 121–129.
- Kadla J., Kubo S. 2003. Miscibility and Hydrogen Bonding in Blends of Poly(ethylene oxide) and Kraft Lignin. *Macromolecules* (36): 7803-7811.
- Kadla J., Kubo S. 2004. Lignin-based polymer blends: analysis of intermolecular interactions in lignin–synthetic polymer blends. *Composites: Part A* (35): 395–400.
- Kadla J., Kubo S. 2005. Kraft Lignin/Poly(ethylene oxide) Blends: Effect of Lignin Structure on Miscibility and Hydrogen Bonding. *Journal of Applied Polymer Science*, (98): 1437–1444.
- Li, J., He, Y., Inoue Y. 2003. Thermal and mechanical properties of biodegradable blends of poly(L-lactic acid) and lignin. *Polymer International*. (52):949–955.
- Li Y., Sarkanen S. 2002. Alkylated Kraft Lignin-Based Thermoplastic Blends with Aliphatic Polyesters. *Macromolecules*. (35): 9707-9715.
- Liu C., Xiao C., Liang H. 2005. Properties and Structure of PVP–Lignin “Blend Films”. *Journal of Applied Polymer Science*. (95): 1405–1411.
- Mark Herman. 2004. Miscibility en *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. Wiley-Interscience, 3rd Edition, 7 Vol. 131-148.

Mark Herman. 2004. Morphology en Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley-Interscience, 3rd Edition, 7 Vol. 234-261.

Mark Herman. 2004. Glass Transition en Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley-Interscience, 3rd Edition, 2 Vol. 658-677.

Mousavioun P., Doherty W., George G. 2010. Thermal stability and miscibility of poly(hydroxybutyrate) and soda lignin blends. Industrial Crops and Products (32): 656–661.

Parashar, P., Ramakrishna, K., Ramaprasad, A.T. 2011. A Study on Compatibility of Polymer Blends of Polystyrene/Poly(4-vinylpyridine). Journal of Applied Polymer Science. (120): 1729–1735.

Pouteau C., Baumberger S., Cathala B., Dole P. 2004. Lignin–polymer blends: evaluation of compatibility by image analysis. C. R. Biologies. (327): 935–943.

Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. Industrial Crops and Products. (27): 202-207.

Thirtha, V., Lehman, R., Nosker, T. 2005. Glass transition phenomena in melt-processed polystyrene/polypropylene blends. Polymer engineering and science. (45): 1187–1193.

Zhou J., Luo X., Lin X., 2007. Studies on Rheological Property and Miscibility of Lignosulfonate/Polystyrene Blends. Materials Science Forum. (545): 463-466.

**VII. INCORPORACIÓN DE LIGNINA COMO ADITIVO
DEL POLIESTIRENO RECICLADO: ESTUDIO DE
SU INFLUENCIA EN LA DEGRADACIÓN DEL
POLÍMERO**

Incorporación de lignina como aditivo del poliestireno reciclado: Estudio de su influencia en la degradación del polímero

Resumen

El medio ambiente y los procesos de reciclaje ejercen un fuerte stress en las propiedades de los polímeros, reduciéndolas a medida que pasa el tiempo. Para disminuir esta influencia se incorporan aditivos que controlan el nivel de degradación que genera este stress. En los últimos años varios estudios señalan que la lignina posee propiedades antioxidantes, lo cual se ha investigado en varios poliolefinas vírgenes, pero no se presenta registro sobre poliolefinas recicladas.

Se compararon 4 tipos de mezclas: poliestireno virgen, poliestireno reciclado, poliestireno reciclado con aditivo anti-UV y poliestireno reciclado con lignina. Estas mezclas fueron expuestas a un ciclo constante de irradiación UV, temperatura y humedad. Se analizaron los cambios en su morfología (SEM), propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto y su índice de fluidez (MFI). Se analizó además los cambios en su estructura química y formación de radicales mediante FT-IR.

Los resultados señalan que la lignina reduce los niveles de degradación del poliestireno reciclado en niveles similares, y en algunos casos mejor que el aditivo anti UV utilizado. Los ensayos mecánicos de flexión, tensión y la determinación del índice de fluidez muestran una pequeña reducción de sus propiedades en comparación con la mezcla sin envejecimiento. El análisis de espectrografía infrarroja muestra la formación de radicales en la región $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. Estos resultados son prometedores en cuanto a la utilización de la lignina como aditivo para proteger y mejorar las propiedades de los polímeros reciclados.

Palabras clave: Lignina, poliestireno, fotodegradación, UV.

Abstract

Environment and recycling processes have a strong stress on the properties of the polymers, reducing as time passes. To reduce this influence additives that can control the level of degradation caused by this stress are incorporated, 4 types of blends were compared: Virgin polystyrene, recycling polystyrene, recycling polystyrene with anti-UV additive and recycled polystyrene with lignin. These mixtures were exposed to a constant cycle of UV irradiation, temperature and humidity. Changes in morphology (SEM), mechanical properties of tensile, flexural and impact and melt flow index (MFI) were analyzed. It also analyzed the changes in chemical radical formation and structure by FT-IR.

The results show that lignin reduced the degradation of recycled polystyrene at similar levels, and in some cases better than the anti UV additive used. Mechanical testing of flexural, tensile and melt flow index show a small reduction in properties compared to the blend without aging. The infrared spectroscopy analysis shows the formation of radicals in the region $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$. These results are promising in terms of the use of lignin as an additive for protecting and improving the properties of recycled polymers.

Keywords: Lignin, Polystyrene, Foto degradation, UV.

Introducción

La exposición continua de un polímero a los factores medio ambientales produce cambios en sus propiedades y/o estructura, debido a que los polímeros son particularmente sensibles a la temperatura y el tiempo. Esto es consecuencia de la presencia de enlaces intermoleculares débiles lo que genera cambios químicos y reordenamientos moleculares que reducen las propiedades óptimas antes de completar su tiempo de vida útil. Las poliolefinas son especialmente vulnerables a la oxidación, por ejemplo si el 1% de los enlaces C-C se rompen en un polímero de alto peso molecular el resultado es la formación de una cera oligomérica. (Mark, 2004; Singh y Sharma, 2008).

Dos procesos de degradación son de interés al trabajar con polímeros, la fotodegradación que es uno de los fenómenos más comunes a los que se ve expuesto un polímero durante su tiempo de vida útil, mientras que la termo degradación se presenta durante el procesamiento y reciclaje.

La fotodegradación se presenta cuando la luz es absorbida por una molécula reactiva (cromófera) o una impureza, generando un estado de excitación molecular que produce cortes de cadenas, entrecruzamiento, producción de radicales libres y reducción del peso molecular, efectos que se expande a las moléculas vecinas y genera la reducción de todas las propiedades. El cromóforo intrínseco más importante para la radiación solar en muchos polímeros comerciales es el grupo carbonilo, en forma de éster, amida, o quetona. (Mark, 2004; Waldman y De Paoli, 2008; Shyichuk y White, 2000).

La degradación térmica en una atmósfera inerte o en vacío representa el punto donde los enlaces químicos adquieren suficiente energía termal para romperse o acomodarse espontáneamente a tasas significativas. La mayor información proporcionada por un análisis termogravimétrico (TGA) es el número de etapas de descomposición distinguibles, la temperatura de inicio, la temperatura de la tasa máxima de pérdida de peso, y la cantidad de pérdida de material a cada temperatura. (Mark, 2004; Singh y Sharma, 2008)

El proceso de fotodegradación en el poliestireno se inicia con la absorción de la radiación UV por medio del anillo aromático debido a la transición de s_0 a s_1 , lo que genera el corte del enlace C-H del carbono principal unido al anillo aromático (Guillet, 1972). La degradación continúa lentamente por medio de una mezcla de reacciones de entrecruzamiento y rotura de cadenas debido a la oxidación. Uno de los signos observables más comunes es la decoloración o amarillamiento, aunque esto se presenta incluso en irradiación al vacío debido a la formación de secuencias conjugadas de dobles enlace.

El análisis infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) de poliestireno fotoirradiado muestra incremento en los peaks de absorción de diferentes bandas en el rango entre 1700 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} , indicando el aumento de radicales carbonilo como quetonas. Los productos principales generados son agua y dióxido de carbono, mientras que el oxígeno es el principal elemento absorbido desde el medio ambiente (Waldman y De Paoly, 2008; Torikai et al., 2002; Mark, 2004; Kiatkamjornwong et al., 1999; Kuzina y Mikhailov, 2001).

Durante los últimos años se han realizado investigaciones para el desarrollo de polímeros y aditivos de origen biológico que disminuyan o reemplacen el uso de derivados del petróleo; entre ellos el uso de la lignina como aditivo o relleno ha generado resultados variados (Stewart, 2008).

Los estudios señalan comportamientos variados en cuanto a la lignina como antioxidante. Alexy et al. (2000) analizaron el efecto antioxidante en polipropileno (PP) y sus resultados señalaron que el uso de lignina retrasa el inicio del proceso de fotodegradación y en polietileno de baja densidad (LDPE) se observó que en concentraciones sobre el 10% la lignina actúa como un activador del proceso de degradación. En cuanto a la resistencia térmica Fernández et al. (2006) mezclaron polivinil acetato (PVA) con 5% de lignina, luego de 96 horas de irradiación UV; sus resultados señalaron que el punto de inicio de la termodegradación en el caso del PVA pasa de 270°C a 264°C , mientras que la mezcla de PVA con 5% de lignina paso de 263°C a 273°C , mejorando la resistencia térmica del compuesto en 10°C .

Pucciariello et al., (2010) analizaron la foto degradación de policaprolactona (PCL) con lignina y llegaron a la conclusión que la lignina actúa como un antioxidante al ser mezclada con diferentes polímeros, retardando la rotura de cadenas gracias a que previene la absorción de la radiación UV.

La degradación puede ser evaluada por diversos métodos. Por ejemplo en las señales obtenidas por espectroscopia infrarroja (FT-IR), en la morfología observada con microscopia electrónica de barrido (SEM), la variación en el peso molecular pueden ser relacionada con el índice de fluidez (MFI), los cambios en las propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto y en las propiedades térmicas determinadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA) (Fernández et al., 2011; Silva et al., 2005; Mark, 2004).

El objetivo de esta investigación es evaluar como la incorporación de lignina ha modificado el comportamiento del poliestireno reciclado frente a la foto y termodegradación. Para esto se realizó una mezcla de poliestireno expandido reciclado, proveniente de envases de embalaje de electrodomésticos, con un 5% de lignina acetilada proveniente del licor negro de pulpaje Kraft de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*. Además como elementos de control y comparación se utilizaron: poliestireno virgen Styron 678D, poliestireno reciclado sin aditivos y poliestireno reciclado con un protector UV de uso comercial.

Las mezclas se cortaron en probetas que fueron expuestas a un proceso de envejecimiento acelerado con ciclos alternados de irradiación UV, temperatura y humedad relativa.

