# Análisis comparativo de los efectos de la adición de lignina comercial y lignina de lirio acuático en las propiedades de una matriz de PLA

Mónica Elvira Mendoza Duarte<sup>\*1</sup>, Maribel Hernández Guerrero<sup>1</sup>, Claudia I. Piñón Balderrama<sup>1</sup>, José Luis Espinoza Acosta<sup>1</sup>, Iván Alziri Estrada Moreno<sup>1</sup>, Sergio G. Flores Gallardo, Alejandro Vega Ríos<sup>1</sup>.

> <sup>1</sup>Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. <sup>2</sup>Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE) \*monica.mendoza@cimav.edu.mx

### Abstract

The evaluation of the results was carried out through a comparison between two types of composites: Kraft lignin (LK)/poly (lactic acid) (PLA), and lignin from aquatic lily (LL)/PLA at different concentrations (0.1, 0.5 and 1 wt%) obtained by melt compounding in a mixing chamber at 190°C. The morphological and water uptake changed from one lignin to another, mechanical and thermal properties as well as absorbance tests of composites were evaluated before and after accelerated weathering. The addition of lignin to PLA matrix lowered the thermal stability of the compound. After accelerated weathering, tensile strength of the samples decreased, but to a lesser extent compared to the formulations of LL/PLA. The obtained results offer an advance for the development of fully biodegradable compounds with high percentages of lignin in PLA matrix applied in the production of food packaging.

**Keywords:** Lignin of aquatic lily, Polylactic acid (PLA), Accelerated weathering, Mechanical properties.

## 1. Introducción

En la actualidad la biodegradabilidad en la industria del empaque de alimentos es un factor importante de innovación es por ello por lo que el avance en las cualidades de la materia prima debe reflejar características competitivas.

Tal es el caso del poliácido láctico (PLA) el cual comparte características semejantes con el PET contando con la ventaja de ser un polímero biodegradable (degradándose fácilmente en agua y óxido de carbono) pero presenta un comportamiento quebradizo al ser trabajado a altas temperaturas. Por su parte la lignina es el segundo polímero en abundancia en la materia vegetal se encuentra presente en la pared celular brindando rigidez a la misma, su extracción es posible del lirio acuático (*Eichhornia crassipes*), el cual representa un problema ambiental bebido a su excesivo crecimiento; causando disminución del oxígeno disuelto en fuentes fluviales provocando la muerte de especies acuáticas así como un hábitat para el desarrollo de organismos vectores de enfermedades como la filariosis, helmintiasis, dengue, encefalitis, paludismo y fiebre amarilla, entre otras [1].

La obtención de lignina de lirio es a partir de la disolución en medios alcalino de las fibras del lirio acuático, como resultado es una lignina de bajo peso molecular, insoluble al agua y con bajos niveles de contaminantes (por ejemplo: azucares y azufre); caso que no ocurre con la lignina Kraft la cual se obtiene a partir de una disolución química (hidróxido de sodio y sulfuro de sodio) a elevadas temperaturas (170 °C) y presiones, presentando un contenido menor al 2.30% de azucares y de 1.5 a 3% de azufre [2].

El retiro del lirio acuático representa un alto costo por lo que el desarrollo de un compuesto polimérico de PLA con lignina que optimice sus propiedades fisicoquímicas referentes a protección, barrera y durabilidad, representaría un valor agregado que permitiría su eliminación en las zonas afectadas y a su vez obtener un material compuesto en su totalidad biodegradable.

## 2. Experimentación

### 2.1.Materiales

Para la elaboración de los compuestos se empleó ácido poliláctico Poly(L,L-lactide) (PLA2002D), denominado de aquí en delante como PLA semicristalino fabricado por *NatureWorks LLC* como matriz polimérica. Como rellenos se utilizó una lignina álcali comercial o lingnia Kraft marca Sigma Aldrich y lignina obtenida a partir de lirio acuático.

### 2.2.Elaboración de compuestos

Previo al mezclado y formulación de los compuestos, la resina de PLA y las ligninas fueron secada durante 12 horas a una temperatura de 70°C. En la Tabla 1 se detalla el porcentaje de cada formulación realizada.

