

**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis para la obtención del Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química

Esta tesis ha sido presentada como parte de los requisitos de la Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico en Doctor en Ingeniería Química

**Valorización de ligninas técnicas en  
matrices de PELBD: desarrollo de  
materiales funcionales para  
aplicaciones agrícolas e industriales**

Por

**Ing. Lucio Rafael Chiappero**

Directora de Tesis:

Dra. Verónica Viviana Nicolau

Codirectora de Tesis:

Dra. Diana Alejandra Estenoz

Miembros del Jurado:

Dra. Mirna Alejandra Mosiewicki

Dra. Maria Evangelina Vallejos

Dr. Roque Minari

## **DEDICACION:**

A mi Familia, especialmente a mi hijo, Amadeo.

## **AGRADECIMENTOS**

A lo largo de este trabajo, han sido muchas las personas que me han acompañado, impulsado y sostenido en este camino. A todas ellas, mi más sincero agradecimiento.

En primer lugar, a mi familia, y muy especialmente a mi hijo Amadeo, por su amor incondicional, y por ser mi mayor fuente de motivación en los momentos más desafiantes. Gracias por acompañarme y dar sentido a cada paso de esta etapa.

A mis amigos y colegas, por su presencia, sus consejos, las charlas compartidas y por hacer este recorrido más liviano y enriquecedor.

Expreso mi profundo agradecimiento a mis directoras de tesis, la Dra. Verónica Nicolau (UTN – Facultad Regional San Francisco) y la Dra. Diana Estenoz (INTEC – Instituto de Desarrollo Tecnológico para la Industria Química, CONICET–UNL), por su guía científica, su dedicación y su generoso acompañamiento a lo largo de este proceso. Agradezco también a todos los compañeros, investigadoras e investigadores con quienes tuve el privilegio de compartir espacios de trabajo, debates y aprendizajes.

A la Dra. Esperidina Moura (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil), por haberme recibido y orientado durante mi estancia de investigación en São Paulo, y por su cálida colaboración.

A la Dra. Paula Garnero, directora del Departamento de Ingeniería Química, y al Decano de la UTN Facultad Regional San Francisco, Ing. Alberto Toloza, por su permanente apoyo institucional y por haber insistido y confiado en mi formación.

Agradezco también a CONICET y a la UTN por el apoyo económico brindado, sin el cual este trabajo no habría sido posible.

Finalmente, a todas las personas con las que me crucé durante este recorrido, desde lo académico hasta lo personal, y que de una u otra manera dejaron una huella en mí: muchas gracias. No quisiera olvidarme de nadie, porque cada gesto, cada palabra y cada encuentro sumaron a la construcción de este logro.

## RESUMEN

En el contexto actual de creciente conciencia ambiental y necesidad de reducir el uso de materiales derivados del petróleo, se ha intensificado la búsqueda de polímeros más sostenibles y respetuosos con el entorno. En este marco, la lignina —un subproducto abundante y renovable de la industria papelera— ha despertado un interés creciente como aditivo funcional para matrices poliméricas, especialmente en mezclas con poliolefinas como el polietileno lineal de baja densidad (PELBD). El aprovechamiento de ligninas técnicas no solo permitiría reducir el impacto ambiental de los plásticos convencionales, sino también valorizar residuos industriales de bajo costo, favoreciendo el desarrollo de materiales más circulares.

En esta tesis se estudia la incorporación de distintas ligninas técnicas, tanto sin modificar como funcionalizadas por esterificación, en formulaciones con PELBD orientadas a dos tipos de aplicaciones: moldeo por inyección y películas agrícolas flexibles. A lo largo del trabajo se analizan tanto las propiedades fundamentales de las ligninas empleadas como el comportamiento térmico, mecánico y estructural de los materiales compuestos obtenidos. Asimismo, se exploran estrategias adicionales como la adición de cargas inorgánicas (cenizas de cascarilla de arroz) y nanocargas (nanoarcillas), así como tratamientos por radiación ionizante, con el fin de mejorar las prestaciones funcionales de los materiales desarrollados.

En el Capítulo 1, se presentan los antecedentes generales sobre sostenibilidad en polímeros, el interés en el uso de lignina como aditivo y los desafíos que implica su incorporación en matrices no polares como el PELBD. Se introducen también conceptos fundamentales sobre biodegradabilidad, compatibilización y circularidad.

En el Capítulo 2, se caracteriza un conjunto diverso de ligninas técnicas (Kraft, lignosulfonato, Organosolv), evaluando sus propiedades físico-químicas, contenido de

impurezas, estabilidad térmica y distribución de masas molares. Esta caracterización permite establecer criterios para su selección según el tipo de aplicación polimérica.

En el Capítulo 3, se desarrollan mezclas PELBD-lignina para moldeo por inyección. Se analiza su comportamiento térmico y mecánico, destacando la posibilidad de incorporar hasta un 10% de lignina sin compatibilizantes, manteniendo propiedades estructurales aceptables. Se observa que el tipo de lignina influye significativamente en la dispersión y en la respuesta térmica del material.

En el Capítulo 4, se estudia la producción de películas agrícolas flexibles a base de PELBD y lignina esterificada (SUZ-E), optimizando las condiciones de extrusión y evaluando la resistencia mecánica, la absorción de agua y la estabilidad dimensional de los films. Estas formulaciones muestran mejoras en procesabilidad y desempeño, abriendo la puerta a su uso como mulch biodegradable.

En el Capítulo 5, se profundiza en estrategias para mejorar las propiedades funcionales de las películas, mediante la incorporación de cenizas de cascarilla de arroz y nanoarcillas, así como tratamientos por radiación. Estas estrategias permiten reforzar la matriz y mejorar su resistencia térmica, mecánica y su durabilidad en ambientes exigentes.

Finalmente, el Capítulo 6 presenta las principales conclusiones del trabajo y sugiere líneas futuras de investigación, tales como el estudio de nuevas fuentes de lignina, el uso de compatibilizantes naturales y la escalabilidad de los procesos desarrollados a nivel industrial.

## INDICE GENERAL

DEDICACION.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
RESUMEN.....	5
INDICE GENERAL .....	7
INDICE DE TABLAS .....	13
INDICE DE FIGURAS.....	14
PROLOGO.....	17
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN .....	19
1. INNOVACIONES SOSTENIBLES EN LA INDUSTRIA DE POLÍMEROS: HACIA UNA PRODUCCIÓN MÁS ECOLÓGICA Y EFICIENTE .....	20
2. APROVECHAMIENTO Y APLICACIONES DE LA LIGNINA .....	22
3. UTILIZACIÓN DE LA LIGNINA EN NUEVOS MATERIALES .....	29
4. MODIFICACIONES QUÍMICAS DE LA LIGNINA.....	30
◦ 4.1. DESPOLIMERIZACIÓN O FRAGMENTACIÓN.....	30
▪ 4.1.1. Pirolisis .....	31
▪ 4.1.2. Oxidación .....	31
▪ 4.1.3. Hidrogenólisis.....	32
▪ 4.1.4. Hidrólisis.....	32
▪ 4.1.5. Gasificación .....	32
◦ 4.2. MODIFICACION QUIMICA DE LA LIGNINA .....	33
▪ 4.2.1. Hidroxialquilacion .....	33
▪ 4.2.2. Aminación .....	34
▪ 4.2.3. Nitración.....	34
▪ 4.2.4. Sulfometilación y Sulfonación.....	34
▪ 4.2.5. Alquilación/Desalquilación .....	35
▪ 4.2.6. Esterificación.....	35
▪ 4.2.7. Eterificación .....	35

▪ 4.2.8. Fenolación .....	36
◦ 4.3. PRODUCCIÓN DE COPOLÍMEROS INJERTADOS .....	36
▪ 4.3.1. Técnica de "Injerto Desde" .....	36
• 4.3.1.1. <i>Polimerización por Apertura de Anillo</i> .....	37
• 4.3.1.2. <i>Polimerización Radicalaria Convencional</i> .....	37
• 4.3.1.3. <i>Polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP)</i> .....	38
▪ 4.3.2. Técnica de "Injerto Hacia" .....	38
5. EMPLEO DE LIGNINA EN POLIOLEFINAS .....	38
◦ 5.1. MODIFICACION QUIMICA DE LA LIGNINA .....	40
▪ 5.1.1 Esterificación .....	40
▪ 5.1.2 Eterificación .....	42
◦ 5.2. ADICION DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO .....	42
6. MEJORA EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN POLIOLEFINAS Y LIGNINA .....	43
◦ 6.1 AGREGADO DE RELLENOS.....	45
◦ 6.2. RADIACIÓN CON HAZ DE ELECTRONES.....	45
7. OBJETIVOS DE LA TESIS .....	45
<b>CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS .....</b>	<b>50</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	54
◦ 1.1. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS .....	54
▪ 1.1.1. Proceso al Sulfito.....	54
▪ 1.1.2. Proceso Kraft .....	55
▪ 1.1.3. Proceso Soda.....	56
▪ 1.1.4. Proceso Organosolv .....	58
◦ 1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS.....	59
▪ 1.2.1. Caracterización de Hidroxilos Fenólicos .....	62
▪ 1.2.2. Cuantificación de Hidroxilos Fenólicos y Alifáticos.....	63
▪ 1.2.3. Propiedades Físicoquímicas .....	64
▪ 1.2.4. Determinación de Pesos Moleculares .....	64

▪ 1.2.5. Estabilidad Térmica y Transición Vítrea .....	65
◦ 1.3. OBJETIVOS DEL CAPÍTULO .....	65
2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	67
◦ 2.1. MATERIALES UTILIZADOS .....	67
◦ 2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN .....	67
▪ 2.2.1. Humedad.....	67
▪ 2.2.2. Cenizas .....	68
▪ 2.2.3. Azúcares .....	68
▪ 2.2.4. Pureza.....	69
▪ 2.2.5. Hidroxilos Fenólicos .....	69
▪ 2.2.6. Solubilidad en Agua.....	71
▪ 2.2.7. pH .....	71
▪ 2.2.8. Grupos Funcionales.....	71
▪ 2.2.9. Pesos Moleculares .....	72
▪ 2.2.10. Estabilidad Térmica.....	72
▪ 2.2.11. Temperatura de Transición Vítrea .....	73
▪ 2.2.12. Morfología.....	73
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	74
◦ 3.1. CARACTERIZACION DE LIGNINAS.....	74
◦ 3.2. ELECCIÓN DEL TIPO DE LIGNINA SEGÚN LA APLICACIÓN.....	92
4. CONCLUSIONES.....	93
<b>CAPÍTULO 3 DISEÑO CIRCULAR DE MEZCLAS PELBD- LIGNINA PARA</b>	
<b>APLICACIONES DE MOLDEO POR INYECCIÓN .....</b>	<b>95</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	96
◦ 1.1. LIGNINA Y CIRCULARIDAD .....	96
◦ 1.2. INTERACCIONES LIGNINA-POLIOLEFINA.....	98
◦ 1.3. BIODEGRADACIÓN DE LAS LIGNINAS .....	103
◦ 1.4. POLIETILENO .....	104
▪ 1.4.1. Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD) .....	106

◦ 1.5. PROCESAMIENTO DE TERMOPLÁSTICOS.....	107
▪ 1.5.1. Extrusión .....	108
▪ 1.5.2. Inyección .....	110
◦ 1.6 OBJETIVOS DEL CAPÍTULO .....	111
2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	112
◦ 2.1. MATERIALES UTILIZADOS .....	112
◦ 2.2. PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA .....	113
◦ 2.3. PREPARACION de MEZCLAS PELBD/LIGNINA .....	113
◦ 2.4. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS PELBD/LIGNINA.....	116
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	118
◦ 3.1. FTIR .....	118
◦ 3.2. Estabilidad Térmica.....	119
◦ 3.3. SEM .....	120
◦ 3.4. Ensayos Mecánicos .....	123
◦ 3.5. Biodegradabilidad.....	126
4. CONCLUSIONES .....	128
<b>CAPÍTULO 4: PELÍCULAS DE PELBD CONTENIENDO LIGNINA PARA APLICACIONES DE ACOLCHADO AGRÍCOLA .....</b>	<b>129</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	130
◦ 1.1. PELÍCULAS PARA ACOLCHADO AGRÍCOLA.....	131
◦ 1.2. OBTENCIÓN DE FILMS.....	131
▪ 1.2.1. Extrusión de Film Soplado.....	133
▪ 1.2.2. Extrusión de Film Plano.....	134
◦ 1.3. USO DE RELLENOS EN MATERIALES TERMOPLÁSTICOS.....	135
◦ 1.4. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA COMPATIBILIDAD TERMOPLÁSTICOS-LIGNINA	137
◦ 1.5. DESARROLLO Y SOSTENIBILIDAD DE PELÍCULAS DE MULCH PLÁSTICO CONTENIENDO LIGNINA .....	142
◦ 1.6. OBJETIVOS DEL CAPÍTULO .....	143
2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	143