Para determinar la fotodegradación del compuesto se evaluó los cambios en su morfología, estructura química, índice de fluidez y propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto. Para la evaluación de la termo degradación se utilizó un análisis termogravimétrico y calorimetría diferencial de barrido.

Metodología experimental

Materiales

La matriz polimérica esta constituida por poliestireno expandido reciclado (rPS), proveniente de empaques, fue lavado con agua caliente y limpiado de contaminación. El rPS fue prensado en caliente a 120°C y 4 bar de presión para retirar el aire de su estructura, luego fue molido en pellets con una dimensión promedio de 1 a 2 mm. Estos pellets fueron secados a 80°C durante 24 horas.

El poliestireno virgen PS (STYRON 678D) fue suministrado por Dow Chemicals Co. Este tiene un índice de fluidez de 10 g/10 min y una densidad de 1.05 g/cm³. Como aditivo UV se utilizó Tinuvin 123 S fabricado por BASF, que es un estabilizador HALS (Hindered Amine Light Stabilizers) de uso común en varios tipos de polímeros. Se usó en un 0,5% en peso de mezcla según lo recomendado por el fabricante.

La lignina (L) utilizada en este estudio fue caracterizada en el capítulo 2. Fue obtenida del pulpaje Kraft de una mezcla de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* en partes iguales. El licor negro fue precipitado con ácido sulfúrico, se filtró y el sedimento fue lavado con agua destilada y ácido clorhídrico alternadamente. La lignina fue modificada con una solución de anhídrido acético, sin catalizador, a 120°C durante 4 horas. El sólido fue lavado con etanol y acetona para retirar el exceso de anhídrido acético y ácido acético, y posteriormente secado a 60 °C durante 16 horas.

Extrusión

Los componentes fueron secados durante 24 horas a 90°C para eliminar la humedad en su estructura. El ensayo de extrusión fue realizado en un equipo Haake Rheomex TW-100 de doble tornillo. El flujo de alimentación fue de 0.98 kg/h y el perfil de temperatura en la zona de los husillos fue de 175°C, 180°C, 185°C y de 190°C a la salida.

A continuación el material fue prensado en caliente a 180°C y 120 bar de presión, con un tiempo de pre-prensado de 15 minutos y 10 minutos de prensado, luego se lo dejó enfriar manteniendo la presión durante 15 minutos, se retiraron las placas obtenidas y se procedió a cortar las probetas necesarias para la evaluación de las propiedades.

Se realizaron 4 diferentes mezclas con 3 repeticiones cada una. Poliestireno cristal (PS), poliestireno reciclado (rPS), poliestireno reciclado con 0,5% de aditivo UV (rPSA) y poliestireno reciclado con 5% de lignina acetilada (rPSL).

Envejecimiento intensivo

Para los ensayos de envejecimiento se utilizó la norma ASTM G154. Una estufa modificada para albergar 16 lámparas UVA y UVB de forma alternada con una separación entre ellas de 3 cm desde su punto central, con un diámetro de 12 mm y una longitud de 300 mm. Las lámparas UVA y UVB fueron de 8 Watt con una frecuencia de onda centrada en 350 nm para la primera y de 300 nm para la segunda. Estas frecuencias se acoplan de forma adecuada a la radiación ultravioleta de la luz solar. El nivel de irradiación en la superficie de las probetas fue de 0,89 W/m², el cual se mantuvo constante utilizando un controlador de tensión de corriente. Las lámparas tenían una altura de 35 mm con la superficie de las probetas.

Se establecieron 2 ciclos de envejecimiento alternados de 8 horas a 60°C con las lámparas encendidas y 4 horas a 50°C en oscuridad y aspersion de agua al inicio del ciclo. Bajo estas condiciones las probetas fueron expuestas a ciclos de fotodegradación, termodegradación y degradación hidrolítica.

Se realizaron 2 ensayos de envejecimiento. El primero para las probetas utilizadas en los ensayos mecánicos, SEM y MFI, donde las probetas fueron cortadas en sus dimensiones finales, de 2,5 mm de espesor, el ensayo duró 8 semanas. El segundo ensayo para láminas de 0,5 mm de espesor que fueron utilizadas para los ensayos térmicos y FT-IR, tuvo un tiempo de 300 horas de irradiación.

Análisis Experimental

Termodegradación

Para determinar la resistencia a la termodegradación de los compuestos se utilizó análisis termo gravimétrico (TGA). En un equipo TA Instruments modelo TGA Q50 se colocó 10 mg de compuesto, se calentó desde 50°C hasta 600°C a una tasa de calentamiento de 10°C por minuto bajo un flujo de nitrógeno de 30 ml/min. Se midió la disminución en el peso y la velocidad de esta disminución.

Para determinar la temperatura de transición vítrea se utilizó un equipo Mettler Toledo modelo DSC 822e. Se colocó 10 mg de compuesto en una capsula de aluminio sellada, en un rango de temperatura desde 50°C hasta 200°C bajo un flujo de nitrógeno de 30 ml/min.

Espectroscopia infrarroja

Para este análisis se utilizó un equipo Perkin-Elmer modelo FT-112 Spectrum Two ATR. Se evaluó el rango entre 500 y 4000 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 60 repeticiones. Se utilizaron láminas de 0,5 mm de espesor y las mediciones se hicieron antes y después del proceso de envejecimiento.

Microscopia electrónica de barrido

Se utilizó un equipo JEOL modelo JSM-6610LV. Se tomaron fotogramas de la superficie de las probetas antes y después del ensayo de envejecimiento. Las probetas fueron de 5 mm^2 , recubiertas con una capa microscópica de oro.

Ensayos mecánicos

Se midieron las propiedades mecánicas de tensión, flexión e impacto de los compuestos. El ensayo de tensión fue realizado en un equipo Zwick/Roell modelo Z020, a una velocidad de ensayo de 1 mm/min, las probetas median 2,5 x 9,53 x 63,5 mm (ASTM D638). En el ensayo de flexión se utilizó un equipo Instron modelo 4468, la velocidad del ensayo fue de 1,28 mm/min, sus dimensiones fueron 2,5 x 12,7 x 80 mm (ASTM D790), la distancia entre soportes fue de 48

mm. Por ultimo para el ensayo de impacto se utilizó un equipo Dynisco modelo API 390AJ, se utilizaron probetas de 2,5 x 12,7 x 63,5 mm (ASTM D256) con muesca. Los ensayos se realizaron a temperatura ambiente.

Índice de fluidez

Para la determinación del índice de fluidez se aplicó la norma ASTM D1238, se utilizó un equipo Dynisco MFI modelo D4004HV. El material se obtuvo de las probetas utilizadas en los ensayos mecánicos. Las condiciones de ensayo fueron 200°C, 5 kg de peso y un precalentado en la cámara de 5 minutos.

Resultados

Morfología

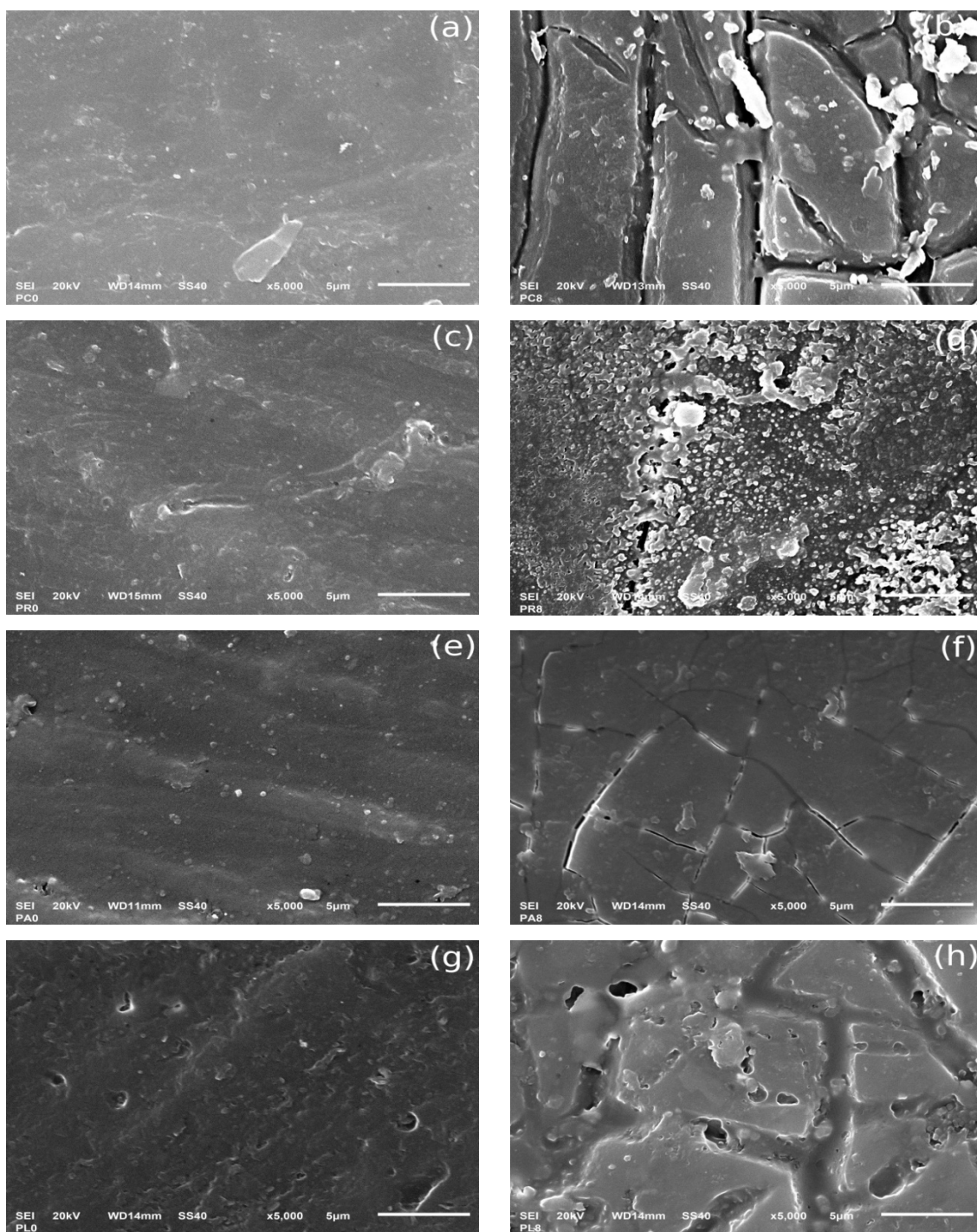


Figura VII.1 Morfología de las mezclas antes y después del envejecimiento. PS (a,b), rPS (c,d), rPSA (e,f), rPSL (g,h).

En la figura VII.1 se observan los fotogramas de las mezclas antes y después de 8 semanas de envejecimiento.