Formulación	LK	LL
	% peso	% peso
PLA		
PLA-0.1 %LK	0.1	
PLA-0.5 %LK	0.5	
PLA-1.0 %LK	1.0	
PLA-0.1%LL		0.1
PLA-0.5%LL		0.5
PLA-1.0%LL		1.0

Tabla 1. Descripción de las formulaciones

Cada formulación se elaboró en una cámara de mezclado (Brabender modelo DDRV 752) a una temperatura de 190 °C, la primera fase del mezclado se llevó a cabo a una velocidad de 30 RPM durante 2 minutos, posteriormente se agregó la lignina a una velocidad de 90 rpm durante 10 minutos. Cada mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente para posteriormente ser triturada en un molino de seis cuchillas marca FRITCH *Pulverissete*.

### 2.3. Elaboración de películas.

Los pellets obtenidos en la molienda se colocaron en un molde para su moldeo por compresión en una prensa de platos calientes marca *Carver INC*. a una temperatura de 190°C durante 3 min sin presión, posteriormente se aplicaron 4 Ton de presión. Una vez concluido el moldeo, las películas obtenidas se enfriaron rápidamente mediante inmersión en un baño de agua a una temperatura de 13°C durante 5 minutos para evitar la cristalización del material.

## 2.4. Pruebas de intemperismo acelerado

Todas las muestras compuestas se colocaron en una cámara de intemperismo QUV para acelerar su degradación, con una dimensión de 8 cm×2 cm. Las muestras fueron expuestas a la luz artificial (UV), se retiraron después de 144 horas y se analizaron, para tener un parámetro se utilizaron muestras no irradiadas.

## 2.5. Caracterización de lignina y compuestos

## 2.5.1. Morfología de ligninas

Para el análisis de la morfología de las ligninas se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL, modelo JSM 5800-LV.

## 2.5.2. Espectroscopía de infrarrojo por transformada Fourier (FTIR)

Se analizaron los dos tipos de lignina mediante espectroscopía de infrarrojo. Un total de 14 barridos fueron realizados y acumulados en modo de transmitancia con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> Se obtuvo un espectro de 4000-800 cm-1

## 2.5.3 Análisis termo-gravimétrico

Se evaluó la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de las ligninas y de los compuestos PLA/ligninas en un TGA-DTA (modelo G600-0439) en un rango de temperaturas de 10 a 800 °C, en un ambiente controlado de argón con una velocidad de flujo de 50 ml/min, el tamaño de muestra analizado fue de  $24\pm0.4$ mg.

## 2.5.4 Ángulo de contacto

Se realizaron mediciones de ángulo de contacto en cada una de las películas empleando un equipo FTA 200. Se depositó una gota de agua tridestilada y se estimó el valor de ángulo entre la superficie de la gota y la muestra. Se utilizaron películas con una dimensión de 5cm×5cm, se realizaron tres mediciones por cada compuesto a una temperatura de 25°C y 45% HR.

## 2.5.5 Propiedades mecánicas

Los compuestos de PLA/lignina fueron sometidos a un ensayo mecánico de tensión por DMA con la finalidad de determinar el módulo elástico de cada compuesto, se prepararon muestras tres muestras de cada composición con un largo de 6 cm, ancho de 5.5 mm y espesor de 0.77mm.

## 2.5.6 Propiedades ópticas de los nanocompuestos.

Las propiedades ópticas de los compuestos fueron determinadas utilizando un espectrómetro ultra violeta-visible (UV-vis) marca Perkin Elmer. Los barridos realizador fueron de 250 a 1100 nanómetros y se registró la máxima absorbancia a 380 nm.

# 3 Resultados y discusión

# 3.1 Caracterización de muestras de lignina

## 3.1.1 Morfología

En la Figura 1 se presentan las micrografías de la morfología de cada una de las ligninas, lignina Kraft (izquierda) y lignina lirio (derecha), donde se observa que la morfología de la lignina en polvo es claramente diferente entre una y otra. Ya que, la lignina de lirio presenta aglomeraciones con tamaños de hasta 150 µm, mientras que la lignina Kraft presenta distribuciones de tamaño de partícula más uniformes, lo anterior debido a la manera de obtención de cada una.



Figura 1. Imágenes en microscopio de barrido de LK (Izquierda) y LL (derecha).