◦ 2.1 MATERIALES UTILIZADOS .....	143
◦ 2.2. MODIFICACIÓN DE LA LIGNINA .....	144
▪ 2.2.1. Esterificación .....	144
▪ 2.2.2. Copolimerización Por Injerto .....	144
◦ 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS MODIFICADAS.....	146
◦ 2.4. SÍNTESIS DE PELÍCULAS PELBD/LIGNINA .....	146
◦ 2.5. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS OBTENIDAS .....	149
◦ 2.6. CARACTERIZACIÓN DE FILMS OBTENIDOS .....	149
▪ 2.6.1. Absorción de Agua .....	149
▪ 2.6.2. Opacidad .....	149
▪ 2.6.3. Ensayos Mecánicos .....	150
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	150
◦ 3.1. CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS MODIFICADAS .....	150
◦ 3.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS OBTENIDAS .....	157
◦ 3.3. CARACTERIZACIÓN DE FILMS OBTENIDOS .....	169
◦ 3.4. COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LIGNINAS EN PIEZAS INYECTADAS (CAPÍTULO 3) Y PELÍCULAS FLEXIBLES (CAPÍTULO 4) .....	176
4. CONCLUSIONES .....	177
<b>CAPÍTULO 5: NUEVAS ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES FUNCIONALES DE PELÍCULAS FLEXIBLES: ESTUDIO PRELIMINAR .....</b>	<b>179</b>
1. INTRODUCCIÓN.....	180
◦ 1.1. OBJETIVOS DEL CAPITULO .....	188
2. TRABAJO EXPERIMENTAL.....	189
◦ 2.1. MATERIALES UTILIZADOS Y PREPARACIÓN .....	189
▪ 2.1.1. Cenizas de Cascarilla de Arroz.....	190
▪ 2.1.2. Bentonita Natural Brasileña de Color Verde Claro .....	191
◦ 2.2. AGREGADO DE CARGAS.....	191
◦ 2.3. IRRADIACIÓN DE MUESTRAS .....	192
◦ 2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS.....	193

▪ 2.4.1 Materiales con Agregado de Cargas .....	193
▪ 2.4.2. Materiales Irradiados .....	193
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	194
◦ 3.1. MATERIALES CON AGREGADO DE CARGAS .....	205
◦ 3.2. MATERIALES IRRADIADOS .....	205
4. CONCLUSIONES.....	207
CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS...	210
1. CONCLUSIONES.....	211
2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS.....	214
REFERENCIAS.....	218

## INDICE DE TABLAS

• Tabla 2.1. Características principales de cada uno de los tipos de lignina y su proceso de extracción .....	59
• Tabla 2.2. Caracterización de ligninas .....	75
• Tabla 2.3. FTIR - identificación de bandas características .....	79
• Tabla 2.4. Análisis termogravimétrico para diferentes ligninas .....	83
• Tabla 3.1. Materiales obtenidos .....	116
• Tabla 3.2. Propiedades térmicas de las mezclas obtenidas .....	121
• Tabla 3.3. Propiedades mecánicas de las mezclas obtenidas .....	123
• Tabla 3.4. Comparación entre las propiedades de los materiales .....	124
• Tabla 4.1. Materiales obtenidos .....	148
• Tabla 4.2. TGA de lignina SUZ, SUZ-E y SUZ-G .....	152
• Tabla 4.3. Análisis termogravimétrico de mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E .....	160
• Tabla 4.4. Grado de cristalinidad de mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E .....	162
• Tabla 4.5. Opacidad de films .....	172
• Tabla 4.6. Propiedades mecánicas de los films .....	174
• Tabla 4.7. Comparación entre las propiedades de los materiales .....	174
• Tabla 5.1. Materiales obtenidos (agregado de NA y CA).....	192
• Tabla 5.2. Materiales obtenidos (sometidos a irradiación con haz de electrones) .....	193
• Tabla 5.3. Estabilidad térmica y absorción de agua de los materiales con cargas.....	195
• Tabla 5.4. Propiedades mecánicas de los materiales con cargas.....	200
• Tabla 5.5. Comparación entre las propiedades de los materiales .....	201

## INDICE DE FIGURAS

• Figura 1.1. Estructura general de la lignina. ....	23
• Figura 1.2. Separación de los componentes de la biomasa. ....	25
• Figura 1.3. Técnica de "Injerto desde" .....	37
• Figura 1.4. Técnica de "Injerto hacia".....	38
• Figura 2.1. Unidades monoméricas de la lignina.....	51
• Figura 2.2. Unidades fenilpropano. ....	52
• Figura 2.3. Formula C9 de la lignina. ....	53
• Figura 2.4. Etapas de purificación de las ligninas. ....	61
• Figura 2.5. Hidroxilos fenólicos. Estructura I, II, III y IV. ....	70
• Figura 2.6. Espectros FTIR de distintas ligninas.....	78
• Figura 2.7. Cromatogramas obtenidos por SEC para las diferentes ligninas .....	82
• Figura 2.8. Termogramas obtenidos mediante TGA para diferentes ligninas. ....	83
• Figura 2.9. Curvas DTG para diferentes ligninas.....	86
• Figura 2.10. Curvas DSC para diferentes ligninas.....	87
• Figura 2.11. Micrografía SEM de lignina SUZ.....	88
• Figura 2.12. Micrografía SEM de lignina IND.....	89
• Figura 2.13. Micrografía SEM de lignina VIX. ....	89
• Figura 2.14. Micrografía SEM de lignina POL. ....	90
• Figura 2.15. Micrografía SEM de lignina ARR. ....	90
• Figura 2.16. Micrografía SEM de lignina ALG. ....	91
• Figura 3.1. Tipos de polietileno. ....	105
• Figura 3.2. Extrusor.....	109
• Figura 3.3. Moldeo por inyección.....	111
• Figura 3.4. Extrusor de doble husillo HAAKE Rheomex P332.....	114
• Figura 3.5. Espectros obtenidos para PELBD puro y mezclas.....	118
• Figura 3.6. TGA de los materiales obtenidos.....	120
• Figura 3.7. Imágenes SEM de a) SUZ-10, b) VIX-10 y c) IND-10.....	122
• Figura 3.8. Ensayos mecánicos para las mezclas de PELBD con un 10% de lignina. ....	124

• Figura 3.9. Biodegradabilidad a) Entierro en suelo b) in vitro <i>Aspergillus niger</i> .....	127
• Figura 4.1. Máquina de extrusión para film tubular.....	135
• Figura 4.2. Máquina de extrusión para film cast.....	135
• Figura 4.3. Glicidil Metacrilato (GMA).....	140
• Figura 4.4. Esterificación de la lignina. ....	145
• Figura 4.5. Baja procesabilidad de films.....	147
• Figura 4.6. Espectros FTIR de lignina y lignina modificadas. ....	152
• Figura 4.7. TGA de lignina y lignina modificadas.....	153
• Figura 4.8. DTG de lignina y lignina modificadas.....	155
• Figura 4.9. DTG de lignina y lignina modificadas.....	155
• Figura 4.10. Espectros FTIR PELBD/IND.....	157
• Figura 4.11. Espectros FTIR PELBD/SUZ-E. ....	158
• Figura 4.12. TGA PELBD/IND.....	159
• Figura 4.13. TGA PELBD/SUZ-E. ....	160
• Figura 4.14. Patrones DRX PELBD/IND. ....	161
• Figura 4.15. Patrones DRX PELBD/IND. ....	164
• Figura 4.16. Imágenes SEM PELBD/IND-5 a)1000X b)3000X.....	164
• Figura 4.17. Imágenes SEM PELBD/IND-10 a)1000X b)3000X.....	164
• Figura 4.18. Imágenes SEM PELBD/SUZ-E-5 a)1000X b)3000X. ....	165
• Figura 4.19. Imágenes SEM PELBD/SUZ-E-10 a)1000X b)3000X. ....	165
• Figura 4.20. Prueba de entierro de suelo.....	167
• Figura 4.21. Ensayo de resistencia a hongos.....	168
• Figura 4.22. Absorción de agua en films (PELBD/IND). ....	170
• Figura 4.23. Absorción de agua en films (PELBD/SUZ-E).....	171
• Figura 4.24. Curvas de tensión-deformación (PELBD/IND). ....	173
• Figura 4.25. Curvas de tensión-deformación (PELBD/SUZ-E).....	173
• Figura 5.1. Cenizas de cascarilla de arroz. ....	184
• Figura 5.2. Nanoarcilla.....	185
• Figura 5.3. TGA SUZ-E-NA. ....	194

- Figura 5.4. TGA SUZ-E-CA..... 197
- Figura 5.5. Absorción de agua en films (SUZ-E-NA)..... 197
- Figura 5.6. Absorción de agua en films (SUZ-E-CA). ..... 197
- Figura 5.7. Curvas de tensión-deformación (SUZ-E-NA). ..... 199
- Figura 5.8. Curvas de tensión-deformación (SUZ-E-CA)..... 200
- Figura 5.9. Prueba de entierro de suelo. .... 203
- Figura 5.10. Ensayo de resistencia a hongos..... 204
- Figura 5.11. Variaciones relativas de resistencia a la rotura y elongación a la rotura..... 206

## PROLOGO

En los últimos años, el interés por reemplazar parcial o totalmente los polímeros derivados del petróleo por materiales más sostenibles ha impulsado la búsqueda de nuevas formulaciones que incorporen subproductos lignocelulósicos, como la lignina, en matrices termoplásticas. En este contexto, las ligninas técnicas —provenientes mayormente de la industria papelera— representan una alternativa atractiva para la producción de materiales compuestos, tanto por su disponibilidad como por su estructura química altamente funcionalizada. Sin embargo, la integración de ligninas en matrices poliméricas no polares, como el PELBD presenta desafíos asociados a su baja compatibilidad, rigidez y heterogeneidad estructural, los cuales deben ser abordados mediante estrategias de modificación química, compatibilización y diseño de mezclas.

Esta tesis se enmarca dentro de ese esfuerzo global por valorizar residuos industriales para la obtención de nuevos materiales con menor huella ambiental. El objetivo general del trabajo fue evaluar el uso de diferentes ligninas técnicas como aditivos funcionales en compuestos de PELBD, estudiando su incorporación tanto en sistemas para moldeo por inyección como en películas flexibles con potencial uso agrícola. Además, se analizaron estrategias avanzadas, como la esterificación de la lignina y la incorporación de cargas inorgánicas (cenizas de cascarilla de arroz) y nanoarcillas, así como el tratamiento por radiación ionizante, para mejorar las propiedades funcionales de los materiales obtenidos.

El trabajo se estructuró en seis capítulos. En los primeros capítulos se abordan el contexto y los fundamentos teóricos necesarios, junto con una caracterización exhaustiva de distintas ligninas comerciales, considerando su composición, estructura, estabilidad térmica y distribución de pesos moleculares. En la segunda parte del trabajo se desarrollan mezclas de PELBD-lignina para moldeo por inyección, evaluando su comportamiento mecánico y térmico, y se diseñan formulaciones para películas con propiedades compatibles con aplicaciones de acolchado agrícola. En los capítulos finales, se presentan estudios preliminares de estrategias para optimizar estas formulaciones mediante cargas

funcionales y técnicas de modificación estructural, con el objetivo de mejorar su resistencia, estabilidad y comportamiento ambiental.

Los resultados obtenidos permiten concluir que, mediante una adecuada selección y modificación de la lignina, es posible desarrollar materiales con propiedades competitivas, que pueden ser procesados mediante tecnologías industriales convencionales y presentan un perfil ambiental más favorable que los polímeros tradicionales. Este trabajo sienta así las bases para futuras investigaciones orientadas al desarrollo de biocompuestos avanzados con aplicaciones reales en la industria del plástico, el agro y el embalaje, dentro de una lógica de economía circular y sostenibilidad.

Asimismo, cabe señalar que parte de los resultados alcanzados en esta tesis — particularmente los desarrollados en los Capítulos 2, 3 y 4— han dado lugar a la publicación de artículos científicos en revistas internacionales de alto impacto.

En primer lugar, se publicó el trabajo titulado “Lignin-Based Polyethylene Films with Enhanced Thermal, Opacity and Biodegradability Properties for Agricultural Mulch Applications” en la revista *Journal of Polymers and the Environment* (2020).

Posteriormente, se publicó el artículo “Exploring lignin types in circular by design polyethylene blends for injection moulding applications: interactions and properties” en *Clean Technologies and Environmental Policy* (2025).

Estos aportes no solo validan la calidad y pertinencia de la investigación realizada, sino que también evidencian el potencial de las ligninas técnicas y de las estrategias de compatibilización y refuerzo exploradas en este trabajo para avanzar hacia la generación de materiales sostenibles en el marco de la economía circular.

# Capítulo 1

## Introducción

## **1. INNOVACIONES SOSTENIBLES EN LA INDUSTRIA DE POLÍMEROS: HACIA UNA PRODUCCIÓN MÁS ECOLÓGICA Y EFICIENTE**

La preocupación por la sostenibilidad ha llevado a las industrias a repensar sus procesos y productos con el objetivo de aumentar la productividad, la calidad y la rentabilidad, mientras se reduce el impacto ambiental. En el sector de los polímeros, este esfuerzo es especialmente relevante debido a la alta demanda de productos plásticos y a los desafíos relacionados con el costo de las materias primas, la calidad exigida por el mercado y las crecientes regulaciones ambientales y de sostenibilidad (Tarazona, 2022).

La producción de polímeros a base de petróleo ha sido fundamental para numerosas industrias. Por ejemplo, en el sector automotriz, los polímeros se utilizan en la fabricación de componentes livianos y duraderos que mejoran la eficiencia del consumo de combustible y la seguridad del vehículo. La industria alimentaria se beneficia de estos polímeros a través de envases que preservan la frescura y la seguridad de los alimentos, extendiendo su vida útil y reduciendo el desperdicio. En el ámbito de la construcción, los polímeros se emplean en la fabricación de tuberías, aislantes y materiales de revestimiento, entre otros, ofreciendo soluciones que son eficientes desde el punto de vista de sus propiedades como así también económicas. La electrónica también depende de los polímeros para producir componentes como cables, carcasas y circuitos impresos, esenciales para el funcionamiento de dispositivos modernos. Además, la industria médica utiliza polímeros en una amplia gama de aplicaciones, desde dispositivos médicos desechables hasta implantes duraderos, mejorando la calidad y eficacia de los tratamientos médicos (Ramesh Kumar, 2020). Sin embargo, la dependencia de los derivados del petróleo tiene un costo ambiental elevado.