Las imágenes se realizaron con una magnificación de 5000X, la línea de escala es de 5 μm . Se observan que antes del proceso de envejecimiento la superficie de las muestras (a, c, e, g) es homogénea, no hay formación de grupos, grietas. Tampoco se observa la presencia de daño superficial o separación de fases.

Luego de 8 semanas de envejecimiento se observa el deterioro en cada una de las muestras, todas presentan daño superficial en diferentes niveles, el PS (VII.1b) muestra rotura en la superficie debido a la presencia de grietas lo que genera bloques. El daño es más notorio en la mezcla rPS (VII.1d), se presenta formación de gránulos en toda su superficie, grietas y pérdida de la continuidad estructural. En la mezcla de rPSA (VII.1f) se observan grietas delgadas a través de toda la superficie, formación de pequeños gránulos y no se ha perdido su continuidad estructural. La mezcla rPSL (VII.1h) presenta canales superficiales, gruesos, se observa la formación de pequeños gránulos y huecos, no se observa pérdida de la continuidad superficial.

Las grietas que se presentan en la superficie pueden ser atribuidas a la ruptura de cadenas y entrecruzamiento, además la generación de gránulos se presenta cuando la estructura ha perdido continuidad en el compuesto. Estos resultados son similares a lo obtenido por Sousa et al. (2006) y Oliveira et al. (2008) quienes analizaron la fotodegradación de PS, observando que en el primer caso a las 4 semanas y en el segundo a las 6 semanas se presentan las primeras señales de fractura de la superficie, y luego a las 12 semanas Oliveira et al. (2008) observaron la formación de gránulos, fractura y huecos, siendo estos los signos de un alto nivel de degradación.

Grupos funcionales

En la figura VII.2 se presentan los espectrogramas de los ensayos de FT-IR de las mezclas en el rango entre 1100 cm^{-1} y 1800 cm^{-1} . Este rango fue escogido porque en el se presentan los cambios mas importantes debido al proceso de

envejecimiento, eso es en la zona de los 1700 cm^{-1} y 1200 cm^{-1} . No se observaron cambios en la región de 3400 cm^{-1} correspondiente a la presencia de OH, esto es atribuido a la reacción de esterificación de la lignina acetilada.

En las figuras VII.2 (a, b, c y d) la línea punteada representa las mezclas antes de envejecimiento y la línea continua representa las mezclas después de 300 horas de envejecimiento. La figura VII.2(e) presenta la diferencia obtenida mediante el software PerkinElmer Spectrum antes y después del envejecimiento en el rango señalado.

Se observó un aumento en la intensidad en las señales correspondientes al grupo carbonilo C=O que se encuentran en el rango entre $1690 - 1760\text{ cm}^{-1}$, estas señales se encuentran asociadas a la degradación del poliestireno y corresponden a rotura de cadenas y formación de radicales. Resaltan las señales en 1750 , 1735 , 1716 , 1700 , 1690 cm^{-1} , lo cual es común en la degradación del poliestireno según lo reportado por otros autores (Torikai y Shibata, 2002; Bottino et al., 2004; Nagai et al., 2005).

En el caso de la muestra rPSL el aumento de las señales en el rango $1700 - 1800\text{ cm}^{-1}$ fue mayor, lo que se observa claramente en la figura VII.2d. Antes del proceso de envejecimiento se observó que ya existe un aumento, en esta región, en comparación con los compuestos que no contienen lignina, esto fué por presencia de enlaces C=O tanto en la estructura de la lignina como a la acetilación con la que fue modificada. El proceso de envejecimiento incrementa la presencia de los enlaces carbonilo debido a la ruptura de cadenas y reacciones de entrecruzamiento entre la lignina modificada y la matriz.

El compuesto rPSL presentó además incremento en la intensidad de las señales que se encuentran en el rango entre 1150 y 1300 cm^{-1} . Estas señales corresponden a grupos funcionales éter y alcohol fenil que se formaron debido al rompimiento de cadenas en la lignina lo que dejó libre a los anillos aromáticos que reaccionan formando estos compuestos. En la figura VII.2e se observa en los compuestos PS, rPS y rPSA una señal en 1473 cm^{-1} , la que corresponde a la

presencia de enlaces C-H resultado del rompimiento de cadenas al degradarse, también se observa que el uso del aditivo antiUV redujo la potencia de la señal, mientras que en la mezcla con lignina rPSL esta no se observa.

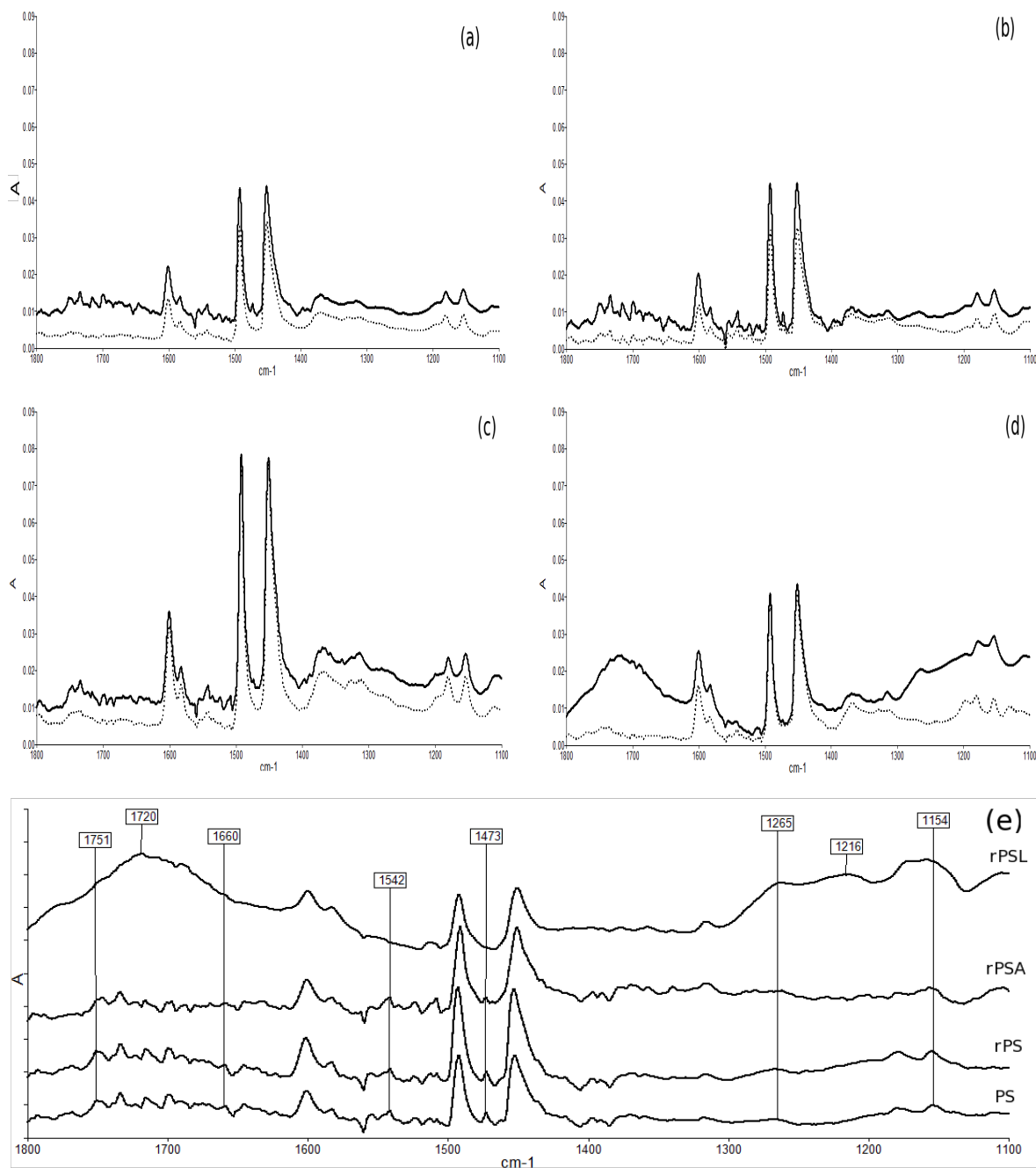


Figura VII.2 Espectrograma FT-IR: PS (a), rPS (b), rPSA (c), rPSL (d), diferencia entre espectros (e).

Índice de fluidez

En los procesos de degradación la medición del peso molecular es una herramienta útil para evaluar los cambios generados. Uno de los métodos que señalan como se ha modificado el peso molecular en un compuesto es el índice de fluidez MFI (Fernandes et al., 2011).

En la figura VII.3 podemos observar el MFI de las diferentes muestras, se realizaron 5 ensayos de cada mezcla y se presentan los valores promedios junto con su variación.

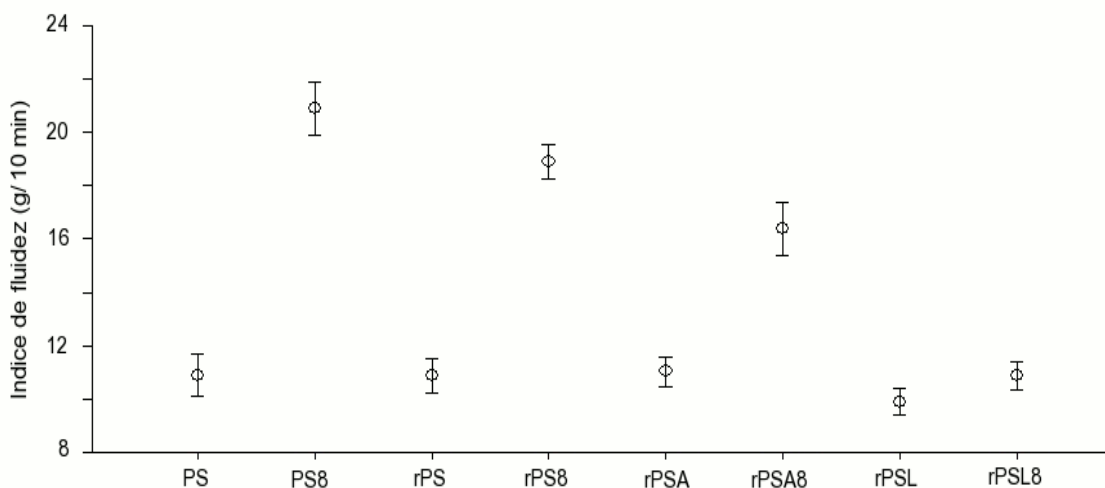


Figura VII.3 Índice de fluidez de las mezclas antes y después del envejecimiento.

Se observa que el MFI de las mezclas sin envejecimiento son similares, con valores entre 10 y 12 g/10 min con promedio de 10,9 para el PS y rPS, en la mezcla rPSL la incorporación de lignina disminuye el MFI promedio a 9,9 g/10 min mientras que la incorporación del aditivo eleva el promedio a 11,0 g/10 min.