### 3.1.2 Estabilidad térmica

Con respecto a la estabilidad térmica de las ligninas, Figura 2, se tiene que la LL presenta una mayor estabilidad térmica que la LK, reportando un valor de temperatura de descomposición al 5% de perdida en peso de alrededor de 196.54°C, mientras que la temperatura de descomposición de la LK se encuentra alrededor de 102.64°C. Además, se tiene que, la LK presenta una pequeña pérdida de peso (5%) al llegar a los 100°C atribuible a pérdida por evaporación de agua, mientras que en la LL esta pérdida no es significativa (<1%). La principal etapa de degradación ocurre entre 300 y 500°C asociadas a la fragmentación entre unidades internas tal y como fue observado por Bernabé en compuestos de lignina y celulosa. [1]

### 3.1.3 Estructura química

En la Figura 3 se presentan los espectros de infrarrojo de ambas ligninas. Los cuales son muy similares entre sí, presentando una amplia banda de absorción a 3300 cm-1 indicando la presencia de grupos OH. Las bandas a 2930, 2840 y 1460 y 1420 cm-1se atribuyen a estiramientos y deformaciones CH en los grupos CH2 y CH3, respectivamente siendo más evidentes en la LL [2]. La banda a 1710 cm-1 se atribuye a la presencia de ácidos carboxílicos no conjugados.

#### 3.2 Caracterización de compuestos PLA/Lignina 3.2.1Determinación de estabilidad térmica de los compuestos

La Figura 4 muestra las curvas de TGA de la matriz de PLA y de los compuestos PLA/lignina. Los resultados de temperatura de descomposición al 5% en pérdida en peso se reportan en la Tabla 2. Es evidente que la estabilidad térmica del PLA se ve disminuída con la adición de ambas ligninas.

Sin embargo, esta disminución es ligeramente mayor al adicionar lignina LK, lo cual puede atribuirse a una mayor cantidad de humedad contenida en ella, lo cual puede dar lugar a descomposición del PLA por reacciones de hidrólisis.



Figura 2. Termograma comparativo de la Lignina Kraft (LK) y lignina lirio (LL)



Figura 3. IR de lignina Kraf (LK) y lignina de lirio (LL).



Figura 4. TGA de LL, LLAc (izquierda) y LK y LKAc (derecha).

Muestra	Td 5% (°C)	
PLA	324.11	
PLA-0.1 %LK	293.74	
PLA-0.5 %LK	314.48	
PLA-1.0 %LK	285.39	
PLA-0.1%LL	278.41	
PLA-0.5%LL	320.63	
PLA-1.0%LL	296.00	

Tabla 2. Resultados de TGA (pérdida del 5% de peso).

3.2.2 Determinación de hidrofilicidad en los compuestos.

Para conocer el cambio de la hidrofilicidad en el PLA como consecuencia de la adición de las ligninas se realizaron estimaciones de ángulo de contacto sobre las películas de PLA/lignina. En la Figura 5 se reportan los valores de ángulo en cada uno de los compuestos elaborados. El PLA reporta un valor de ángulo aproximado de 75°, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura, y se tiene que al adicionar las ligninas, este valor se ve ligeramente modificado mostrando una mayor variabilidad cuando se adiciona LL a la matriz de PLA, lo anterior puede ser atribuible a una mayor heterogeneidad de las partículas de LL.



Figura 5. Ángulo de contacto de los compuestos PLA/LK y PLA/LL.

#### 3.2.3 Determinación del comportamiento del módulo elástico de los compuestos

El módulo elástico de las muestras fue determinado en las muestras antes y después de ser sometidas a las pruebas de intemperismo acelerado. En la Figura 6 se puede observar que con la adición de ambas ligninas a la matriz de PLA el módulo elástico se ve disminuido, excepto para la formulación PLA-1%LK donde el módulo elástico se incrementó en alrededor de 25% en relación a la matriz de PLA. Por otro lado, se tiene que después de 144 hrs de intemperismo aceleardo, la matriz de PLA no tuvo un cambio significativo en sus propiedades de módulo. Por otro lado, se tiene que los compuestos PLA/LK registraron un comportamiento errático en sus valores de módulo, ya que en una concentración de 0.5% registró un aumento de módulo al ser sometida a la cámara de intemperismo mientras que en el resto de las formulaciones la tendencia fue a disminuír drásticamente. Por otro lado se tiene que la lignina LL inhibe de cierta manera los efectos de la cámara de envejecimiento en los valores de módulo, ya que éste último permaneció sin variaciones significativas en los compuestos PLA/LL antes y después de ser expuestos a intemperismo.