Las distintas etapas involucradas en el ciclo de vida de los materiales poliméricos tales como la extracción y refinación de petróleo, la producción de monómeros y polímeros y el desecho de tales productos luego de su vida útil, generan contaminación y contribuyen al cambio climático de manera cada vez más importante debido a su alto consumo. Para

abordar estos problemas, las empresas y la comunidad científica están explorando estrategias que permitan reemplazar o complementar los polímeros tradicionales con materiales más sostenibles, como así también desarrollar métodos de reciclado mecánicos, termomecánicos y químicos.

Una de las estrategias más relevantes es el desarrollo de polímeros biodegradables, que pueden descomponerse naturalmente sin dejar residuos tóxicos. Estos materiales están siendo aplicados en una amplia gama de productos, ofreciendo alternativas más amigables con el medio ambiente (M Rujnić-Sokele, 2017).

Otra estrategia importante es el uso de biomasa, en especial productos, subproductos y residuos industriales o de actividades primarias para la obtención de polímeros y materiales compuestos. La biomasa puede ser utilizada para producir polímeros que tienen propiedades comparables a los plásticos tradicionales, pero con una menor huella de carbono. Además, el uso de subproductos y residuos, no solo ayuda a reducir el desperdicio, sino que también proporciona una fuente sostenible de materias primas para la producción de nuevos materiales (Rapado Robles, 2024)

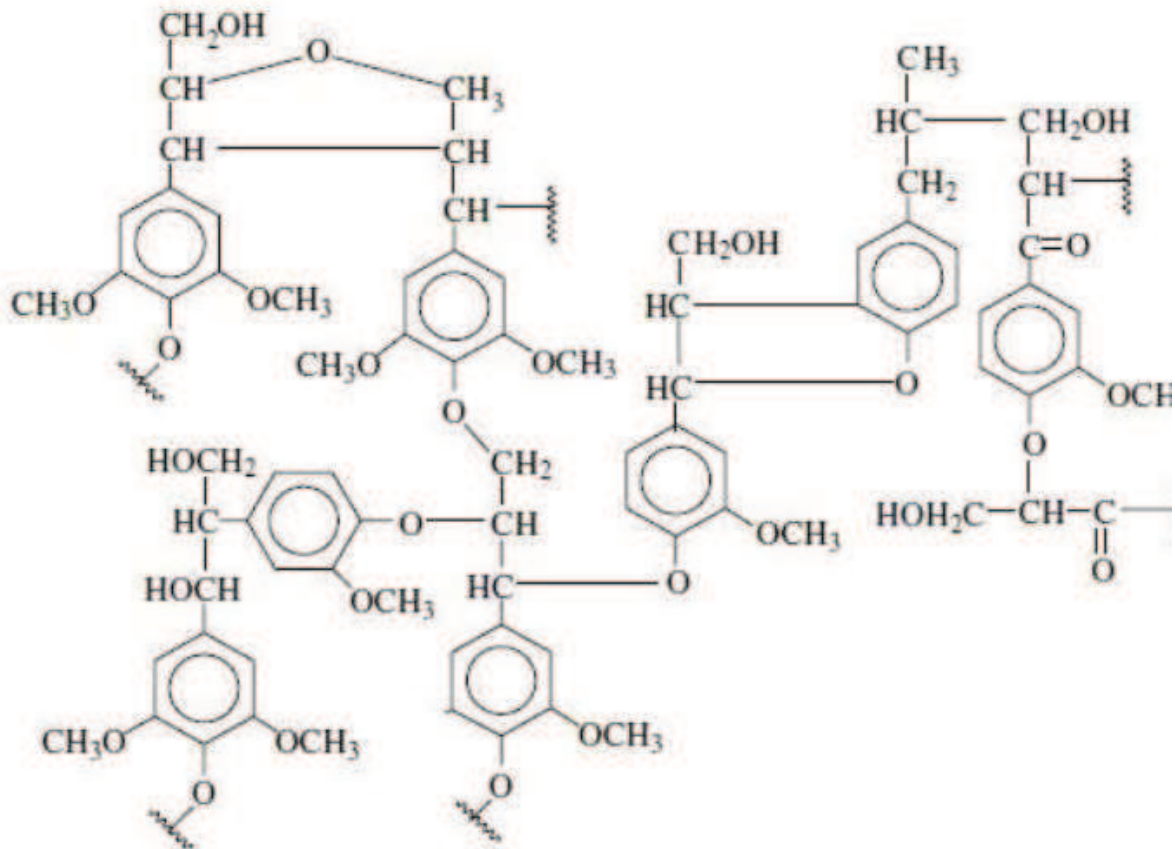
La biomasa comprende recursos de origen vegetal y animal. La biomasa vegetal puede clasificarse en diferentes subtipos: residuos agrícolas (pajas, tallos, cascarillas, bagazo), subproductos de la agroindustria (huesos de frutas, restos oleaginosos, bagazos de caña), cultivos energéticos específicos (soja, maíz, caña de azúcar, entre otros) y biomasa lignocelulósica proveniente de maderas y residuos forestales. En tanto, la biomasa animal incluye estiércol, grasas y otros residuos orgánicos generados en la producción ganadera y avícola (Morales Mora, 2024).

En el caso de Argentina, la disponibilidad de biomasa es especialmente relevante gracias a la magnitud de sus sectores productivos. El país cuenta con una fuerte industria de aceites vegetales (soja, girasol), que genera gran cantidad de subproductos aprovechables (Aedo,

2023). Asimismo, la industria papelera y forestal produce residuos lignocelulósicos de importancia, que constituyen una fuente estratégica de materias primas. En este contexto, componentes como celulosa, hemicelulosas y lignina resultan claves como insumos para la síntesis de materiales avanzados, marcando la transición hacia el análisis detallado de la lignina como recurso de gran interés en el desarrollo de biopolímeros y compuestos sostenibles (Ehman, 2021)

## **2. APROVECHAMIENTO Y APLICACIONES DE LA LIGNINA**

La lignina es un polímero polifenólico (Figura 1.1) que, junto con la hemicelulosa, forma la matriz que mantiene unidas las fibrillas de celulosa en la madera y otras plantas leñosas. Representa uno de los componentes principales de la biomasa vegetal y es, después de la celulosa, la segunda fuente de biomasa más abundante en la naturaleza (Norgren y Edlund, 2014).



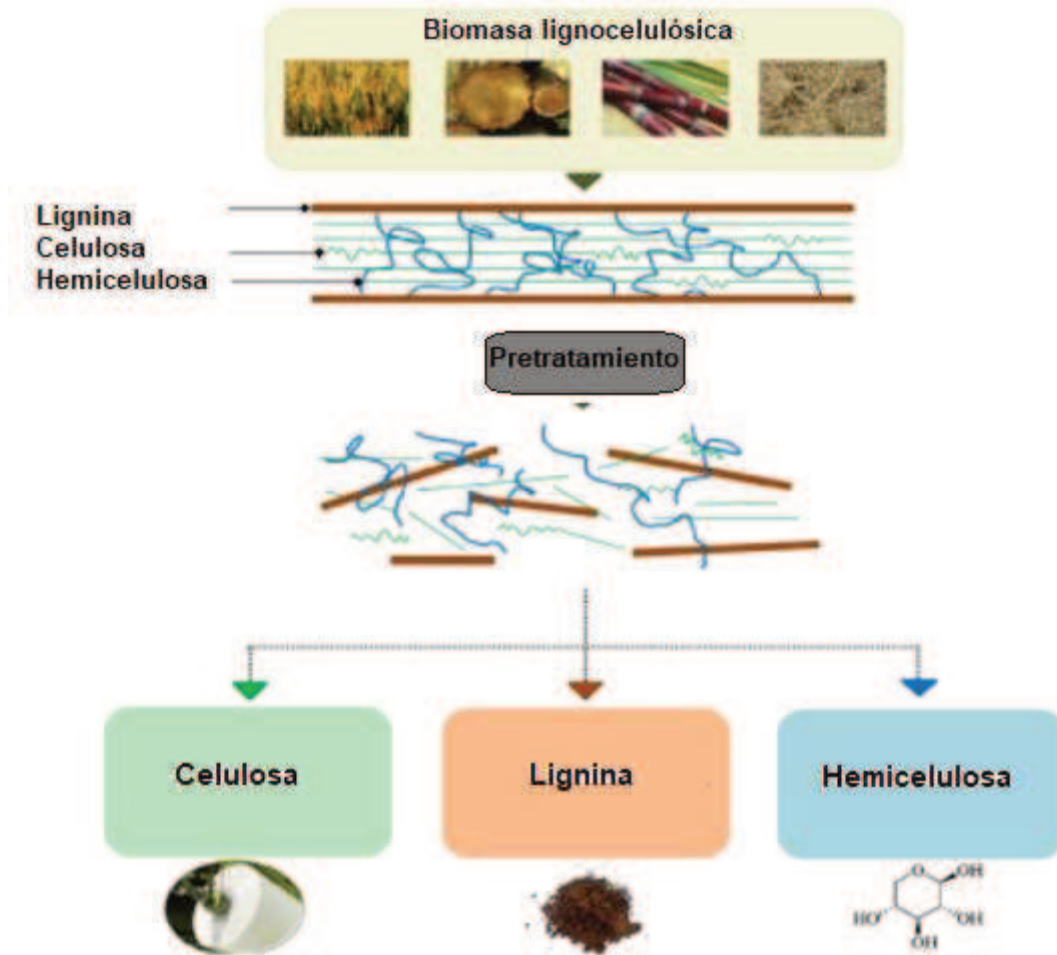
**Figura 1.1.** Estructura general de la lignina (Adler, 1957)

La lignina constituye entre el 15% y el 30% del contenido total de la madera, aportando rigidez y resistencia a las estructuras vegetales. Debido a su carácter abundante, renovable y de bajo costo, su potencial para aplicaciones industriales está ganando mayor interés. Las propiedades de la lignina varían según la biomasa de origen, ya sea de madera dura, madera blanda o fibras no madereras, y dependen también del tipo de proceso de aislamiento utilizado para obtenerla (Saini, 2015).

La lignina se obtiene principalmente como subproducto de la actividad forestal y agroforestal, siendo la madera la fuente predominante de materia prima lignocelulósica. A escala industrial, su generación se asocia fundamentalmente a los procesos de producción de pulpas químicas en la industria de celulosa y papel, donde es separada de la fracción celulósica mediante distintos tratamientos químicos. En este contexto, las ligninas técnicas

derivadas de procesos kraft, sulfito u organosolv constituyen las corrientes más relevantes en términos de disponibilidad y volumen. Asimismo, en el marco del desarrollo de biorrefinerías basadas en biomasa, otras cadenas de valor —tales como la valorización de residuos agroindustriales (por ejemplo, bagazo de caña de azúcar y cascarilla de arroz) y la producción de bioetanol de segunda generación— emergen como fuentes alternativas de lignina, ampliando su disponibilidad y diversificando sus características fisicoquímicas. (Saini, 2015).

Es imposible aislar la lignina nativa tal cual se encuentra en la pared celular. Todo proceso de separación del conjunto celulosa-hemicelulosa-lignina, modifica y degrada a los componentes (Figura 1.2) generando como producto principal, pasta de celulosa. Estos tratamientos pueden clasificarse en mecánicos, químico-mecánicos (de alto rendimiento) y químicos, incluyendo dentro de estos últimos a los procesos kraft, sulfito y organosolv. La selección del método depende del tipo de biomasa empleada, de los requerimientos energéticos y de las propiedades deseadas en los productos y subproductos obtenidos, factores que impactan directamente en los costos del proceso. Cabe destacar que los procesos mecánicos y químico-mecánicos no generan lignina como corriente separada en cantidades significativas, ya que esta permanece mayormente asociada a la matriz lignocelulósica. En contraste, en los procesos químicos y semiquímicos, la lignina es fragmentada y extraída de la pared celular, solubilizándose en el licor de pulpeo (licor negro), constituyendo así un subproducto relevante. Las ligninas obtenidas mediante estos procesos se denominan ligninas técnicas (Ehman, 2021).



**Figura 1.2.** Separación de los componentes de la biomasa lignocelulósica (Laurichesse y Avérous, 2014).

La lignina puede clasificarse tanto en función del proceso de obtención como de su composición química. En este sentido, una distinción relevante se establece entre ligninas que contienen azufre —principalmente aquellas derivadas de procesos kraft y sulfito— y ligninas libres de azufre, como las obtenidas mediante procesos organosolv. Esta clasificación resulta particularmente útil debido a su influencia sobre las propiedades fisicoquímicas y las posibles aplicaciones de las ligninas técnicas (Laurichesse y Avérous, 2014; Lora y Glasser, 2002). Las ligninas con azufre (comerciales) se obtienen básicamente como subproducto de los procesos químicos (Kraft y sulfito) de obtención de pastas

celulósicas. Las ligninas del tipo Kraft se obtienen en medio alcalino a 170 °C, empleando una solución de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio. Los lignosulfonatos se producen por el método al sulfito que emplea ácido sulfuroso e ión bisulfito a 140 °C. El resto de los procesos son libres de azufre y aún están en vías de desarrollo (Laurichesse y Avérous, 2014)

Desde el punto de vista químico, La lignina tiene una estructura aleatoria muy compleja que varía en función de la especie y el proceso de separación o pretratamiento (Vanholme, 2010). Básicamente es una red entrecruzada y ramificada de unidades fenilpropano, biosintetizada por polimerización de las unidades: 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol p-cumarico), 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol coniferilico) y 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol sinapílico). (Lora y Glasser, 2002)

Históricamente, a pesar de ser abundante, la lignina fue subutilizada debido a su consideración como un subproducto de escaso valor agregado en la industria papelera y otras actividades relacionadas con la producción de pulpa. Tradicionalmente, se la trató como un residuo, a menudo siendo quemada para obtener energía o descartada de otras maneras menos sostenibles (Poveda-Giraldo, 2021). Los avances en la caracterización de la lignina, mediante técnicas como la espectroscopia infrarroja (FTIR), la termogravimetría (TGA), y la cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), entre muchas otras, han permitido entender mejor su estructura y propiedades, abriendo la puerta a nuevas aplicaciones.