Luego de 8 semanas de envejecimiento los cambios en el MFI de las mezclas son claros: la mezcla PS casi duplica al valor inicial desde los 10,9 g/10 min hasta los 20,9 g/10 min (PS8). El rPS también presenta un cambio importante elevando el MFI desde los 10,9 g/10 min hasta los 18,9 g/10 min luego del envejecimiento (rPS8). La incorporación del aditivo reduce este cambio, pero aún es importante

desde los 11,0 g/10 min hasta los 16,4 g/10 min lo que significa un aumento del 45% (rPSA8). En cambio en la mezcla rPSL se observa que gracias a la incorporación de lignina el aumento del MFI es mínimo donde pasa de 9,9 g/10 min hasta 10,9 g/10 min promedio (rPSL8).

Estos resultados confirman que la incorporación de lignina reduce la disminución en el peso molecular promedio del material envejecido, lo que sugiere una acción protectora de la lignina. Pucciariello et al. (2008) señalaron que la actividad estabilizadora de la lignina es debido a la presencia de grupos fenoles lo que le permite actuar como eliminador de radicales lo que alarga el proceso de degradación.

Propiedades mecánicas

En la tabla VII.1 se presenta los resultados de los ensayos mecánicos de flexión, tensión e impacto antes y después del proceso de envejecimiento. Los valores al punto de ruptura de fuerza y deformación pueden ser un indicativo práctico del índice de degradación y permiten observar claramente la reducción en las propiedades debido al envejecimiento.

La primera señal física de degradación fue el amarillamiento de las probetas a partir de la tercera semana de envejecimiento. Este cambio en el color se fue acentuando a medida que pasaban las semanas. Luego de las 8 semanas de ensayo las probetas se volvieron frágiles y quebradizas a la manipulación, por lo cual su manejo debió hacerse con extremo cuidado. Un comportamiento similar reportaron Feldman y Banu (1997) al mezclar PVC con lignina, luego de 7 días de envejecimiento las probetas se volvieron quebradizas.

Tabla VII.1 Resumen propiedades mecánicas antes y después del envejecimiento.

	Flexión			Tensión			Impacto	
Mezcla	Fuerza al punto ruptura (kN)	Deform. al punto ruptura (mm)	Módulo en flexión (MPa)	Fuerza al punto ruptura (kN)	Deform. al punto ruptura (mm)	Módulo en tensión (MPa)	Resistencia al impacto (kJ/m ²)	Energía adsorbida (J)
PS	0,074	3,026	2947	0,212	0,135	2875	1,042	0,031
PS8	0,038	1,432	2972	0,054	0,029	2650	1,091	0,033
rPS	0,040	1,566	2740	0,115	0,075	2842	1,026	0,031
rPS8	0,018	0,507	3027	0,046	0,022	2552	1,045	0,031
rPSA	0,047	1,650	3322	0,099	0,078	3000	1,239	0,036
rPSA8	0,023	0,672	3083	0,043	0,021	1674	1,077	0,032
rPSL	0,050	1,861	3082	0,165	0,086	3276	1,167	0,037
rPSL8	0,037	1,380	3136	0,088	0,067	2377	1,176	0,036

En los ensayos de flexión (figura VII.4) y tensión (figura VII.5) se observó una reducción entre el 22% y 80% de la deformación y entre el 26% y 75% de la carga soportada al punto de ruptura. Esto es debido al rompimiento de cadenas, las cuales reducen estas propiedades mecánicas. Antes del ensayo de envejecimiento el poliestireno cristal presenta la mayor resistencia y deformación al punto de ruptura tanto en flexión (0,07 kN y 3,03 mm) como en tensión (0,21 kN y 0,13 mm) mientras que el poliestireno reciclado y sus mezclas presentan valores menores.

En flexión (figura VII.4) el poliestireno reciclado presenta valores iniciales alrededor de los 0,04 kN y 1,57 mm. El uso del aditivo eleva estos valores pero no de forma significativa (0,05 kN y 1,65 mm), mientras que la incorporación de lignina ya marca una diferencia elevando la resistencia a 0,05 kN con una deformación de 1,86 mm. Luego de las 8 semanas de envejecimiento la reducción en los valores es notable, en el caso de PS los valores se reducen hasta 0,04 kN y

1,43 mm, los cuales son muy cercanos a los valores iniciales del poliestireno reciclado, en tanto que este (rPS) presenta los valores más bajos entre los compuestos envejecidos con una resistencia de solo 0,02 kN y 0,51 mm de deformación. La incorporación de un aditivo, rPSA8, reduce la disminución de las propiedades pero no de forma importante (0,02 kN y 0,67 mm). El mejor comportamiento se observó en la mezcla con lignina rPSL8, la cual reduce la degradación de las propiedades hasta 0,04 kN con 1,38 mm de deformación, valores que son similares al del poliestireno cristal degradado y que no presentan diferencia estadística con los del poliestireno reciclado antes del envejecimiento.

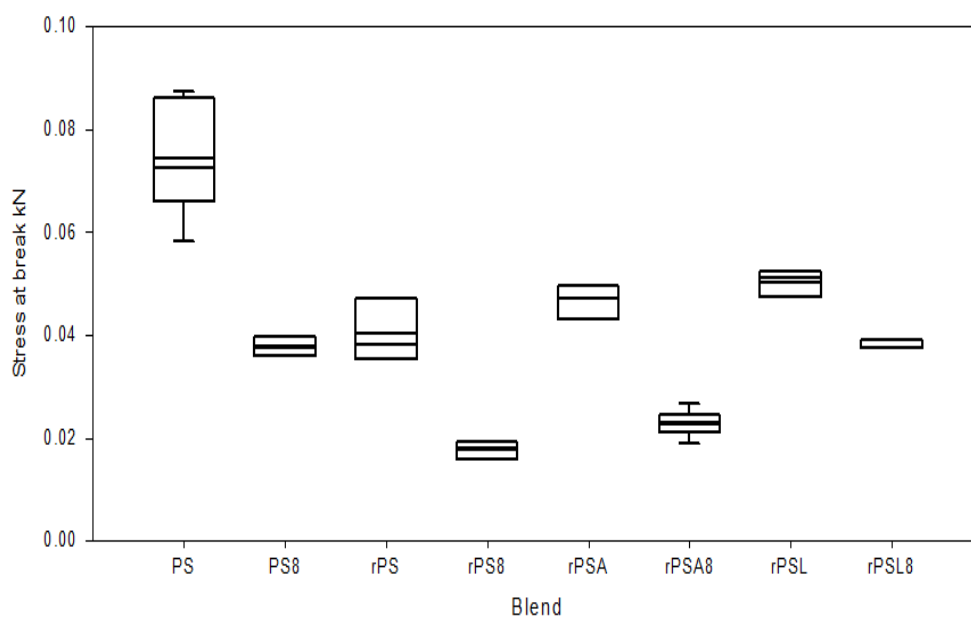


Figura VII.4 Ensayo de flexión, resistencia a la ruptura, antes y después del envejecimiento.

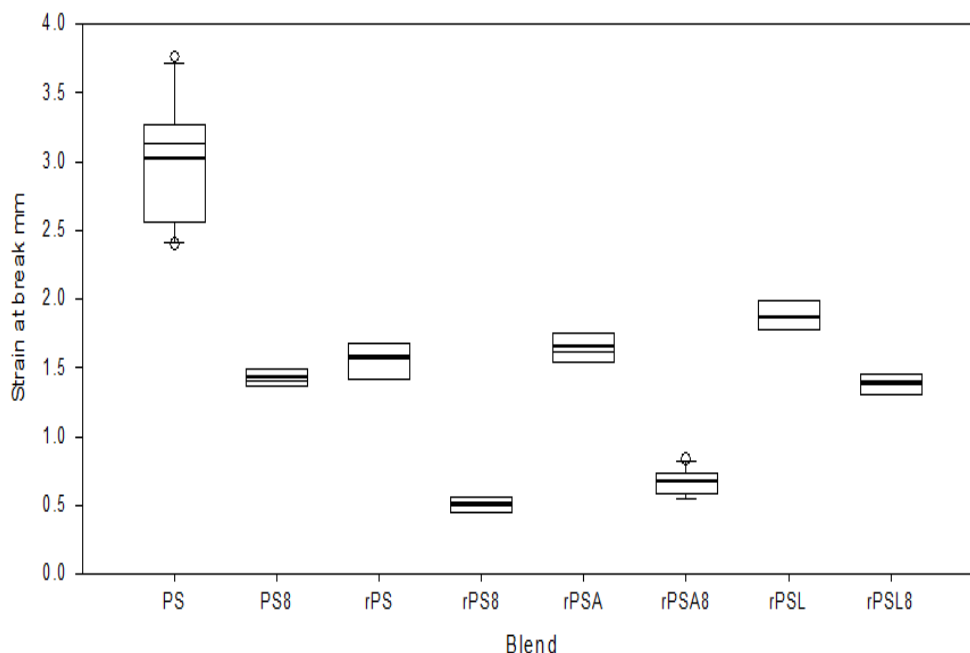


Figura VII.5 Ensayo de flexión, deformación a la ruptura, antes y después del envejecimiento.

En tensión (figura VII.5) se repite el comportamiento observado anteriormente. El poliestireno (PS8) reduce sus propiedades en más del 75% (0,05 kN y 0,03 mm). De igual forma ocurre con el poliestireno reciclado desde 0,12 kN y 0,07 mm hasta 0,05 kN y 0,02 mm después del envejecimiento, estos valores son similares a los obtenidos al mezclarse poliestireno reciclado con el aditivo UV (0,04 kN, 0,02 mm), no presentándose una diferencia importante en la resistencia entre estos compuestos luego del envejecimiento.

Estos cambios son menores en la mezcla de poliestireno reciclado con lignina. Así antes del proceso de envejecimiento la mezcla poseía una resistencia de 0,17 kN con deformación de 0,09 mm, para luego de 8 semanas, reducirse a 0,09 kN con una deformación de 0,07 mm, siendo este el mejor comportamiento entre las diferentes mezclas. Aquí se observa como la incorporación de lignina ayudo a reducir el daño provocado por el envejecimiento, permitiendo niveles mayores de resistencia y sobretodo deformación versus los otros compuestos.