Figura 6. Módulo Elástico de los compuestos PLA/LK y PLA/LL.

#### 3.2.4 Determinación de transparencia de los compuestos posterior a un proceso de intemperancia

Las propiedades de barrera a la luz UV es una importante propiedad a considerar en el caso de películas poliméricas que se planea utilizar como materiales de empaque, especialmente cuando deben proteger de la luz a productos sensibles a ésta durante su almacenamiento. El PLA por si mismo tiene propiedades de barrera a la luz UV pobres, por lo que necesitan ser mejoradas para expandir su campo de aplicación. En la Figura 7 se muestran los resultados de absorbancia a la luz ultravioleta de los compuestos antes y después de ser sometidos a una cámara de intemperismo acelerado. Se observa que conforme se incrementa la cantidad de lignina en la matriz de PLA la absorbancia de luz UV se ve incrementada gradualmente, alcanzado un valor máximo de todos los compuestos aquel con 1%LL en los compuestos antes de ser sometidos a intemperismo.

Mientras, que después de someter a las probetas a 144 hrs de exposición a la luz UV, la absorbancia de la radiación UV se vio incrementada, aún en la matriz de PLA sola. Al igual que antes de la exposición al UV, el compuesto PLA-1%LL reportó el mayor valor de absorbancia, lo cual sugiere que este compuesto tendrá mayor capacidad de proteger de la radiación el producto que pueda contener un empaque hecho de este material retardando su descomposición.



Figura 7. Absorbancia antes de intemperancia (izq) y después de intemperancia por 144hrs (der) a 380 nm.

### CONCLUSIONES

En este trabajo se elaboraron compuestos PLA/lignina con dos tipos diferentes de lignina, lignina comercial )Kraft y lignina obtenida de lirio acuático. LA adición de lignina Kraft disminuyó en mayor grado la estabilidad térmica de los compuestos debido a su contenido de humedad. Además los compuestos PLA/Lignina sufrieron una disminución más evidente en el módulo elástico, mientras que en los compuestos con lignina proveniente de Lirio el intemperismo acelerado no tuvo efectos negativos en los compuestos, ayudando a contrarrestar la degradación ocasionada por la exposición a luz UV.

#### Agradecimientos

Los autores agradecen al CIMAV Chihuahua por las facilidades brindadas durante el desarrollo de este proyecto, por la infraestructura prestada, así como a el Ing. Luis de la Torre Sáenz, el M.C. Daniel Lardizábal Gutiérrez y al Dr. Victor Orozco por su amable ayuda en el desarrollo de la experimentación de esta investigación.

#### Bibliografía

 Bernabé, Kobelnik, Almeida, Ribeiro and Crespi, "Thermal behavior of lignin and cellulose from waste composting process," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 111, no. 1, pp. 589-595, 2012.

- [2] A. Manjarrez, L. Ballinas, A. Celzard, V. Fierro, V. Torres, A. Camacho, J. Román and G. González, Biopolymer-based nanocomposites:effect of lignin acetylation in cellulose triacetate films, 2011.
- [3] J. Sameni, S. Krigstin and M. Sain, "Acetylation & ligning solubility," *BioResources*, pp. 1548-1565, 2017.
- [4] M. M. Clauss, D. L. Weldin, E. Frank, E. Giebel and M. R. Buchmeiser, "Size-Exclusion Chromatography and Aggregation Studies of Acetylated Lignins in N,N-Dimethylacetamide in the Presence of Salts," *Macromolecular Chemistry and Physics*, pp. 2012-2019, 2015.
- [5] I. J. March-Mifsut and M. M. Jimenéz, "Especies invasoras de alto impacto a la biodiversidad: Prioridades en México"," IMTA-Conabio-GECIAridAmérica-The Nature Conservacy, p. 22, 2007.
- [6] A. Sakakibara, "Wood Sci. Technol," 1980.
- [7] A. Saralegi, L. Rueda, B. Fernandez-d'Arlas, I. Mondragon, A. Eceiza and M. A. Corcuera, "Thermoplastic polyurethanes from renewable resorces: effect of soft segment chemical structure and molecular weight on morphology and final properties.," *Polym*, pp. 106-115, 2013.
- [8] M. Chavéz and M. E. Domine, "Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de intere industrial," Avances en Ciencia e Ingenieria, pp. 15-46, 2013.