En la actualidad, la lignina desempeña un papel relevante en diversas aplicaciones industriales, lo que refleja su versatilidad y su potencial como recurso renovable. Entre sus usos consolidados, se destaca su empleo en la formulación de aditivos para la industria de alimentos y bebidas, donde puede actuar como agente estabilizante y espesante. Asimismo, los lignosulfonatos, derivados de la lignina, son ampliamente utilizados como agentes de dispersión, cumpliendo un rol clave en la estabilización de suspensiones y en la dispersión de partículas sólidas en medios líquidos. Estas aplicaciones se extienden a sectores como la construcción, donde se emplean en cementos y hormigones para mejorar su trabajabilidad,

y a la industria de tintas y pinturas, donde contribuyen a la estabilidad y homogeneidad de los sistemas formulados (Cao,2019).

Por otro lado, la lignina presenta un alto potencial en aplicaciones en desarrollo, particularmente como materia prima para la obtención de productos químicos de alto valor agregado, tales como fenoles y otros compuestos aromáticos, donde puede actuar como fuente renovable de estructuras aromáticas. Asimismo, se investiga su utilización en la producción de biocombustibles avanzados, tanto líquidos como sólidos, así como su incorporación como bloque de construcción en la síntesis de nuevos materiales y productos químicos industriales. Estas líneas de desarrollo posicionan a la lignina como un componente clave en el avance hacia esquemas de producción más sostenibles y basados en biomasa (Cao,2019).

Además, la lignina es una valiosa fuente de productos químicos aromáticos. Mediante procesos químicos como la pirólisis y la hidrogenación, la lignina puede descomponerse en compuestos aromáticos fundamentales, tales como el benceno, tolueno y xileno. Estos compuestos juegan un papel crucial en la industria química (Cao,2019).

En el caso de Argentina, el aprovechamiento de la lignina ofrece un gran potencial vinculado principalmente a la industria de la celulosa y el papel, que constituye la fuente más importante de lignina técnica en el país. Según estadísticas del Instituto Nacional de Estadística y Censos (INDEC, 2022) y de la Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel (AFCP, 2021), la producción nacional de pasta de celulosa supera las 1,5 millones de toneladas anuales, destinadas en su mayoría a la fabricación de papel para impresión, cartón y embalajes. Dado que la lignina constituye aproximadamente entre el 20 y el 30 % de la biomasa leñosa empleada en los procesos de pulpeo, su generación en la industria de celulosa es significativa. Sin embargo, esta lignina no se obtiene directamente como producto aislado, sino que permanece disuelta en el licor negro, el cual es concentrado y posteriormente utilizado como combustible en las calderas de recuperación para la

autogeneración de energía del proceso. En consecuencia, la disponibilidad efectiva de lignina técnica —entendida como aquella que es precipitada, recuperada y purificada— depende de la existencia de excedentes de licor negro y de la implementación de etapas adicionales de separación, por lo que su volumen es considerablemente menor al total de lignina generada.

Hasta el momento, la mayor parte de esta lignina ha sido destinada a la autogeneración de energía en las propias plantas de celulosa, a través de su combustión en calderas de recuperación, lo cual permite satisfacer buena parte de la demanda energética interna de los complejos industriales. No obstante, este uso energético, aunque eficiente, limita la posibilidad de su valorización hacia productos de mayor valor agregado. En este sentido, la lignina recuperada podría aprovecharse en la síntesis de resinas fenólicas, adhesivos, espumas, bioplásticos y compuestos poliméricos, así como en la producción de compuestos aromáticos de interés industrial, contribuyendo a la sustitución parcial de insumos de origen fósil. (Laurichesse y Avérous, 2014; Glasser, 2019).

Adicionalmente, Argentina cuenta con un importante sector agroindustrial, en el cual se generan diversos residuos lignocelulósicos que contienen lignina, tales como los bagazos de caña de azúcar en Tucumán y el noroeste del país, y las cascarillas de arroz en las provincias de Corrientes y Entre Ríos. Asimismo, se generan subproductos derivados del procesamiento de biomasa con fines energéticos o industriales, aunque en el país la producción de bioetanol se basa mayoritariamente en materias primas de primera generación, como el maíz y la caña de azúcar, por lo que la generación de corrientes lignocelulósicas asociadas a esquemas de segunda generación es aún limitada. Estos flujos complementarios contribuyen a ampliar la disponibilidad de biomasa como fuente potencial de lignina, generando oportunidades para su valorización. La integración de estos recursos en cadenas de valor innovadoras no solo permitiría reducir la dependencia de insumos de origen fósil, sino también promover el desarrollo de una bioeconomía circular en el país, en línea con estrategias de sostenibilidad. (Saini, 2015; Poveda-Giraldo, 2021).

### **3. UTILIZACIÓN DE LA LIGNINA EN NUEVOS MATERIALES**

El creciente interés en materiales sostenibles y renovables ha impulsado la exploración del uso de lignina en sus procesos de fabricación (Yu, 2020). El uso de lignina en la producción de materiales poliméricos puede generar beneficios económicos significativos al reducir costos de producción. Al ser un subproducto abundante, su integración en procesos industriales puede ser más rentable que el uso de materiales a base de petróleo, lo que no solo favorece a las empresas desde una perspectiva económica, sino que también puede hacer que los productos finales sean más accesibles para los consumidores (Nandhini,2023). Además, la lignina ofrece una oportunidad única para la creación de materiales sostenibles con propiedades innovadoras. Su estructura química, rica en grupos aromáticos y funcionales, proporciona una flexibilidad significativa para su modificación y adaptación a diversas aplicaciones. Al explorar y desarrollar métodos para incorporar lignina en matrices poliméricas, se puede avanzar hacia la producción de materiales más ecológicos y eficientes en términos de recursos (Wang, 2020).

Otra de las áreas más innovadoras en cuanto a materiales es el uso de la lignina en la fabricación de resinas y adhesivos. La estructura aromática de la lignina la hace ideal para este tipo de aplicaciones, ya que proporciona propiedades adhesivas y de resistencia comparables con las de los productos derivados del petróleo. Por ejemplo, las resinas fenólicas pueden beneficiarse de la lignina como fuente de grupos fenólicos, permitiendo reducir la cantidad de fenol derivado del petróleo y, en consecuencia, el impacto ambiental (Taverna, 2016).

Dependiendo de la aplicación, la lignina puede utilizarse con o sin modificación química. Sin transformación, la lignina puede incorporarse directamente a matrices poliméricas de termoplásticos industriales, reduciendo costos de producción y mejorando propiedades como la estabilidad frente a la luz ultravioleta y a la oxidación, la resistencia al fuego, y la plasticidad (Agustiany,2022). No obstante, la lignina sin modificar solo puede incorporarse en pequeñas cantidades debido a su efecto sobre las propiedades mecánicas y baja

compatibilidad con la matriz polimérica. Este obstáculo se puede superar mediante modificaciones químicas.

La lignina modificada químicamente es útil como material de partida para la obtención de materiales compuestos. Los avances en la modificación química de la lignina han sido fundamentales para mejorar su compatibilidad con otros polímeros y su dispersión en matrices poliméricas (Komisarz, 2022). Estas modificaciones alteran las propiedades físicas y químicas de la lignina, permitiendo su integración efectiva en una variedad de productos, como películas plásticas y componentes de moldeo por inyección. Al mejorar estas propiedades, la lignina se puede utilizar en procesos de fabricación más diversos, ampliando su utilidad en la producción de materiales avanzados y sostenibles.

#### **4. MODIFICACIONES QUÍMICAS DE LA LIGNINA**

Existen tres enfoques diferentes para modificar químicamente la lignina, los cuales incluyen la despolimerización o fragmentación de su estructura, la síntesis de derivados con mayor reactividad química y la producción de copolímeros injertados, estrategias que permiten ampliar sus aplicaciones y mejorar su compatibilidad en distintos sistemas poliméricos (Kazzaz, 2019; Figueiredo, 2018).

##### **4.1. DESPOLIMERIZACIÓN O FRAGMENTACIÓN**

En este tipo de proceso se utiliza la lignina como fuente de carbono o como materia prima para producir especies de menor masa molar que contienen anillos aromáticos.

La despolimerización o fragmentación de la lignina es un método prometedor para transformar materias primas de lignina y generar productos de valor agregado. Este proceso convierte las moléculas de lignina en compuestos pequeños que pueden utilizarse como combustibles, productos químicos básicos u oligómeros. Se han estudiado varios métodos

termoquímicos (Pandey, 2011) para la despolimerización de la lignina, que se describen a continuación.

#### **4.1.1. Pirolisis**

La pirolisis es un tratamiento térmico que convierte la lignina en carbón sólido, aceite líquido (bioaceite) o gases, en ausencia de oxígeno, con o sin catalizador. Este es un proceso complejo y los productos obtenidos dependen de varios factores, como el tipo de materia prima, la temperatura de la reacción, la velocidad de calentamiento y los aditivos. La pirólisis se clasifica en dos categorías: pirólisis convencional (lenta) y pirólisis rápida (Laurichesse, 2014; Demirbas, 2009). La pirólisis lenta utiliza una velocidad de calentamiento baja y un tiempo de residencia prolongado, lo que resulta en una mayor producción de carbón sólido. En cambio, la pirólisis rápida se caracteriza por una alta velocidad de calentamiento y un tiempo de residencia corto, maximizando la producción de bioaceite. Además, en algunos casos, se pueden emplear catalizadores para mejorar la eficiencia del proceso y la calidad de los productos obtenidos (Shen, 2019).

#### **4.1.2. Oxidación**

La oxidación de la lignina es un método utilizado para obtener aldehídos, como vainillina y siringaldehído, y sus ácidos correspondientes, ácido vainílico y ácido siringílico. Se emplean oxidantes, con o sin catalizadores (sales de  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Co}^{2+}$ ), para preservar los anillos aromáticos en la estructura de la lignina. Los oxidantes más comunes son nitrobenzeno, óxidos metálicos, oxígeno y peróxido de hidrógeno. La lignina es un candidato prometedor para las reacciones de oxidación debido a la presencia de grupos hidroxilo en su estructura. La velocidad de oxidación a una temperatura determinada depende de factores como la cantidad de grupos fenólicos presentes en la lignina, el pH (oxidación alcalina o ácida) y la concentración de oxígeno (Pandey, 2011).

#### **4.1.3. Hidrogenólisis**

La hidrogenólisis, también llamada hidrogenación, es un proceso en el cual la adición de hidrógeno descompone los enlaces C-O-C en la lignina. En comparación con la pirólisis, esta reacción generalmente se lleva a cabo a temperaturas más bajas, que oscilan entre 300 y 600 °C, y permite obtener mayores rendimientos de monofenoles y menos formación de carbón. La reacción se lleva a cabo agregando un solvente donante de hidrógeno (tetralina, formiato de sodio o ácido fórmico) o hidrógeno gaseoso (Goncalves, 2002).

#### **4.1.4. Hidrólisis**

La hidrólisis es el proceso en el que se utiliza agua para romper las moléculas de lignina. Se emplean soluciones acuosas en condiciones subcríticas o supercríticas, comúnmente a temperaturas que varían de 280 a 400 °C. Los tiempos de reacción oscilan entre minutos y algunas horas, bajo una presión total de 20 a 25 MPa. Cerca de su punto crítico (22 MPa y 374 °C), el agua manifiesta varias propiedades interesantes, como baja viscosidad y alta solubilidad de sustancias orgánicas, lo que convierte al agua supercrítica en un excelente medio para reacciones eficaces y rápidas (Toor, 2011).

#### **4.1.5. Gasificación**

La gasificación es el proceso que convierte la lignina en gases, donde los principales productos obtenidos durante esta reacción son CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>. Además, se pueden producir pequeñas cantidades de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, gases combustibles que poseen varias aplicaciones, como su uso en pilas de combustible, turbinas de gas y gas de síntesis. La gasificación completa de la lignina implica una serie de reacciones sucesivas, como hidrólisis, polimerización, hidrogenación, desplazamiento de gas de agua, reformado con vapor y metanación, todas las cuales se ven afectadas por la temperatura, el tiempo de reacción, la presión, la concentración y los catalizadores (Kang, 2013).

## **4.2. MODIFICACION QUIMICA DE LA LIGNINA**

La lignina posee varios grupos funcionales que incluyen hidroxilos, metoxilos, carbonilos y carboxilos (ver Figura 1.1). Estos grupos funcionales pueden ser modificados para diferentes aplicaciones, lo que aumentará el valor de la lignina (Yu, 2023). Las modificaciones consisten en la síntesis de nuevos derivados más efectivos y reactivos. En particular, la lignina presenta en su estructura grupos hidroxilo fenólicos y grupos hidroxilo alifáticos en las posiciones C- $\gamma$  y C- $\alpha$  en la cadena lateral. Los grupos hidroxilo fenólicos son los grupos funcionales más reactivos y pueden afectar la reactividad química del material recién formado. En general, como resultado de estas modificaciones, se incrementa la reactividad química de la lignina, es posible mejorar propiedades mecánicas de los polímeros derivados de ella, se aumenta su solubilidad en solventes orgánicos, y se mejora su procesabilidad. (Glasser, 2019).