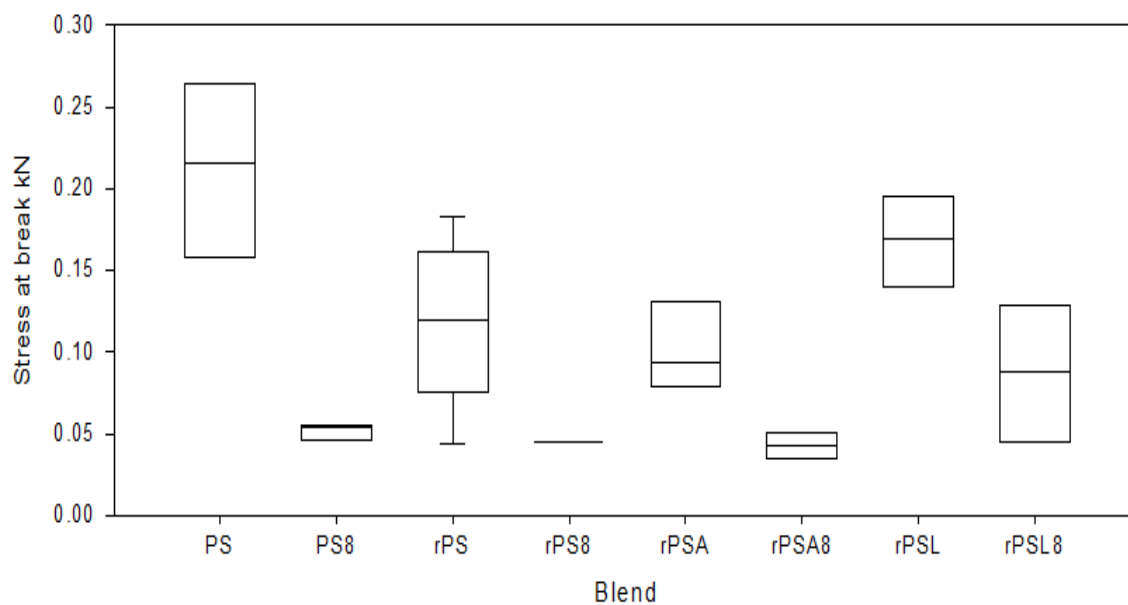


Figura VII.6 Ensayo de tensión, resistencia a la ruptura, antes y después del envejecimiento.

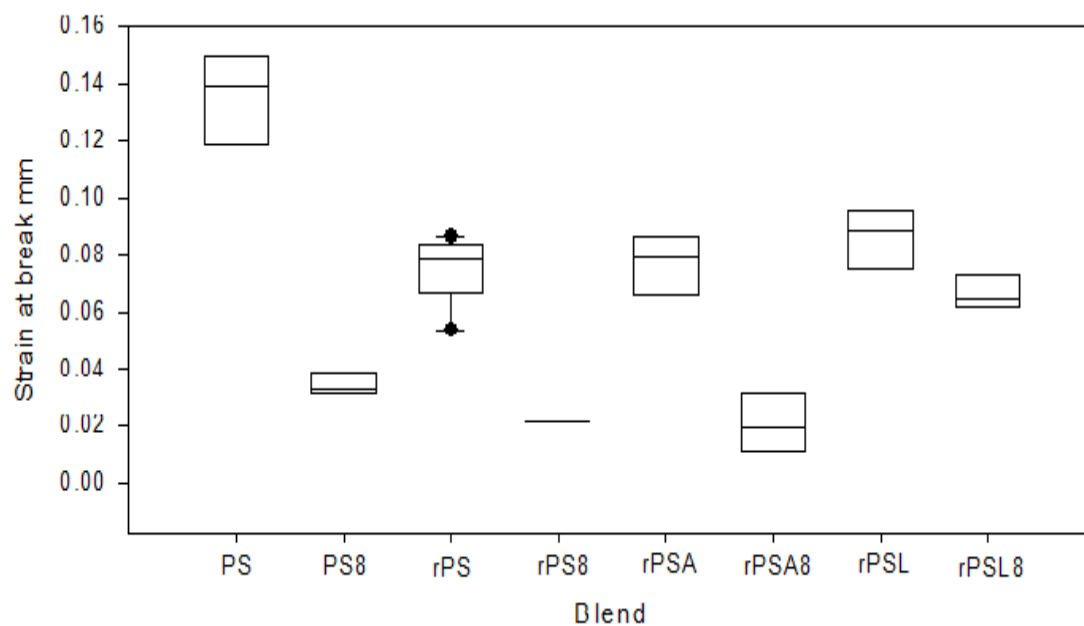


Figura VII.7 Ensayo de tensión, deformación a la ruptura, antes y después del envejecimiento.

Debido a la baja deformación los cambios en los módulos elásticos en flexión y tensión no son notorios, lo cual se puede atribuir a que durante la degradación se presentan reacciones de rompimiento y entrecruzamiento de cadenas, lo que reduce la variación en los valores de los módulos.

En el ensayo de impacto la resistencia al impacto no cambió de forma importante, mientras que la energía absorbida presenta cambios entre mezclas pero el envejecimiento no genera cambios importantes entre los valores antes y después de esta. Este resultado se explica por dos motivos. Primero en el proceso de degradación se presentan también reacciones de entrecruzamiento al interior de la matriz lo que mantiene y en algunos casos refuerza la resistencia al impacto. Junto a esto la capa degradada es tan frágil que al momento del impacto impide que la fuerza sea transferida durante el ensayo, lo que hace que los resultados correspondan solamente a la sección interna no degradada (Fernández et al., 2011).

Propiedades térmicas

En la tabla VII.2 se presentan los resultados de los ensayos de TGA y DSC. El envejecimiento altera la resistencia térmica de las mezclas reduciendo la temperatura de inicio de la degradación, lo cual se explica por la ruptura de cadenas y generación de radicales libres que se descomponen con mayor facilidad a una menor temperatura. Se observa que en general el uso de un aditivo protector o de la lignina mejoró la resistencia térmica del poliestireno reciclado, protegiendo al material de un mayor deterioro de sus propiedades.

Tabla VII.2 Propiedades térmicas antes y después del envejecimiento.

Mezcla	Inicio degradación (°C)	Peak Degradación DTG (°C)	Temp. Transición Vítrea (°C)
PS	352	432	96
PS8	332	407	96
rPS	354	411	106
rPS8	334	405	104
rPSA	358	409	106
rPSA8	338	408	105
rPSL	360	411	106
rPSL8	336	409	105

El proceso de envejecimiento acelerado modificó el punto de inicio de la termo degradación de los compuestos, disminuyéndolos en todos los casos. En la figura VII.6 se presenta los resultados del ensayo TGA en el rango entre 300 y 500°C, se escogió este rango pues en el se presentó el punto de inicio de la degradación. Se observó que en el PS este disminuyó desde los 352°C a los 332°C y el rPS bajo de 354°C a 334°C. El uso del aditivo de protección UV en la mezcla rPSA produjo una disminución de 20°C desde 358°C hasta los 338°C, que es la menor entre todas las mezclas.

La incorporación de lignina en la mezcla modificó el punto de inicio de la degradación térmica en dos aspectos. Primero antes del envejecimiento elevó el punto hasta los 360°C, lo cual es el mayor entre las mezclas, y luego del ensayo de envejecimiento la reducción fue hasta los 336°C, la cual es superior al de las mezclas PS y rPS. Resultados similares fueron observados por Cunxiu et al. (2004) y por Silva et al. (2005) en mezclas de polivinil piridina (PVP) con lignina, lo que confirma las propiedades antioxidantes de la lignina en la mezcla.

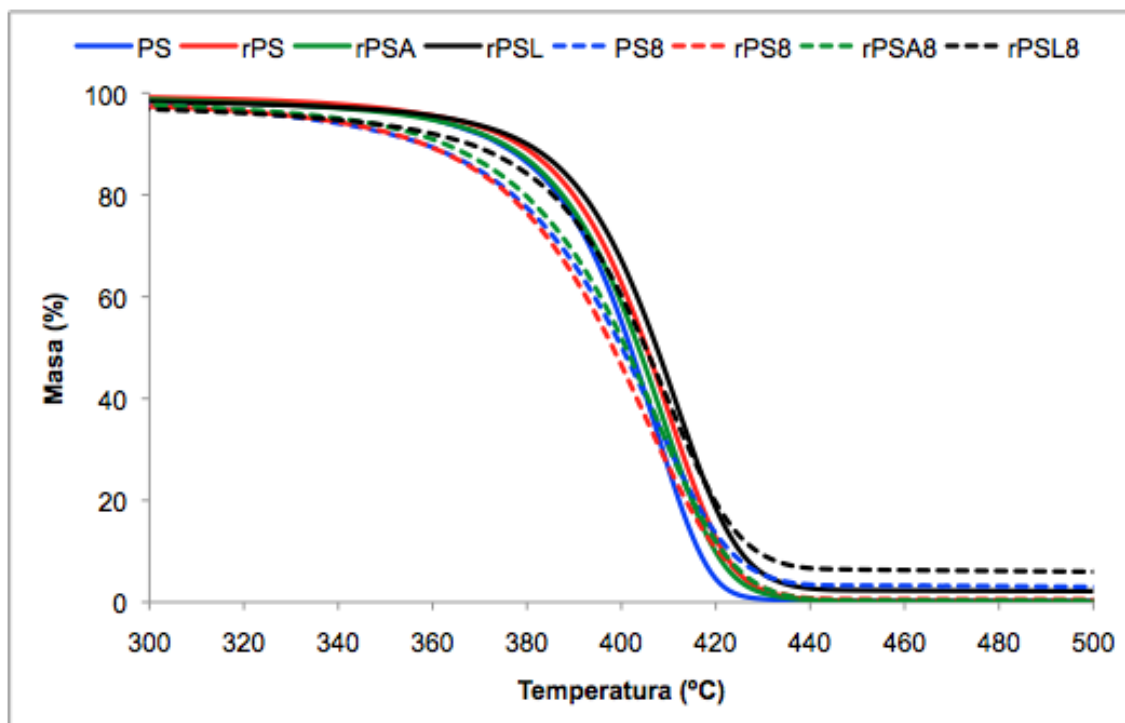


Figura VII.8 Análisis TGA, mezclas antes y después del envejecimiento.

El poliestireno virgen fue más susceptible a este deterioro, lo que se pudo observar en el peak de degradación que presenta una reducción desde los 432°C a los 407°C después del envejecimiento. Mientras que las mezclas con poliestireno reciclado no presentaron una disminución importante, esto debido a que las cadenas más débiles que conformaban el poliestireno reciclado ya han sufrido un deterioro por los procesos de reciclaje, lo que se traduce en un menor peak del compuesto antes de ser irradiado (411°C) y una reducción menor luego del proceso de envejecimiento. Se observó que se presenta un solo peak de degradación en todos los compuestos y que la incorporación de lignina o de un aditivo antioxidante redujo los cambios en el peak de degradación.

La temperatura de transición vítrea (T_g) luego del envejecimiento presentó cambios menores esto se explica porque la energía necesaria para mover las moléculas al interior de la matriz no disminuye, aun cuando existan cadenas más cortas, manteniendo la T_g sin un cambio importante.