### **4.2.1. Hidroxialquilacion**

La lignina ha sido estudiada como complemento para adhesivos fenólicos de madera. Por ejemplo, la síntesis de resinas fenol-formaldehído ha sido reemplazada por la síntesis de resinas lignina-fenol-formaldehído (Taverna,2016). La reacción de la lignina con formaldehído en un medio alcalino es un requisito previo para la introducción de grupos metilol en la estructura de la lignina y es la base del proceso de modificación de metilolación de la lignina. La hidroxialquilación de la lignina se ha realizado para otorgar fuerza adhesiva con bajo contenido de formaldehído libre, reemplazando el 40% en peso de fenol en la síntesis de resinas de fenol-formaldehído (Laurichesse, 2014). Se han utilizado otros aldehídos además del formaldehído para la integración de la lignina en resinas fenólicas, entre ellos glutaraldehído y glioxal, ya que, a diferencia del formaldehído, no son tóxicos ni volátiles (Yoshida, 2004).

### **4.2.2. Aminación**

Los métodos de aminación introducen grupos funcionales amino en la estructura de la lignina, los cuales son ionizables y tienen carga positiva bajo condiciones ácidas. Hay varios

métodos químicos utilizados para la introducción de grupos amino, como por ejemplo la reacción de Mannich, que es uno de los métodos más simples. En las reacciones de Mannich, la aminación de las estructuras de lignina puede llevarse a cabo bajo condiciones alcalinas, neutras o ácidas (Matsushita,2003). Los derivados obtenidos se han utilizado en la preparación de emulsificantes de asfalto, surfactantes catiónicos, resinas epoxi y poliuretano (Pan, 2013).

#### **4.2.3. Nitración**

La nitración de la lignina se realiza comúnmente en disolventes no acuosos mediante el uso de agentes nitrantes, como ácido nítrico con anhídrido acético, ácido acético o ácido sulfúrico. El producto resultante es un polvo amorfo de color amarillo a marrón, con un peso molecular que oscila entre 600 y 2000 Da y un contenido de nitrógeno que varía entre 6 y 7% (Meister, 2002).

#### **4.2.4. Sulfometilación y Sulfonación**

La sulfometilación introduce grupos metilensulfonato en la estructura de la lignina con el fin de aumentar el número de grupos sulfonato en el producto de lignina. Esta reacción ha sido realizada con cantidades equimolares de metanol, sal de sulfito de metal alcalino y unidades repetitivas fenólicas reactivas de lignina disueltas en agua a 100 °C bajo condiciones de pH neutro a básico (He, 2015). Además, es posible sintetizar productos de sulfometilación de lignina con diferentes grados de sustitución de anillos aromáticos y cadenas laterales cambiando las condiciones y proporciones de reactivos utilizados en esta reacción (Madzhidova,1998). Estos productos de sulfometilación obtenidos exhiben buenas propiedades de dispersión. (Wu, 2012).

Por otro lado, la sulfonación es una reacción en la que se agregan grupos sulfonato a la lignina, utilizando ácido sulfúrico o sulfito de sodio (Xiao, 2021). Entre otras aplicaciones, la lignina sulfonada se ha utilizado como dispersante para matrices de cemento (Wang, 2023).

#### **4.2.5. Alquilación/Desalquilación**

La lignina presenta diversos sitios reactivos susceptibles de alquilación, principalmente asociados a los átomos de oxígeno de los grupos hidroxilo, carbonilo y carboxilo. La modificación por alquilación puede llevarse a cabo mediante distintos métodos, entre los que se incluyen la reacción con diazoalcanos, la reacción con alcoholes en presencia de catalizadores ácidos (por ejemplo, ácido clorhídrico) y la reacción con sulfatos de alquilo en medio básico (por ejemplo, hidróxido de sodio) (Meister, 2002).

En este contexto, la desmetilación constituye una de las transformaciones más relevantes dentro de las reacciones de alquilación/desalquilación aplicadas a lignina. Este proceso implica la remoción de grupos metilo, generando estructuras con mayor contenido de grupos hidroxilo fenólicos. Cabe destacar que compuestos derivados de lignina desmetilada pueden obtenerse como subproductos en ciertos procesos industriales, como la producción de dimetilsulfóxido (DMSO), un solvente orgánico polar aprótico ampliamente utilizado en la industria química y farmacéutica (Liu, 2006).

#### **4.2.6. Esterificación**

Entre todas las reacciones que involucran grupos hidroxilo de la lignina, la esterificación probablemente sea la más fácil de llevar a cabo considerando los parámetros de reacción y los reactivos utilizados (Laurichesse, 2014). Existen tres reactivos comunes en tales reacciones: compuestos ácidos, anhídridos de ácido y ácidos clorhídricos. Estos dos últimos son los más reactivos. La mayoría de los compuestos químicos utilizados son bifuncionales, lo que resulta en redes de poliésteres a base de lignina (Matsushita, 2015). Los derivados de lignina esterificada pueden utilizarse para crear nuevos materiales con propiedades específicas, como polímeros biodegradables, adhesivos, recubrimientos y materiales compuestos. (Agustiany, 2022).

#### **4.2.7. Esterificación**

La preparación de poliésteres a base de lignina puede llevarse a cabo mediante una o cualquier combinación de las siguientes reacciones: polimerización utilizando óxidos de

alquileo (por ejemplo, óxido de etileno y óxido de propileno), polimerización con epoxi clorohidrina, reticulación utilizando éteres diglicídicos y solvolisis de lignina con etilenglicol (Viel, 2013). En particular, la oxipropilación es el método de eterificación más utilizado para modificar la lignina utilizando óxido de propileno en presencia de una solución alcalina, con el fin de preparar resinas epoxi a base de lignina (Zhao, 2021).

#### **4.2.8. Fenolación**

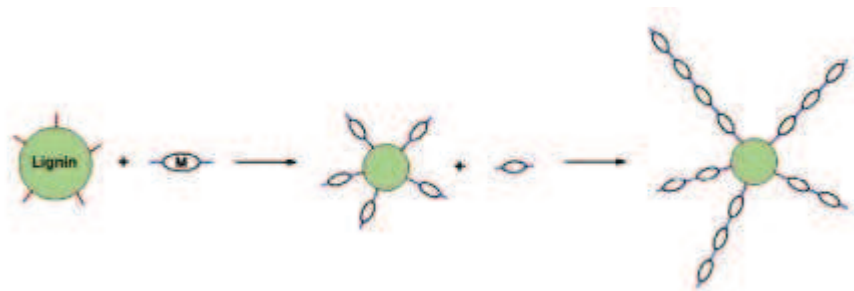
En este proceso la lignina se modifica mediante reacción con fenol en presencia de solventes orgánicos como metanol o etanol en un medio ácido. Esta reacción se utiliza comúnmente para modificar lignosulfonatos con el fin de aumentar el contenido de grupos fenol y mejorar la reactividad de la estructura (Effendi, 2008). La fenolación se utiliza en la síntesis de resinas fenol-formaldehído antes de la reacción de condensación con formaldehído (Cetin, 2002).

### **4.3. PRODUCCIÓN DE COPOLÍMEROS INJERTADOS**

La lignina se puede utilizar para el desarrollo de copolímeros injertados en los que las cadenas poliméricas están unidas a los grupos hidroxilo en la estructura de la lignina, lo que produce un copolímero ramificado en forma de estrella con un núcleo de lignina. Se han llevado a cabo dos procedimientos diferentes para elaborar los copolímeros injertados de lignina: las técnicas de "injerto desde" y de "injerto hacia" (Duval, 2014)

#### **4.3.1. Técnica de "Injerto Desde"**

En esta técnica la lignina se utiliza como macroiniciador para la polimerización durante la cual un monómero reacciona con los grupos hidroxilo presentes en la lignina y la cadena polimérica se ensambla en un núcleo de lignina (Figura 1.3). La polimerización por apertura de anillo de diferentes monómeros y la polimerización radicalaria de monómeros vinílicos son dos enfoques que se han utilizado para elaborar copolímeros injertados de lignina mediante el procedimiento de "injerto desde" (Duval, 2014).



**Figura 1.3.** Técnica de "Injerto desde" (Ganewatta, 2019)

#### 4.3.1.1. Polimerización por Apertura de Anillo

La reacción de los grupos OH de la lignina con óxido de propileno es una de las reacciones de polimerización por apertura de anillo más común que conduce a la producción de lignina oxipropilada (Cateto, 2009). Utilizando esta reacción, se puede lograr la disminución de la Tg mediante el aumento de la longitud de la cadena injertada. El copolímero resultante se ha utilizado comúnmente como un macromonómero en la síntesis de espumas de poliuretano (Vieira, 2022). Se han utilizado otros polímeros además del óxido de propileno para la producción de copolímeros de injerto de lignina, como por ejemplo  $\epsilon$ -caprolactona y lactida, entre otros (Chung, 2013).

#### 4.3.1.2. Polimerización Radicalaria Convencional

La polimerización radicalaria convencional de monómeros vinílicos sobre la lignina también se ha utilizado para preparar copolímeros injertados de lignina mediante un procedimiento de "injerto desde". Este proceso implica la creación de un radical en la estructura de la lignina que inicia la polimerización de un monómero vinílico, generalmente mediante irradiación o un iniciador químico (peróxido), tras lo cual se procede con la síntesis (Zhang, 2020).

#### 4.3.1.3. Polimerización radicalaria por transferencia de átomos (ATRP)

Se desarrolló esta técnica como un método eficiente para regular el injerto de radicales de monómeros vinílicos en la estructura de la lignina. El método ATRP permite la formación de cadenas poliméricas largas con estructuras bien definidas y baja dispersión, siempre que la polimerización radical se lleve a cabo de manera controlada (Matyjaszewsk, 2014)

#### 4.3.2. Técnica de "Injerto Hacia"

Este método implica la síntesis de la cadena polimérica que debe estar funcionalizada con un grupo terminal para permitir la reacción con la lignina, y luego el injerto de las cadenas poliméricas en el núcleo de lignina mediante los grupos hidroxilo (Figura 1.4). Las propiedades de los copolímeros resultantes dependen del número y la longitud de las cadenas injertadas (Korich, 2012).

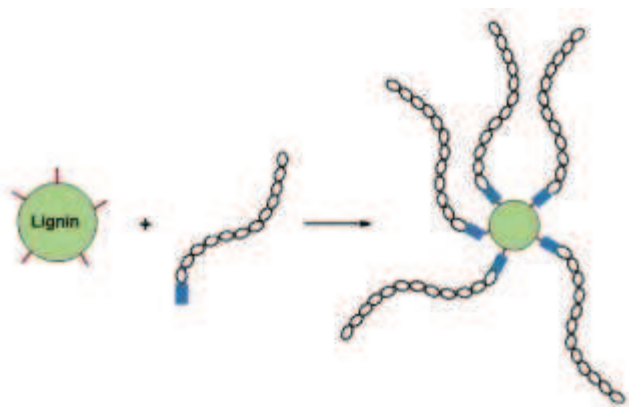


Figura 1.4. Técnica de "Injerto hacia" (Ganewatta, 2019)

## 5. EMPLEO DE LIGNINA EN POLIOLEFINAS

Los materiales termoplásticos son una clase de polímeros que poseen la notable capacidad de ser fundidos y reformados en repetidas ocasiones, lo que les confiere una versatilidad excepcional tanto en su procesamiento como en su reciclabilidad. Dentro de esta amplia categoría, las poliolefinas, entre las que se incluyen el polietileno (PE) y el polipropileno (PP), se destacan como los polímeros de mayor producción a nivel mundial, constituyendo una porción sustancial del consumo global de plásticos. Su uso se extiende a una vasta gama

de aplicaciones industriales y comerciales, desde envases hasta componentes automotrices, gracias a su bajo costo, excelente resistencia química y propiedades mecánicas adecuadas (Birca, 2019)

No obstante, el uso generalizado de las poliolefinas conlleva significativos desafíos ambientales y económicos. Al ser derivados de hidrocarburos fósiles, su proceso de producción contribuye de manera considerable a las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, su inherente resistencia a la degradación natural provoca su acumulación persistente en el medio ambiente, exacerbando la problemática global de los residuos plásticos. La limitada biodegradabilidad de estos materiales y su dependencia de recursos no renovables subrayan la urgente necesidad de encontrar soluciones más sostenibles.

En este contexto, la investigación y el desarrollo de materiales biobasados han experimentado un crecimiento notable. Los polímeros biobasados, obtenidos a partir de recursos renovables como plantas, microorganismos o desechos orgánicos, se presentan como una alternativa viable para mejorar la sostenibilidad de las poliolefinas. Estrategias como la incorporación de aditivos biobasados o la modificación química de las poliolefinas con segmentos biobasados han demostrado ser prometedoras para reducir el impacto ambiental de estos polímeros. Herramientas como el análisis del ciclo de vida (ACV) han confirmado que las poliolefinas modificadas con componentes biobasados logran una reducción significativa en la huella de carbono y el consumo de energía en comparación con sus análogos convencionales. Asimismo, la inclusión de componentes biodegradables puede disminuir el tiempo de descomposición en el ambiente, mitigando el problema de la acumulación de residuos plásticos. Estas poliolefinas modificadas ya están siendo implementadas en diversas industrias, como la de envases flexibles, automotriz, aeroespacial, dispositivos médicos y productos de higiene, reflejando la creciente demanda de materiales más sostenibles (Biron, 2018)

En esta dirección, se han realizado importantes trabajos de investigación sobre el uso de lignina en matrices poliolefínicas. La lignina se integra en las poliolefinas con el objetivo de aumentar el contenido biobasado del material y reducir su impacto ambiental. Sin embargo, la incorporación de lignina en poliolefinas presenta un desafío principal: la baja compatibilidad. Esta baja compatibilidad se manifiesta en una escasa miscibilidad y, consecuentemente, en propiedades mecánicas deficientes de los materiales resultantes. Por ejemplo, en mezclas de PELBD con lignina, si bien se observó que son procesables y que la lignina actúa como estabilizador contra la radiación UV, el módulo elástico aumentó ligeramente, pero la resistencia a la tracción y la elongación se redujeron (Bass, 2021)

Para abordar esta desventaja y mejorar las propiedades de los materiales compuestos lignina-poliolefina, se han explorado y desarrollado diversas estrategias de compatibilización. Estas estrategias se enfocan principalmente en dos áreas: modificación química de la lignina y adición de agentes de acoplamiento.

## **5.1. MODIFICACION QUIMICA DE LA LIGNINA**

Esta vía busca funcionalizar los grupos hidroxilo presentes en la lignina a través de reacciones como la esterificación, eterificación, injerto y copolimerización. El objetivo es reducir el valor de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de la lignina y mejorar su estabilidad térmica, química, física, así como su miscibilidad y compatibilidad con los polímeros termoplásticos.

### **5.1.1 Esterificación**

La esterificación ha demostrado ser una reacción relativamente sencilla que permite alterar las propiedades originales de la lignina, haciéndola más compatible con la matriz termoplástica. Investigaciones de Glasser y Jain (1993) mostraron que la  $T_g$  de los ésteres de lignina disminuía linealmente al aumentar la longitud de la cadena de los sustitutos de acilo. En el caso de mezclas de lignina kraft esterificada con PP, la reducción del contenido fenólico por esterificación mejoró la compatibilidad de la lignina con el polímero y aumentó

la estabilidad termo-oxidativa de los compuestos. Dehne y colab. (2016) concluyeron que la esterificación de la lignina mejora apreciablemente la resistencia mecánica de las mezclas de PE-lignina. Aunque la esterificación ha mejorado la compatibilidad de la lignina con diversos materiales, el uso de lignina esterificada en matrices termoplásticas de PELBD aún no ha sido investigado en profundidad.

### **5.1.2 Esterificación**

La esterificación, como la preparación de ligninas hidroxipropiladas o hidroxibutiladas, conduce a una disminución de la Tg y a un incremento en la solubilidad de la lignina. En este contexto, el aumento de solubilidad se refiere a una mayor capacidad de la lignina modificada para disolverse o dispersarse en medios orgánicos y, en ciertos casos, en medios acuosos, como resultado de la introducción de grupos alquílicos que reducen las interacciones intermoleculares y mejoran la afinidad con diferentes solventes.

## **5.2. ADICION DE AGENTES DE ACOPLAMIENTO**

Esta estrategia se implementa para mejorar la compatibilidad de la lignina en las mezclas de poliolefinas, como en el caso de las mezclas de PELBD/lignina. La incorporación de agentes de acoplamiento, tales como el acetato de vinilo (EVA), el anhídrido maleico injertado con PP o PE, o una mezcla de ambos, ha demostrado mejorar la compatibilidad de las mezclas. Esto se ha traducido en una mayor resistencia a la tracción en comparación con las mezclas que no incluyen estos agentes (Nagardeolekar, 2021)

Adicionalmente, estudios recientes han indicado que una reducción del tamaño de partícula y una distribución más uniforme de la lignina en las mezclas de termoplásticos/lignina pueden contribuir a mejorar la resistencia a la tracción de los materiales compuestos (Hilburg, 2014)

La incorporación de lignina en matrices poliolefínicas constituye una estrategia prometedora para el desarrollo de materiales termoplásticos más sostenibles, al permitir

incrementar el contenido biobasado y reducir la dependencia de recursos fósiles. Sin embargo, su implementación se encuentra limitada principalmente por la baja compatibilidad intrínseca entre la lignina, de naturaleza polar y rica en grupos funcionales oxigenados, y las poliolefinas, de carácter apolar e hidrofóbico. Esta incompatibilidad se manifiesta a nivel interfacial en una débil adhesión entre fases, lo que conduce a una dispersión heterogénea de la lignina en la matriz polimérica, la formación de dominios de gran tamaño y la generación de defectos estructurales que afectan negativamente las propiedades mecánicas y térmicas del material.

En este contexto, el diseño y control de la interfase lignina–polímero adquiere un rol central, ya que determina en gran medida la eficiencia en la transferencia de esfuerzos, la estabilidad morfológica y el desempeño global del material compuesto. Con el objetivo de mejorar la compatibilidad, se han desarrollado diversas estrategias de modificación y compatibilización, entre las que se destacan la funcionalización química de la lignina — como la esterificación, que reduce su polaridad y aumenta su afinidad con la matriz—, el uso de agentes compatibilizantes reactivos o no reactivos, y la modificación de la matriz polimérica mediante la incorporación de grupos funcionales. Estas estrategias permiten mejorar la dispersión de la lignina, promover una mejor adhesión interfacial y, en consecuencia, optimizar propiedades clave como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la procesabilidad.

Asimismo, el control de variables como el tamaño de partícula de la lignina, su distribución en la matriz, el grado de modificación química y las condiciones de procesamiento resulta determinante para alcanzar un balance adecuado entre propiedades y procesabilidad. En este sentido, la combinación de estrategias de compatibilización con el uso de cargas adicionales o refuerzos inorgánicos se presenta como una alternativa interesante para potenciar el desempeño de estos materiales. En conjunto, estos avances posicionan a los sistemas lignina–poliolefina como una plataforma versátil para el desarrollo de materiales funcionales, alineados con los principios de la bioeconomía y la sostenibilidad.

## **6. MEJORA EN LAS PROPIEDADES DE MATERIALES COMPUESTOS BASADOS EN POLIOLEFINAS Y LIGNINA**

Una vez elaboradas las mezclas de lignina y poliolefinas existen diversas técnicas para mejorar sus propiedades térmicas y mecánicas. Entre ellas, se pueden destacar: agregado de rellenos y radiación con haz de electrones.

### **6.1 AGREGADO DE RELLENOS**

La incorporación de rellenos constituye una estrategia ampliamente empleada en el diseño de materiales compuestos, orientada a mejorar las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los polímeros. En el caso de sistemas basados en poliolefinas y lignina, la adición de refuerzos externos es especialmente relevante, dado que la baja compatibilidad y miscibilidad entre ambas fases suele comprometer el desempeño final del material. Entre los rellenos utilizados se encuentran tanto compuestos inorgánicos (sílice, carbonato de calcio, óxidos metálicos, nanoarcillas, cenizas de biomasa) como orgánicos (fibras naturales, celulosa micro- y nanocristalina). Estos rellenos, al interactuar con la matriz, pueden modificar su microestructura, mejorar la dispersión de la lignina, incrementar la resistencia mecánica y optimizar las propiedades de barrera. En particular, los sistemas poliolefina–lignina reforzados con rellenos inorgánicos han demostrado una mayor estabilidad térmica y una reducción de la permeabilidad a gases, mientras que los rellenos fibrosos derivados de biomasa han mostrado mejoras en rigidez y módulo de Young. No obstante, la incorporación de estos refuerzos requiere estrategias adicionales de compatibilización para garantizar una adecuada adhesión interfacial y evitar la pérdida de ductilidad en los materiales obtenidos (Agustiniany, 2022).

Las nanoarcillas son compuestos inorgánicos utilizados para reforzar las películas de polímeros debido a su gran área interfacial, que afecta la movilidad molecular (Oliveira, 2016). Al dispersarse en una matriz polimérica, pueden mejorar significativamente las propiedades del compuesto. Su estructura en capas se integra dentro de la matriz del polímero, creando una barrera que mejora diversas propiedades del material. En términos

de propiedades térmicas, la adición de nanoarcillas aumenta la estabilidad térmica del compuesto al restringir el movimiento de las cadenas poliméricas, incrementando así la temperatura de degradación térmica. En cuanto a las propiedades mecánicas, las nanoarcillas actúan como refuerzos, aumentando la rigidez, la resistencia a la tracción y la dureza del compuesto, además de mejorar la resistencia al impacto y a la flexión. Asimismo, en aplicaciones donde la permeabilidad a gases o líquidos es crítica, las nanoarcillas mejoran las propiedades de barrera del material, lo que es especialmente beneficioso en la industria del embalaje (Majeed,2013).

Por otro lado, la ceniza de cascarilla de arroz, un residuo inorgánico de bajo costo producido por la quema de la cascarilla de arroz, ofrece un considerable potencial como relleno para compuestos de polímeros debido a su baja densidad y renovabilidad. Esta ceniza es rica en sílice, lo que le confiere propiedades únicas que pueden ser aprovechadas en la mejora de materiales poliméricos. La incorporación de ceniza de cascarilla de arroz en matrices poliméricas no solo ayuda a reducir el costo de producción al utilizar un subproducto agrícola abundante, sino que también mejora las propiedades mecánicas y térmicas de los compuestos. Su baja densidad contribuye a mantener el peso del material final bajo, lo cual es ventajoso en aplicaciones donde el peso es un factor crítico, como en la industria automotriz y de embalaje (Monteiro, 2019) Además, el uso de este residuo contribuye a la sostenibilidad al reciclar un subproducto que de otro modo podría ser desechado, minimizando así el impacto ambiental. La ceniza de cascarilla de arroz puede aumentar la rigidez, la resistencia a la tracción y la durabilidad de los compuestos poliméricos, así como mejorar la resistencia a la humedad y a la degradación térmica. Estas propiedades hacen que la ceniza de cascarilla de arroz sea una opción atractiva y ecológica para el desarrollo de nuevos materiales poliméricos avanzados, alineándose con las crecientes demandas de sostenibilidad y eficiencia en la industria de los materiales.

## **6.2. RADIACIÓN CON HAZ DE ELECTRONES**

La radiación de haz de electrones es una técnica ampliamente empleada en diversas industrias para modificar y mejorar las propiedades de los materiales (Chaudhary, 2015). Este proceso implica el bombardeo del material con un flujo concentrado de electrones de alta energía, los cuales interactúan con los átomos del material, causando cambios a nivel molecular que pueden resultar en mejoras significativas en sus características (Sugano-Segura, 2017). Entre las aplicaciones y beneficios más destacados se encuentra la mejora de la resistencia y durabilidad de los polímeros, mediante la inducción de reticulación (cross-linking), lo que aumenta su resistencia a la abrasión, al desgaste y a la temperatura, siendo especialmente útil en la fabricación de materiales plásticos y gomas destinados a condiciones extremas.

## **7. OBJETIVOS DE LA TESIS**

En esta tesis se desarrolla un estudio integral orientado a la valorización de la lignina como recurso renovable para la obtención de materiales compuestos basados en poliolefinas.

En primer lugar, se aborda el proceso de extracción y caracterización de ligninas provenientes de diferentes fuentes y procesos productivos, empleando técnicas gravimétricas, espectroscópicas y cromatográficas, con el objetivo de establecer la relación entre su estructura y las propiedades finales de los materiales obtenidos.

Posteriormente, se estudia la incorporación de lignina sin modificar en matrices poliolefínicas procesadas por moldeo por inyección, evaluando su desempeño en la obtención de compuestos aplicables en la fabricación de piezas técnicas, componentes industriales y artículos para el sector automotriz (paneles interiores, cubiertas protectoras, accesorios moldeados). Gracias a su capacidad para combinarse con otros polímeros, aditivos y cargas, estos compuestos permiten mejorar propiedades como la resistencia

química, la estabilidad dimensional y la procesabilidad, ampliando su campo de aplicación hacia envases rígidos, tuberías, cables y recipientes industriales.

Asimismo, se exploran modificaciones químicas de la lignina como estrategia de compatibilización con las matrices poliolefínicas. En particular, se hace énfasis en la esterificación, dada su simplicidad y eficacia demostrada para mejorar la estabilidad térmica, química y la interacción con la matriz, así como en la copolimerización por injerto, que permite introducir funcionalidades adicionales y aumentar la afinidad interfacial.

La lignina modificada químicamente se aplica en la obtención de películas flexibles mediante el proceso de extrusión-soplado, con aplicaciones en acolchado agrícola (mulching films). En este caso, se busca aprovechar la contribución de la lignina esterificada o injertada para optimizar propiedades mecánicas, incrementar la resistencia frente a la radiación UV y posibilitar una degradación controlada bajo condiciones de uso.

A su vez, se contempla la evaluación de técnicas destinadas a mejorar las propiedades de las películas flexibles obtenidas, integrando estrategias de optimización y preparación de materiales que permitan alcanzar un balance adecuado entre sostenibilidad y desempeño funcional.

Aunque existen numerosos trabajos reportados sobre el uso de lignina en termoplásticos del tipo poliolefinas, aún quedan muchos aspectos por dilucidar, especialmente en lo que respecta al estudio de la compatibilidad de los sistemas y al empleo de distintas fuentes y aislamientos de lignina para llevar a cabo diferentes tipos de funcionalización de los grupos hidroxilo. En el marco de esta tesis, se busca evaluar específicamente la compatibilidad de la lignina (proveniente de distintos procesos y fuentes) con el PELBD. Es importante destacar que, hasta el momento, se han encontrado escasos antecedentes en la bibliografía sobre la utilización de lignina como relleno en PELBD para la producción de materiales

compuestos, lo que convierte a esta investigación en un área novedosa y prometedora dentro del campo de la valorización de la lignina.