Conclusiones

El proceso de envejecimiento deteriora las propiedades de las mezclas, generando decoloración y aumentando la fragilidad del compuesto volviéndolo altamente quebradizo, lo que reduce las posibilidades de reciclaje y reutilización del material.

La degradación luego del envejecimiento fue observada claramente en las imágenes obtenidas por medio de SEM, las cuales mostraron la presencia de grietas, huecos y pérdida de la continuidad estructural en las mezclas PS y rPS en comparación con la mezcla con aditivo o lignina (rPSA, rPSL), donde el nivel de las grietas fue menor y no se observó la presencia de gránulos o pérdida de la continuidad estructural.

Como se ha podido observar en los resultados de los diferentes ensayos la incorporación de lignina en la matriz de poliestireno reciclado redujo el daño que generó el proceso de envejecimiento. Esto se aprecia al analizar la poca variación debido al envejecimiento que experimenta el índice de fluidez del rPSL desde 9,9 g/10 min hasta 10,9 g/10 min, en comparación al rPS que desde 10,9 g/10 min se incrementa hasta los 18,9 g/10 min.

Las propiedades mecánicas confirman lo señalado anteriormente, donde el envejecimiento redujo la resistencia en flexión y tensión entre un 54 al 74% y la deformación en un 65 y 79% en las mezclas PS y rPS mientras que la mezcla rPSL la resistencia y la deformación se redujo en un 22 y 47% respectivamente.

El nivel de protección que brinda la lignina acetilada es comparable y en algunos casos superior al que se da al incorporar el aditivo antiUV (Tinubin 123). Lo que se observa al comparar los resultados de la mezcla rPSA que disminuyó su resistencia en flexión en un 51% con una reducción de su deformación del 59% mientras que en tensión su resistencia fue 57% menor y su deformación 73% menos que su valor antes del envejecimiento.

La elevación del punto de inicio de la termodegradación fue otro beneficio obtenido de la incorporación de lignina en la mezcla, tanto antes como después del proceso de envejecimiento. El punto de inicio de la termodegradación antes del envejecimiento se elevó desde los 357 °C (rPS) hasta los 360 °C al incorporar lignina (rPSL). El envejecimiento acelerado afectó reduciendo el punto de inicio de la termodegradación a los 334 °C en la mezcla rPS8 y a los 336 °C en rPSL8.

El mecanismo de protección se da gracias a que los grupos fenoles de la lignina reaccionan con los radicales libres que se forman de la rotura de cadenas en el PS. Esto se puede inferir al analizar los espectros obtenidos por FT-IR. Los cuales confirman que la incorporación de lignina reduce el nivel de degradación en el poliestireno reciclado.

Agradecimiento

Se agradece al centro de Investigación de Polímeros Avanzados y su proyecto CIPA continuidad cod R08C1002 por el apoyo brindado a este estudio. Se agradece también a la Universidad del Bío Bío, al Département de génie chimique de la Université Laval, al Doctorado de Ciencias e Industria de la Madera y al Centro de Biomateriales y Nanotecnología por facilitar el uso de su microscopio electrónico.

Bibliografía

Alexy, P., Kosíková B., Podstránska, G. 2000. The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer* (41): 4901-4908.

Bottino, F.A., Cinquegrani, A.R., Di Pasquale, G., Leonardi, L., Pollicino, A. 2004. Chemical modifications, mechanical properties and surface photo-oxidation of films of polystyrene (PS). *Polymer Testing*. (23) 405–411.

Cunxiu, G., Donghua, C., Wanjun, T., Changhua, L., 2005. Properties and Thermal Degradation Study of Blend Films with Poly(4-Vinylpyridine) and Lignin. *Journal of Applied Polymer Science*. (97): 1875–1879.

Feldman, D., Banu, D. 1997. Contribution to the study of rigid PVC polyblends with different lignins. *Journal of Applied Polymer Science*. (66): 1731-1744.

Fernandes, D.M., Winkler Hechenleitner A.A., Radovanovic A.E., Gómez Pineda E.A. 2006. Thermal and photochemical stability of poly(vinyl alcohol)/modified lignin blends. *Polymer Degradation and Stability* (91): 1192-1201.

Fernandes L.L, Freitas C.A., Demarquette N.R., Fachine G.J.M. 2011. Photodegradation of Thermodegraded Polypropylene/ High-Impact Polystyrene Blends: Mechanical Properties. *Journal of Applied Polymer Science*, (120): 770–779.

Guillet, J.E. 1972. Fundamental processes in the UV degradation and stabilization of polymers. *Pure Appl. Chem*. (30): 135-144.

Kiatkamjornwong S., Sonsuk M., Wittayapichet S., Prasassarakich P., Vejjanukroh P. 1999. Degradation of styrene-g-cassava starch filled polystyrene plastics. *Polymer Degradation and Stability*. Vol (66): 323-335.

Kuzina, S.I., Mikhailov, A.I. 2001. Photo-oxidation of polymers 4. The dual mechanism of polystyrene photo-oxidation: a hydroperoxide and a photochain one. *European Polymer Journal* (37): 2319-2325.

Mark, Herman. 2004. Degradation en Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Wiley-Interscience, 3rd Edition, 6 Vol. 1-49.

Nagai, N., Matsunobe, T., Imai, T. 2005. Infrared analysis of depth profiles in UV-photochemical degradation of polymers. *Polymer Degradation and Stability* (88) 224-233.

Oliveira, C.F.P., Carastan, D.J., Demarquette, N.R., Fachine, G.J.M. 2008. Photooxidative Behavior of Polystyrene–Montmorillonite Nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*. (48): 1511-1517.

Pucciariello, R., Bonini, C., D'Auria, M., Villani, V., Giammarino, G., Gorrasi, G. 2008. Polymer Blends of Steam-Explosion Lignin and Poly(e-caprolactone) by High-Energy Ball Milling. *Journal of Applied Polymer Science*. (109): 309–313.

Pucciariello, R., D'Auria, M., Villani, V., Giammarino, G., Gorrasi, G., Shulga, G., 2010. Lignin/Poly(e-Caprolactone) Blends with Tuneable Mechanical Properties Prepared by High Energy Ball-Milling. *Journal Polym Environ* (8): 326–334.

Silva, M.F., da Silva, C.A., Fogo, F.C., Pineda, E.A.G., Hechenleitner, A.A.W. 2005. Thermal and FTIR study of polyvinylpyrrolidone/lignin blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. (79): 367–370.

Singh, B., Sharma, N., 2008. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability*. (93): 561-584.

Shyichuk, A.V., White, J.R. 2000. Analysis of Chain-Scission and Crosslinking Rates in the Photo-oxidation of Polystyrene. *Journal of Applied Polymer Science*, (77): 3015–3023.

Sousa, A.R., Amorim, K.L.E., Medeiros, E.S., Mélo, T.J.A., Rabello, M.S. 2006. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. (91): 1504-1512.

Stewart, D. 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. *Industrial Crops and Products*. (27): 202-207.

Torikai A., Shibata H. 2002. Photodegradation of polystyrene: Effect of polymer structure on the formation of degradation products. *The Arabian Journal for Science and Engineering*. (27): 11-24.

Waldman, W.R., De Paoli, M-A. 2008. Photodegradation of polypropylene/polystyrene blends: Styrene butadiene styrene compatibilisation effect. *Polymer Degradation and Stability*. (93): 273-280.

VIII. CONCLUSIONES GENERALES

Conclusiones

El material compuesto desarrollado, conformado por poliestireno expandido reciclado y con un 5% de lignina acetilada de *Eucalyptus globulus* y *nitens*, mostró propiedades superiores a sus componentes individuales.

La incorporación de lignina en este nuevo compuesto elevó el punto de inicio de la termodegradación y la temperatura de transición vítrea desde los 354°C a los 360°C, y desde los 102°C hasta los 104°C respectivamente.

La incorporación de lignina redujo la viscosidad del compuesto hasta en un 42%, lo que se traduce en una reducción del torque necesario para generar la mezcla, esto es importante porque significa una menor cantidad de energía para procesamiento.

El daño en las propiedades debido al envejecimiento acelerado pudo reducirse gracias a la incorporación de lignina en la mezcla, esto se observó:

En el índice de fluidez que aumentó un 10% mientras que sin lignina el aumento fue del 80%. Un aumento en el índice de fluidez está asociado con la rotura de cadenas del compuesto.

Las propiedades mecánicas confirman lo señalado anteriormente, donde el envejecimiento redujo la resistencia en flexión y tensión entre un 54 al 74% y la deformación en un 65 y 79% en el poliestireno virgen y en el reciclado, mientras que en la mezcla poliestireno/lignina la resistencia y la deformación se redujo en un 22 y 47%.

En cuanto a la caracterización de la lignina sin modificación se observó que la lignina de *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus globulus* poseen estructuras muy similares en término de grupos funcionales, pero difieren en la temperatura de transición vítrea ubicándose en los 131 °C para *nitens* y 140 °C para *globulus*. Una mayor temperatura de transición vítrea puede ser relacionada con un mayor nivel de entrecruzamiento de la estructura.

La acetilación de la lignina es un método válido para reducir la presencia de grupos OH en su estructura, tal como se observó en el análisis FT-IR. Esta modificación química además eleva la temperatura de transición vítrea a 134 °C para *E. nitens* y 142 °C para *E. globulus*, lo cual está asociado con la presencia de grupos ésteres incorporados por la modificación.

Recomendaciones

Los resultados de esta tesis han abierto nuevas preguntas y posibilidades de desarrollo, algunas de estas son puntualizadas a continuación:

Es necesario profundizar en el análisis de las propiedades de la lignina, y determinar si existen diferencias en el peso molecular y distribución de peso molecular de cada especie debido a las diferencias que se presentaron entre las temperaturas de transición vítrea de cada especie.

Es necesario también profundizar sobre el comportamiento reológico de la mezcla y desarrollar sus curvas maestras que permitan comprender su comportamiento en amplios periodos de tiempo.

ANEXOS

Análisis del uso combinado de lignina acetilada de *Eucalyptus globulus* y *nitens* como aditivo para el poliestireno reciclado

Resumen

En este estudio se evaluó si se presentaron diferencias en los compuestos al utilizarse una mezcla de *Eucalyptus Globulus* y *nitens* en diferentes porcentajes. Para eso se analizaron sus propiedades por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y se evaluó la resistencia a la flexión de las mezclas.

Los resultados indican que las propiedades de los compuestos debido al uso combinado de lignina de *Eucalyptus nitens* y *Eucalyptus globulus* son similares, lo que permite utilizarlas de manera conjunta.

Este estudio se realizó como complemento de la investigación “Estudio de la compatibilidad de un compuesto de poliestireno reciclado y lignina modificada por medio de la evaluación de sus propiedades térmicas.”

Palabras clave: Lignina, Poliestireno.