La tesis se compone de seis capítulos. Este primer capítulo corresponde a la Introducción. A continuación, se describen los otros cinco capítulos:

## **CAPÍTULO 2: CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS**

En este capítulo se realiza una evaluación detallada de diferentes tipos de ligninas con el objetivo de utilizarlas en la síntesis de nuevos materiales compuestos, específicamente en termoplásticos. Se analizan las características esenciales de la lignina, como su pureza, propiedades térmicas, masa molar, polaridad y solubilidad, para determinar su uso en distintas aplicaciones. Además, se exploran las posibles modificaciones necesarias para mejorar la compatibilidad de la lignina con las matrices poliméricas y optimizar las propiedades finales de los materiales compuestos.

## **CAPÍTULO 3: DISEÑO CIRCULAR DE MEZCLAS PELBD- LIGNINA PARA MOLDEO POR INYECCIÓN**

En este capítulo se seleccionan y evalúan dos tipos de lignina sin modificar derivadas del proceso de Kraft, provenientes de madera dura y madera blanda, y lignosulfonato de sodio, combinándolas con PELBD. Los objetivos principales de este capítulo son realizar una caracterización detallada de las mezclas obtenidas para comprender mejor sus propiedades intrínsecas, analizar las interacciones entre los agregados de lignina y el PELBD mediante técnicas como la microscopía electrónica de barrido (SEM), evaluar las propiedades mecánicas de las mezclas de lignina y PELBD utilizando moldeo por inyección, y realizar pruebas de entierro en suelo y ensayos de biodegradación para estudiar el comportamiento de las mezclas en condiciones ambientales. El enfoque integral del capítulo busca profundizar en la comprensión de las interacciones lignina -polímero y el comportamiento de las mezclas en condiciones de degradación ambiental, estableciendo las bases para el diseño y fabricación de materiales sostenibles y de alto rendimiento basados en lignina.

#### **CAPÍTULO 4: PELÍCULAS DE PELBD CONTIENIENDO LIGNINA PARA APLICACIONES DE ACOLCHADO AGRÍCOLA**

En este capítulo se aborda la fabricación de películas sopladas utilizando polietileno de baja densidad lineal (PELBD) y lignina Kraft de madera blanda y dura. Además, se explora la mejora de la compatibilidad y procesabilidad de las mezclas de PELBD y lignina de madera dura mediante dos modificaciones químicas: esterificación y copolimerización por injerto. Las mezclas resultantes se caracterizan exhaustivamente mediante análisis espectroscópicos, térmicos y morfológicos, y se evalúan propiedades clave como la resistencia a la tracción, opacidad y absorción de agua de las películas obtenidas. Finalmente, se realizan pruebas de biodegradación en el suelo para investigar la degradación natural de las películas, proporcionando información sobre su impacto ambiental y aplicabilidad en entornos agrícolas. Este trabajo es un primer paso hacia la obtención de materiales de bajo costo con potencial en el campo de la plasticultura.

#### **CAPÍTULO 5: NUEVAS ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LAS PROPIEDADES FUNCIONALES DE PELÍCULAS FLEXIBLES: ESTUDIO PRELIMINAR**

En este capítulo se presentan trabajos preliminares y novedosos, evaluando técnicas para mejorar las propiedades de los materiales obtenidos. Una vez obtenidas las películas flexibles, se evalúan métodos para aumentar sus propiedades mecánicas y térmicas, como el uso de agregados de nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz, y la exposición de las muestras a radiación de haz de electrones a diferentes dosis y temperatura ambiente en un acelerador de electrones.

#### **CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS**

En este capítulo se presentan las conclusiones derivadas del análisis de los datos y la discusión de los resultados obtenidos a lo largo de esta investigación. Además, se exploran las posibles direcciones futuras que la investigación podría tomar a partir de los hallazgos de esta tesis. Se discuten tanto los trabajos inmediatos que podrían extender los resultados

obtenidos, como las nuevas líneas de investigación que podrían surgir para abordar las limitaciones y oportunidades identificadas.

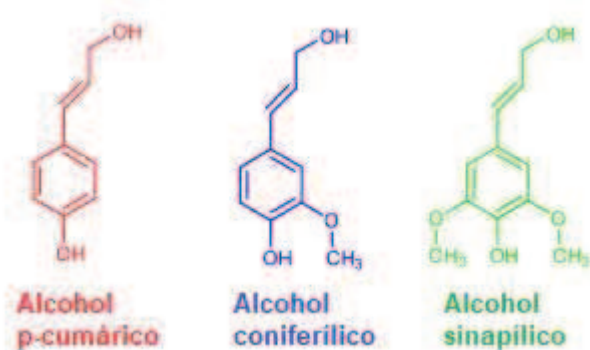
# Capítulo 2

## Caracterización de ligninas

## 1. INTRODUCCIÓN

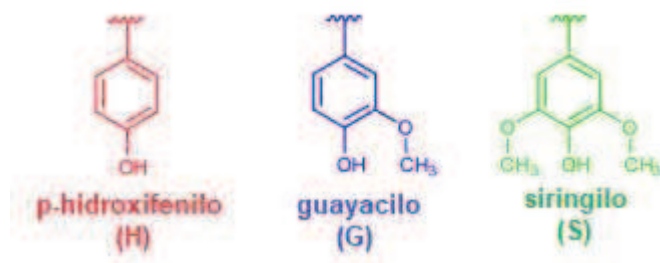
La lignina tiene propiedades únicas, entre ellas su naturaleza altamente aromática y su menor contenido de oxígeno en comparación con los polisacáridos, lo que hace que sea un biopolímero muy interesante para ser convertido en bloques de construcción química útiles y renovables (Lu, 2020).

La lignina es un polímero tridimensional altamente ramificado con una gran variedad de grupos funcionales que proporcionan centros activos para interacciones químicas y biológicas. Es un material polifenólico, amorfo, y está constituido por tres unidades monoméricas fenilpropánicas (monolignoles): 3-(4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol p-cumárico), 3-(3-metoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol coniferílico) y 3-(3,5-dimetoxi-4-hidroxifenil)-2-propen-1-ol (alcohol sinapílico) (Figura 2.1) (Lu, 2020).



**Figura 2.1.** Unidades monoméricas de la lignina

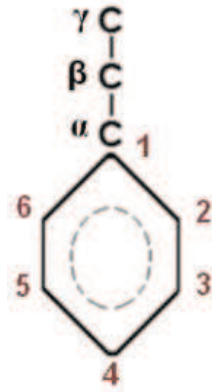
Básicamente, la biosíntesis de la lignina consiste en la polimerización de los tres monolignoles mediante una deshidrogenación enzimática (área) con formación de una red de unidades fenilpropano, llamados unidades p-hidroxifenilo (H), unidades guayacilo (G) y unidades siringilo (S) ordenada al azar (Rubio, 2002; Lin y Dence, 1992) (Figura 2.2).



**Figura 2.2.** Unidades fenilpropano

La proporción de unidades p-hidroxifenilo (H), guayacílico (G) y siringílico (S) presentes en la estructura de la lignina puede variar significativamente, dependiendo tanto del origen de la biomasa como del método empleado para su aislamiento. Se han comprobado las diferencias existentes entre lignina provenientes de especies madereras distintas, aun cuando su estructura y composición respondan siempre a un esqueleto de unidades de fenilpropano. En consecuencia, el grado de sustitución afectará el grado de entrecruzamiento de la lignina y también la rigidez de la estructura. Se han encontrado diferencias estructurales sustanciales entre lignina de maderas blandas (coníferas) y de maderas duras (frondosas). Las primeras contienen mayoritariamente unidades G, siendo el monómero básico el alcohol coniferílico. Las segundas, las unidades G y S en diferentes proporciones, que pueden variar desde 4:1 hasta 1:2, siendo en este caso los monómeros básicos los alcoholes coniferílico y sinapílico. En ambos tipos de lignina, existen solamente trazas de unidades H. Por otro lado, la lignina proveniente de especies herbáceas se caracteriza por contener unidades G, S y H en diferentes proporciones (Lu, 2020).

La mayoría de los autores adoptan la fórmula de C<sub>9</sub> como estructura básica de la lignina (El Mansouri, 2016; Wang, 2017). Los carbonos del anillo aromático se numeran empezando desde el que está unido a la cadena alifática, y los carbonos de la cadena a partir del que está unido al anillo bencénico con letras griegas, tal como se muestra en la Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Formula C9 de la lignina

En todos los tipos de lignina, las cadenas propánicas contienen, además de grupos alcohol, grupos aldehído y grupos cetona en menores proporciones (Rubio, 2002).

En las ligninas, las unidades fenilpropano están interconectadas mediante uniones carbonocarbono (C-C) y uniones éter (C-O-C). Hay una gran cantidad de combinaciones posibles en que los monómeros se unen entre sí. El tipo de unión predominante en la mayoría de las estructuras de lignina es un enlace de tipo éter:  $\beta$ -O-4. Otros tipos de uniones comunes son:  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -5 (fenilcumarano),  $\beta$ - $\beta$  (resinol), 5-5 (bifenilo), 4-O-5 (difenil éter) y  $\beta$ -1 (espirodienona), entre otros, representando todos estos porcentajes más pequeños. Se destaca que la energía de ruptura de una unión C-C (también llamadas uniones condensadas) es mucho mayor que la de una unión éter.

La heterogeneidad entre los distintos tipos de lignina depende no solo de la especie vegetal de la que se obtiene, sino también del proceso utilizado para su extracción. Por ello, es importante señalar que la estructura molecular de la lignina se verá invariablemente alterada de manera significativa por el proceso aplicado a la biomasa para separarla en sus componentes (mayoritariamente en la obtención de papel), lo que dará lugar a la liberación de lignina ("ligninas técnicas"). Estas ligninas técnicas son las que se encuentran disponible en el mercado. En consecuencia, las características de la lignina técnica son diferentes: composición, frecuencia de los enlaces presentes, peso molecular, solubilidad en agua,

grado de contaminación (por ejemplo, residuos de azúcar unidos covalentemente o incorporación de elementos no nativos, como el azufre). La lignina nativa es casi incolora, pero después del tratamiento utilizado para su aislamiento adquiere un color marrón o marrón oscuro. Además, esta modificación de las ligninas nativas provoca que en su caracterización puedan aparecer grupos funcionales distintos a los nativos.

El tipo de proceso para la producción de pulpa química determina el tipo de lignina técnica disponible industrialmente. En la actualidad, hay tres tipos de lignina industrial: lignosulfonato, lignina Kraft y lignina Soda, que corresponden a los tres procesos dominantes en la producción de pulpa química. Entre estas ligninas industriales, las ligninas Soda son las únicas que están libres de azufre. Otro tipo de lignina técnica, obtenida por un proceso que actualmente se encuentra menos desarrollado, es la de tipo Organosolv. Este método surgió, en principio, con el fin de reemplazar a los procesos convencionales que utilizan reactivos que contienen azufre y que son perjudiciales para el medio ambiente. En general, se considera que las ligninas libres de azufre son las más similares a las naturales. La ausencia de azufre les da ventaja sobre las ligninas Kraft y lignosulfonatos para aplicaciones en las que se necesitan flujos térmicos y las emisiones de compuestos sulfurados volátiles son indeseables. A continuación, se describen los principales procesos mencionados:

## **1.1. PROCESOS DE OBTENCIÓN DE LIGNINAS**

### **1.1.1. Proceso al Sulfito**

Los lignosulfonatos son un tipo de lignina industrial producida principalmente a través del proceso sulfito utilizado en la fabricación de pasta de celulosa. Históricamente, este proceso se basó en el uso de bisulfito de calcio, un producto químico económico para la fabricación de la pasta. Sin embargo, la falta de una tecnología adecuada para la recuperación de este producto químico del licor generado impulsó el desarrollo de otros usos para estos licores, como la producción de lignosulfonatos de calcio (Chavez-Sifontes, 2013).

Con el tiempo, el proceso de fabricación de pasta por sulfito comenzó a perder terreno frente al método kraft debido a su mayor versatilidad para producir pastas más sólidas y permitir una mejor recuperación de residuos sólidos. A pesar de esto, el proceso sulfito todavía se utiliza hoy en día y ha evolucionado para incorporar otros sulfitos y bisulfitos, como el sulfito de magnesio, amonio y sodio (Rodrigues, 2018).

En este proceso, la madera se coloca a digestión en una solución acuosa de sulfito o bisulfito de sodio, amonio, magnesio o calcio a una temperatura de 140-170°C. El pH de la solución depende del tipo, solubilidad y características de disociación de la sal utilizada. Durante la digestión, ocurren varios procesos químicos, incluyendo la ruptura de los enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la ruptura de los enlaces C-O que interconectan las unidades de lignina y la sulfonación de las cadenas alifáticas de la lignina. Es importante destacar que este proceso no es selectivo para la eliminación de lignina, por lo que el licor resultante también contiene hemicelulosa y carbohidratos (Balkissoon, 2023).

Para obtener lignina con un mayor grado de pureza, es necesario someter el licor resultante a procesos de separación adicionales, como la fermentación alcohólica de los azúcares con posterior destilación, precipitación o degradación química de los azúcares (Huang, 2008).