Introducción

En el capítulo IV se logró establecer como la incorporación de lignina con y sin modificación afectó las propiedades del poliestireno reciclado. Se estudiaron tres variables con 2 niveles cada uno. Las variables fueron modificación química de la lignina, especie de procedencia de la lignina y porcentaje de lignina en la mezcla.

Los resultados señalaron que la modificación química y el porcentaje de lignina en la mezcla eran las variables de mayor influencia en las propiedades del compuesto, mientras que la especie de procedencia de la lignina no tenía una influencia mayor. Las mezclas que presentaron mejor comportamiento fueron de *Eucalyptus globulus* y de *Eucalyptus nitens* con 5% de lignina y modificadas con anhídrido acético.

Este resultado fue importante porque fue posible generar una mezcla adecuada. Para expandir esta investigación fue importante determinar si el utilizar de forma conjunta lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens* afectaba de alguna forma las propiedades de la mezcla.

Esto porque en Chile el proceso de pulpaje Kraft utiliza mezclas de estas especies con porcentajes indistintos de cada una de ellas.

El potencial de uso de lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens* es alto en Chile, tanto así que durante el años 2008 y 2009 se produjo en promedio dos millones de toneladas de pulpa Kraft de estas especies cada año (INFOR 2011). El contenido de lignina en una especie varia entre el 15 al 30% dependiendo de la especie y esto se traduce en una cantidad potencial de trescientas mil toneladas de lignina.

Con los resultados obtenidos en el capítulo IV se generaron los límites a este estudio, se trabajó con lignina acetilada, y el porcentaje en la mezcla fue del 5%. El rPS fue obtenido de empaques de electrodomésticos.

Se evaluó la resistencia térmica por medio de análisis termogravimétrico TGA, la temperatura de transición vítrea por medio de calorimetría diferencial de barrido DSC y la resistencia a la flexión por medio de un ensayo mecánico en un equipo de ensayo universal Instron.

En el presente estudio se buscó determinar si el uso conjunto de lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens* en diferentes proporciones presenta diferencias con las mezclas donde se utiliza solamente lignina de una de las especies.

Metodología experimental

Materiales

El detalle de la metodología utilizada en la preparación de los compuestos fue descrita en el capítulo IV, sección experimental. Al poliestireno reciclado se le incorporó un 5% de lignina acetilada de *Eucalyptus globulus* y *nitens*. La variable

analizada fue la cantidad de lignina de cada especie en este 5% de mezcla total. En la tabla 1 se describen los porcentajes utilizados.

Tabla 1. Porcentaje de cada especie de lignina.

Mezcla	<i>Eucalyptus globulus</i>	<i>Eucalyptus nitens</i>
rPS	0%	0%
rPSG	100%	0%
rPSGN-1	75%	25%
rPSGN-2	50%	50%
rPSGN-3	25%	75%
rPSN	0%	100%

Análisis Experimental

Para establecer la influencia de la variación en el porcentaje de lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* en las propiedades del poliestireno reciclado, se realizaron los siguientes análisis.

Calorimetría diferencial de Barrido DSC

Para determinar la temperatura de transición vítrea del compuesto se utilizó calorimetría diferencia de barrido. En un equipo Mettler Toledo modelo DSC 822e se colocaron 10 mg de compuesto en una capsula de aluminio, realizando el ensayo de acuerdo a la norma ASTM D-3418, con un circuito térmico de 40 a 200 °C a una tasa de 10°C por minuto y bajo un flujo de 30 ml/min de nitrógeno.

Análisis termogravimetrico TGA

Por medio de este ensayo se determinó la estabilidad térmica de las mezclas, para lo cual se aplicó la norma ASTM E-2550. Las muestras tenían un peso de 10 mg, y se utilizó un ciclo desde temperatura ambiente hasta los 600°C, a una tasa de calentamiento de 10°C/min, con flujo de 30 ml/min de nitrógeno. Se utilizó un equipo modelo TGA Q50 de TA Instruments.

Flexión

El ensayo de flexión fue realizado en un equipo de ensayo universal marca Instron modelo 4468, de acuerdo a la norma ASTM D-0790, a temperatura ambiente. 5 probetas de 12,7 mm ancho, 80 mm largo y 2,5 mm espesor fueron ensayadas a una velocidad de 1,28 mm/min, con una distancia entre soportes de 48 mm, se realizaron 3 repeticiones de cada ensayo. La información obtenida corresponde a el módulo de flexión, la deformación de la probeta y la fuerza aplicada.

Resultados

En la tabla 2 se presentan los resultados de los análisis térmicos de las diferentes mezclas.

Tabla 2. Resultados de los análisis térmicos de las mezclas.

	DSC		TGA
Mezcla	Temperatura de transición vítrea (°C)	Desv. Std. σ	Inicio Degradación Térmica (°C)
rPS	102,8	0,3	354
rPSG	104,1	0,4	378
rPSGN-1	103,9	0,4	381
rPSGN-2	104,0	0,5	360
rPSGN-3	103,9	0,4	380
rPSN	103,5	0,6	380

Calorimetría diferencial de barrido

La incorporación de lignina elevó la T_g de las mezclas en todos los casos. No se observa una diferencia importante en la T_g de las diferentes mezclas que contienen lignina acetilada. Esto es una buena señal porque indica que la T_g no fue modificada por la variación en los porcentajes de lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.

Análisis termogravimétrico

La incorporación de lignina elevó el punto de inicio de la degradación en todos los casos, esto confirmó lo señalado anteriormente. En general el aumento de la resistencia térmica es importante en todas las mezclas menos en la rPSGN-2, donde el aumento en la temperatura fue de 6°C.

Ensayo de flexión

En la tabla 3 se muestran los resultados del ensayo de flexión.

Tabla 3. Resultados ensayo de flexión.

Mezcla	Modulo MPa	Carga Max. kN	Extensión Max. mm
rPS	2740	0,04	1,54
rPSG	3366	0,05	1,14
rPSGN-1	3427	0,04	1,40
rPSGN-2	3082	0,04	1,75
rPSGN-3	3180	0,05	1,40
rPSN	3454	0,05	1,25

Los resultados fueron similares a los señalados en la sección anterior, la incorporación de lignina elevó el módulo de elasticidad en flexión en todos los casos. De forma similar los cambios en la resistencia a la carga no fueron mayores entre las mezclas y el rPS.

La extensión máxima presentó variabilidad debido a la incorporación de lignina, en general hubo una disminución de ésta en las mezcla, excepto en la mezcla rPSGN-2 que contiene lignina de *Eucalyptus globulus* y *nitens* por partes iguales que presentó un aumento del 14% en comparación a la mezcla rPS.

Conclusiones

Los resultados de los ensayos térmicos señalaron que utilizar una mezcla de lignina de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens* no modificó de forma importante sus propiedades. El análisis DSC presentó un aumento general de la T_g , mientras que el análisis TGA confirmó la elevación de la resistencia térmica.

El ensayo de flexión confirmó lo señalado anteriormente al elevarse el módulo de elasticidad en todas las mezclas y no haber un cambio importante en la máxima carga soportada. Resaltó el aumento del 14% en la extensión máxima de la mezcla rPSGN-2 que contiene partes iguales de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.

En base a lo señalado se eligió continuar el estudio con una mezcla al 5% de lignina acetilada compuesta por partes iguales de *Eucalyptus globulus* y *Eucalyptus nitens*.

Bibliografía.

INFOR, 2011. Boletines estadísticos. Estadísticas forestales chilenas 2011. 165pp.

Listado de publicaciones y exposiciones realizadas

2009:

- **PUBLICACION:** Lisperguer, J.; Pérez, P.; Urizar, S. Structure and thermal properties of lignins: Characterization by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry. Journal of the Chilean Chemical Society. 54, No 4 (2009)
- **PRESENTACION:** Pérez, P.; Lisperguer, J.; Orellana, F. Influencia de nano silicato en la morfología y propiedades de poliestireno reciclado. XXVIII Jornadas Chilenas de Química. 3-6 de Noviembre 2009. Termas de Chillan.

2011

- **PUBLICACION:** Orellana, F.; Lisperguer, J.; Pérez-Guerrero, A. Synthesis and characterization of Poly(metil methacrylate)-silica, -alumina and -silica-alumina sol-gel nanocomposites. Journal of the Chilean Chemical Society. 56, No 2 (2011)
- **PUBLICACION:** Pérez-Guerrero, P.; Lisperguer, J.; Orellana, F. Influence of silica nanoparticles on the thermomechanical properties of recycled polystyrene. Journal of the Chilean Chemical Society. 56, No 4 (2011)
- **PRESENTACION:** Pérez-Guerrero, P.; Lisperguer, J.; Rodrigue D. Compuestos poliestireno/lignina: Estudio de las propiedades térmicas y mecánicas. XXIX Jornadas Chilenas de Química. 8 - 11 de Noviembre 2011. Termas de Quinamávida.

2012

- **PRESENTACION:** Pérez-Guerrero, P.; Lisperguer, J.; Navarrete, J.; Rodrigue, D.; Bustos, X. Desarrollo y caracterización de un material compuesto poliestireno/lignina. 1er Encuentro de Investigación de Estudiantes de Postgrado, UBB. 13 Octubre 2012. Chillan.

- **PRESENTACION:** Lisperguer, J.; Pérez-Guerrero, P. Modificación de lignina Kraft para uso en mezclas de poliolefinas. VI Coloquio de Macromoléculas. 5-8 de Diciembre, 2012. Termas de Catillo.

- **POSTER:** Pérez Guerrero, P.; Lisperguer, J.; Navarrete, J. Uso de lignina modificada como aditivo para poliestireno reciclado. III Congreso Latinoamericano de Biorefinerías. 19-21 Noviembre, 2012. Pucón.

2013

- **PRESENTACION:** Pérez Guerrero, P.; Lisperguer, J. Modificación de lignina Kraft para uso en mezclas de poliolefinas y propiedades reológicas de la mezcla. 4th CI²MA Focus Seminar: Polymers and Numerical Methods for Chemical Engineering. UdeC. Concepción, Mayo 30, 2013.

POSTER: J. Lisperguer, P. Pérez-Guerrero, J. Navarrete, Influencia de lignina esterificada de eucalipto en la morfología y propiedades termomecánicas de poliestireno reciclado. XXX Jornadas Chilenas de Química. 12 – 15 Noviembre de 2013 . Pucón . Chile. (QM 308).

STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF LIGNINS: CHARACTERIZATION BY INFRARED SPECTROSCOPY AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

JUSTO LISPERGUER^{1*}, PATRICIO PEREZ², SILVIO URIZAR¹

¹Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío, Avda. Collao 1202, Concepción, Chile.

²Departamento de Ingeniería en Maderas, Facultad de Ingeniería, Universidad del Bío-Bío, Avda. Collao 1202, Concepción, Chile.

ABSTRACT

After cellulose, lignin is, the second most abundant component in wood. In the pulping industry, the introduction of modern Kraft pulping technologies could produce chemical modification in lignin's functional groups.

Kraft lignins from *Eucalyptus nitens* and *Pinus radiata* industrial black liquors were isolated by acid precipitation. An organosolv lignin was obtained from spent liquor from the *P. radiata* wood pulping process.

All lignins were acetylated with acetic anhydride and characterized by Fourier-transformed infrared spectroscopy (FT-IR).

Analysis based on the IR-fingerprint spectral region indicates several differences in the functional groups of the different types of lignins.

The thermal behaviour of unmodified and acetylated lignins were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and the glass transition temperatures (T_g) were determined and compared with values reported in the literature.

The acetylated lignins show a decrease in the T_g values which is probably due, to the plasticization effect of the acetylation reaction.

Keywords: lignins, infrared spectroscopy, glass transition temperatures.

J. Chil. Chem. Soc., 56, N° 2 (2011)

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE)-SILICA, -ALUMINA AND -SILICA-ALUMINA SOL-GEL NANOCOMPOSITES

F. ORELLANA^{1,*}, J. LISPERGUER¹ AND A. PEREZ-GUERRERO²

¹: Depto. Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío, Av. Collao 1202-Concepción-CHILE.

²: Centro de Investigación de Polímeros Avanzados (CIPA) - CHILE

(Received: August 19, 2010 - Accepted: March 16, 2011)

ABSTRACT

The development of nanostructured polymethylmethacrylate (PMMA) surfaces was studied by the incorporation of silica, alumina and silica-alumina, the former obtained by Sol-gel procedure. The materials were obtained in a polymer solution (acetone, isopropanol) and contains variable amounts of the inorganic component (10 and 20 % in the mass). The SEM studies show the modification of the polymer structure by the addition of the silicon oxide and aluminum oxide; though not all the samples show a high dispersion of the inorganic component. The FT-IR spectrum showed a reduction in the intensity of the carbonyl signal associated to the polymer, due to the incorporation of the filler and the presence of bands attributed to the inorganic components incorporated. Through TGA and DSC studies the modification of the thermal stability of the polymer was proved, depending on the inorganic component used and its composition.

J. Chil. Chem. Soc., 56, N° 4 (2011)

INFLUENCE OF SILICA NANOPARTICLES ON THE THERMOMECHANICAL PROPERTIES OF RECYCLED POLYSTYRENE

A. PEREZ-GUERRERO¹, J. LISPERGUER^{2*}, F. ORELLANA²

¹Centro de Investigación de Polímeros Avanzados, CIPA, Universidad del Bío-Bío, Av. Collao 1202-Concepción-Chile.

²Depto. Química, Facultad de Ciencias, Universidad del Bío-Bío, Av. Collao 1202-Concepción-Chile.

(Received: April 6, 2011 - Accepted: August 18, 2011)

ABSTRACT

Polystyrene from packing materials (rPS) was reinforced with 1, 3 and 5 % of silica prepared by the sol-gel method, through a blending process. The thermal, morphological and mechanical properties were compared with those of the virgin polystyrene (PS). The results show that the glass transition temperature (T_g), storage modulus (E') and impact strength of the pure rPS and silica-rPS composites were higher than those of virgin PS. Thermogravimetric analysis revealed that the thermal stability of virgin PS was slightly greater than that of the rPS. The addition of silica to rPS increased their thermal stability to similar values of the virgin PS.

SEM studies showed that the silica nanoparticles had a uniform size but its dispersion into the polymer matrix was not homogeneous.

These results suggest that postconsumer PS can be used to obtain composite materials with good mechanical and thermal properties.

Keywords: Polystyrene, nanocomposites, silica, thermal properties, morphology

INFLUENCIA DE NANO SILICATO EN LA MORFOLOGÍA Y PROPIEDADES DE POLIESTIRENO RECICLADO

Patricia Pérez Guerrero¹, Justo Lisperguer², Fresia Orellana²

¹: Doc. en Cs. e Ind. de la Madera, Universidad del Bío Bío. E-mail: pperez@pegasus.cl ubiobio.cl

²: Departamento de Química, Universidad del Bío Bío.

RESUMEN

El poliestireno es poco compatible con otros polímeros y compuestos, es así como la adición de una pequeña cantidad de un compuesto puede generar un cambio en las propiedades del polímero dependiendo si posee una adecuada interacción con la matriz polimérica⁽¹⁾. Por otro lado el poliestireno expandido, desechado luego de su utilización, es un material que reciclado puede estar disponible para una amplia variedad de aplicaciones, y cuyas propiedades pueden modificarse con la aplicación del compuesto apropiado.

Este estudio tiene como objetivo evaluar el efecto de la adición de nano sílice (dióxido de silicio) en la morfología y propiedades térmicas, reológicas y mecánicas del poliestireno expandido reciclado, además de su distribución al interior de la matriz polimérica⁽²⁾. Para esto se realizaron mezclas con 1%, 3% y 5% de nano sílice y se las contrastó con mezclas control de poliestireno cristal y poliestireno expandido reciclado. Para la realización de los compuestos se utilizó una mezcladora Haake Polydrive. Para la determinación de la morfología se aplicó técnica SEM, para la evaluación de las propiedades y comportamiento térmico, reológico y mecánico se utilizó análisis DSC, TGA, DMA, junto con la información obtenida del proceso de mezclado^{(3) (4)}.

Los resultados revelan un aumento en la temperatura de transición vítrea del poliestireno reciclado con respecto al poliestireno cristal, diferencia que aumenta a medida que el contenido de nano sílice es mayor en la mezcla (Gráfico 1). Se analizó el comportamiento a flexión de la mezcla y se observó una disminución del módulo a medida que aumenta el contenido de nano sílice. En el caso del comportamiento al impacto (método IZOD), se halló un aumento de la energía almacenada en el poliestireno reciclado con respecto al virgen, pero no se observó influencia del contenido de nano sílice en este comportamiento.

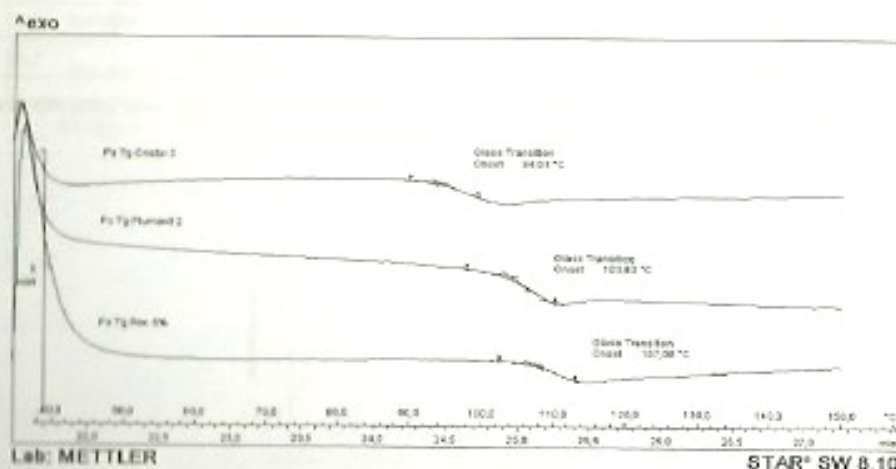


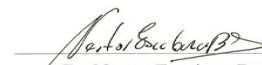
Gráfico 1 Temperatura de transición vítrea

Agradecimientos: Se agradece al proyecto DIUBB N° 094906 3/P y al CIPA.



XXIX JORNADAS CHILENAS DE QUÍMICA

El comité organizador de las "XXIX Jornadas Chilenas de Química" otorga el presente certificado a: Patricio Pérez que acredita su participación en esta reunión científica, realizada en las "Termas de Quinamávica", Linares (Chile) entre el 8 y 11 de noviembre del 2011.


Dr. Nestor Escalona Burgos
Secretario Ejecutivo Comité Organizador


Dr. Adelio Matamala Vásquez
Presidente Comité Organizador


UNIVERSIDAD DEL BÍO-BÍO
La Universidad de la Región del Bío-Bío

Se confiere el siguiente Diploma a

PATRICIO PÉREZ GUERRERO

Alumno del Doctorado en Ciencias e Industrias de la Madera,
Por su Participación en el I Encuentro de Investigación de Estudiantes de Postgrado.


Dr. Jaime Rebollo Villagra
Director de Postgrado


Dr. Héctor Guillermo Gaete Feres
Rector


Dr. Julio Alarcón Enos
Director de Investigación

Chillán, Octubre de 2012





**VI Coloquio de Macromoléculas
5-8 de Diciembre de 2012, Termas de Catillo,
Catillo, Parral, Chile**



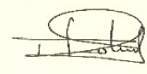
Se otorga el presente certificado al

Sr. PATRICIO PÉREZ

Por su participación en modalidad ORAL del trabajo:

**"MODIFICACION DE LIGNINA KRAFT PARA USO EN MEZCLAS DE
POLIOLEFINAS"**


Dr. Claudio Terraza
Presidente Comité Organizador
VI Coloquio de Macromoléculas, CM-6


Dr. Francisco Martínez,
Presidente Comité Científico
VI Coloquio de Macromoléculas, CM-6

5 al 8 de Diciembre de 2012, Termas de Catillo, Parral, Chile



**III Congreso Latinoamericano
Biorrefinerías**
Ideas para un mundo sustentable
19 al 21 de noviembre de 2012, Pucón, Chile

Patricio Pérez Guerrero
Centro de Investigación de Polímeros Avanzados

10 de octubre de 2012

Estimada señor Pérez:

Me es grato informarle que el trabajo "Uso de lignina modificada como aditivo para poliestireno reciclado", presentado al Congreso Latinoamericano sobre Biorrefinerías: Ideas para un Mundo Sustentable", fue aceptado como Póster.

Puede encontrar información sobre el registro y programa del evento, así como de los atractivos turísticos de la zona, en www.biorrefinerias.cl.

Agradecemos confirmar su asistencia antes del 31 de octubre de 2012.

Se despide atentamente,

Dr. Alex Berg
Presidente Comité Organizador



C E R T I F I C A D O

El Profesor Mauricio Sepúlveda, uno de los organizadores del FOURTH CI²MA FOCUS SEMINAR: POLYMERS AND NUMERICAL METHODS FOR CHEMICAL ENGINEERING, del Departamento de Matemática de la Universidad del Bío-Bío y del Centro de Investigación en Ingeniería Matemática (CI²MA) de la Universidad de Concepción, Concepción, Chile, quien suscribe, certifica que el Sr. **Patricio Pérez-Guerrero**, del DIMAD-UBB, dictó la charla: *Modificación de Lignina Kraft para uso en mezclas de Poliolefinas*, en el Auditorio Alamiro Robledo, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Concepción, el 30 de Mayo de 2013.

Dado a petición del interesado para los fines que estime convenientes.


Mauricio Sepúlveda
MS/afm.



Concepción, Mayo de 2013.