### **1.1.2. Proceso Kraft**

Aunque el proceso Kraft es el más predominante en la fabricación de pulpa de celulosa, la recuperación de lignina tipo Kraft para usos químicos no se practica ampliamente en la actualidad. Las plantas de pulpa Kraft se han convertido en instalaciones de alta ingeniería con sistemas integrados para la recuperación de los productos presentes en la pasta química y la energía, basados en la combustión del licor negro. Este sistema de recuperación es esencial para la economía y el rendimiento de la planta de pasta Kraft, lo que les permite concentrarse en su negocio principal de papel. Por lo tanto, la cantidad recuperada de lignina por Kraft en comparación con la cantidad recuperada de lignina por sulfito para uso de productos químicos es relativamente pequeña. Sin embargo, esta situación podría

cambiar en el futuro debido a las mejoras constantes en la eficiencia de las plantas modernas que podrían generar un exceso de energía en relación a sus necesidades (Chavez-Sifontes, 2013).

En el proceso Kraft, la materia prima se somete a una digestión con una mezcla de hidróxido de sodio y sulfuro de sodio a una temperatura aproximada de 170 °C. Durante la digestión, tienen lugar varias reacciones, incluyendo la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina, su reacción con iones hidrosulfuro y su recondensación (Mboowa, 2024). La despolimerización de la lignina mediante el proceso Kraft se produce principalmente a través de la ruptura de los enlaces éter. Estas reacciones generan fragmentos con grupos fenólicos solubles en el medio alcalino predominante durante la digestión. La solubilidad de la lignina Kraft en agua disminuye a medida que desciende el pH, lo que se utiliza para la separación de la lignina del licor negro. Al reducir el pH, también se reduce el grado de ionización de las moléculas, lo que favorece la auto-agregación. Dado que otros componentes del licor negro, como los componentes inorgánicos, los azúcares y sus productos de degradación, son solubles en agua en un amplio intervalo de pH, la reducción del pH permite la precipitación de la lignina y su recuperación con un contenido relativamente bajo de carbohidratos. Las ligninas Kraft industriales no modificadas se caracterizan por un grado relativamente alto de pureza, dada su insolubilidad en agua, lo que permite separarla de componentes tales como los azúcares (Pola, 2022).

### **1.1.3. Proceso Soda**

La fabricación industrial de pasta mediante el proceso soda comenzó en 1853 y se ha utilizado tradicionalmente para producir pulpa de fibras no madereras como la paja y el bagazo de caña de azúcar. Estas materias primas han sido una fuente importante de pulpa durante más de un siglo y todavía lo son para algunos países en desarrollo, como China, India y los países de América del Sur. La pasta de celulosa producida mediante el proceso soda se utiliza principalmente para la fabricación de papel y se pueden obtener pastas

especiales para la fabricación de embalajes. Sin embargo, las instalaciones que utilizan este proceso son de pequeña capacidad debido al volumen de las materias primas y no funcionan óptimamente durante todo el año. La tecnología utilizada en las instalaciones que producen pulpa a partir de madera, como el procesamiento del licor negro o la recuperación de pasta química, no es aplicable a estas instalaciones más pequeñas (Chavez-Sifontes, 2013).

Una alternativa propuesta para manejar los licores negros resultantes de este proceso es la recuperación de la lignina, lo que reduce la demanda química de oxígeno en un 50% y genera ingresos a partir del aprovechamiento de un efluente. En los últimos años, se han instalado dos plantas para la recuperación de lignina tipo soda en Francia y la India. En el proceso de fabricación de pasta tipo soda, la materia prima fibrosa se digiere empleando una solución acuosa de hidróxido de sodio. Debido a que estas fibras tienen una estructura relativamente accesible y un contenido de lignina más bajo, la temperatura para la fabricación de la pasta puede ser de 160 °C o menos (Povela-Giraldo, 2021).

Hay muchas similitudes entre la fabricación de pasta tipo soda y la pasta tipo Kraft, especialmente en las reacciones que se producen, como la ruptura de enlaces entre la lignina y los carbohidratos, la despolimerización de la lignina y su recondensación. Sin embargo, a diferencia del proceso Kraft, el licor negro en el proceso soda no contiene nucleófilos fuertes, como el sulfuro o el hidrosulfuro, que podrían bloquear la condensación de los intermedios de fragmentación. Por lo tanto, la condensación de la lignina puede ser más frecuente en este proceso que en el proceso Kraft (Bose, 2009).

La recuperación de la lignina tipo soda se basa en la precipitación con ácido y el ajuste de otras variables del proceso. En un proceso industrial utilizado para recuperar lignina tipo soda de los licores negros resultantes de residuos no maderables, el pH se reduce con un ácido mineral hasta formar una suspensión de lignina, que luego se filtra, lava y seca para producir lignina en polvo con una alta pureza y un bajo porcentaje de humedad (menor al

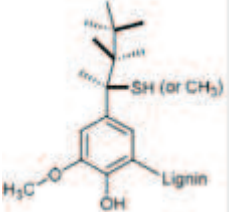
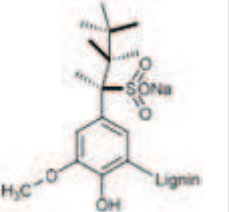
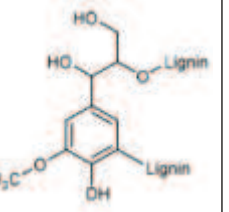
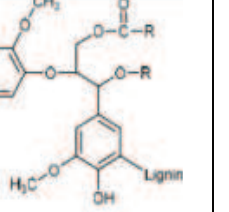
5%). Las ligninas tipo soda son significativamente diferentes de los lignosulfonatos, son de bajo peso molecular, insolubles en agua y se obtienen con bajos niveles de contaminantes, como los azúcares. Este tipo de lignina presentan más similitudes con las ligninas tipo Kraft, por ejemplo, en el peso molecular y en la hidrofobicidad (Perez Macias, 2017).

#### **1.1.4. Proceso Organosolv**

Además de las ligninas industriales descritas anteriormente, se están investigando nuevos procesos para producir ligninas con potencial aplicación en futuras operaciones de biorefinería. Uno de estos procesos es la producción de lignina tipo Organosolv a partir del licor generado en la obtención de pulpa de madera utilizando disolventes orgánicos (pulpa de tipo Organosolv). En este caso, la lignina se precipita en medio acuoso después de evaporar los disolventes orgánicos, que suelen ser alcoholes de bajo peso molecular (como metanol o etanol) (Chavez-Sifontes, 2013). La deslignificación con disolventes orgánicos puede catalizarse en medio básico o ácido, y también puede llevarse a cabo sin catalizadores, aunque requiere temperaturas más altas. En el proceso de deslignificación en medio básico, los enlaces éter tipo  $\beta$ -O-4 se rompen, mientras que, en el proceso en medio ácido, se rompen los enlaces éter tipo  $\alpha$ -O-4. Las ligninas de tipo Organosolv contienen entre un 0,9-4,3% de hemicelulosa y bajas cantidades de polisacáridos (Pongchaiphol, 2022).

La Tabla 2.1 muestra un resumen de las características principales de cada uno de los tipos de lignina y su proceso de extracción:

**Tabla 2.1.** Características principales de cada uno de los tipos de lignina y su proceso de extracción

Lignina técnica	Kraft	Lignosulfonato	Soda	Organosolv
<b>Estructura</b>				
<b>Método de separación</b>	Precipitación (cambio de pH). Ultrafiltración	Ultrafiltración	Precipitación (cambio de pH). Ultrafiltración	Precipitación (adición de un no disolvente). Flotación por aire disuelto
<b>Estado del producto</b>	Industrial	Industrial	Industrial	Laboratorio/Piloto
<b>% S</b>	1,0 - 3,0	3,5 - 8	0	0
<b>% N</b>	0,05	0,02	0,2-1,0	0-0,3
<b>Peso molecular (x.10<sup>3</sup> g/mol)</b>	1,5 - 5	1-50	0,8-3	0,5-5
<b>Polidispersidad</b>	1-5	6-8	2,5 - 3,5	1,5-2,5

## 1.2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS

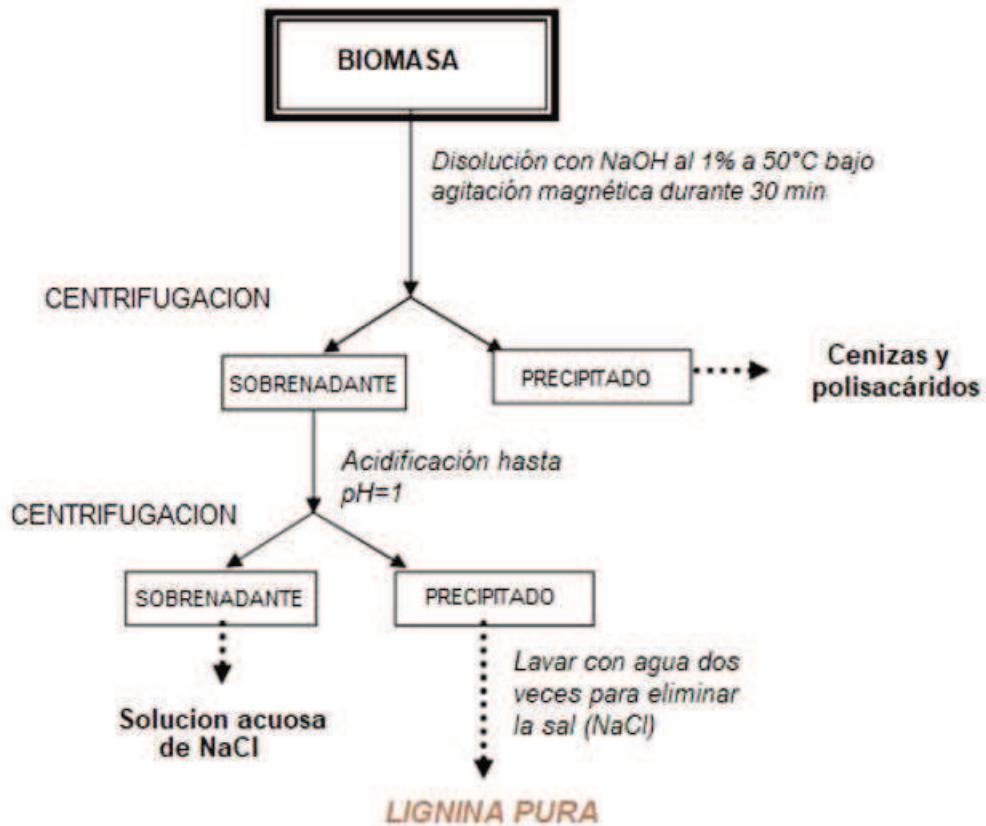
Como se detalló previamente, las ligninas técnicas obtenidas mediante diferentes tecnologías de pretratamiento difieren en su estructura química, así como en sus propiedades fisicoquímicas. Como el análisis de la lignina es intrínsecamente difícil, dada la complejidad y la naturaleza sumamente heterogénea de la macromolécula, es necesario determinar un número bastante amplio de parámetros. De particular interés es el contenido de impurezas, incluido el contenido de humedad y cenizas, el contenido de azufre, así como la cantidad de azúcares restantes y la cantidad de otras especies químicas menores que pueden unirse químicamente a la lignina. Además, las propiedades

macromoleculares, como la solubilidad, la hidrofobicidad/hidrofilicidad, el peso molecular y la polidispersidad, determinarán en gran medida las posibilidades de valorización. Desde un punto de vista más químico, es importante determinar la estructura y el número y el tipo de grupos funcionales presentes en la macromolécula.

Las ligninas técnicas poseen grupos hidroxilos, sulfonatos, éteres, entre otros; estos son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua que le confieren cierta hidrofilicidad, es por ello que las ligninas presentan un contenido variable de humedad. Por otro lado, las principales impurezas de las ligninas corresponden a cenizas y a carbohidratos, siendo los lignosulfonatos una de las ligninas comerciales más impuras. Las cenizas de las ligninas corresponden básicamente a sales de sodio, azufre, y otras sustancias minerales incorporadas en los procesos de aislamiento (Wallberg,2003). Los lignosulfonatos de sodio presentan mayor contenido de cenizas que los lignosulfonatos de amonio (Rubio, 2002) y aquellos provenientes de maderas blandas presentan un contenido levemente superior al correspondiente para maderas duras. Las ligninas del tipo Organosolv poseen, en general, el menor contenido de cenizas.

En relación a los azúcares, la falta de purificación de los lignosulfonatos hace que su contenido sea elevado en comparación con el resto de las ligninas comerciales. El contenido de azúcares para las ligninas obtenidas por procesos Organosolv es levemente superior para las maderas duras en comparación con las maderas blandas.

Existe un procedimiento para la purificación de las ligninas, donde sus impurezas son eliminadas. En la Figura 2.4 se presenta un esquema que resume las etapas de purificación de las ligninas.



**Figura 2.4.** Etapas de purificación de las ligninas

La caracterización de los grupos funcionales permite la elucidación de su estructura. Sin embargo, el aumento del interés de los métodos analíticos de determinación de dichos grupos funcionales depende de tres razones. Primero, la aparición de nuevos tipos de ligninas técnicas derivadas del desarrollo de nuevos métodos. Así, la comprensión de los mecanismos de reacción durante la delignificación está ligado al estudio de sus propiedades funcionales. Segundo, una de las vías prometedoras para evitar el daño ambiental es cambiar su composición funcional. Finalmente, la lignina, en el momento actual, está en la mira de varios especialistas que trabajan en varios ámbitos de la ciencia e industria para buscar aplicaciones prácticas novedosas. En este sentido, la caracterización de las ligninas es indispensable en el ámbito de la investigación, lo que requiere un buen conocimiento de todas las técnicas analíticas disponibles.

Los principales grupos funcionales presentes en la lignina incluyen los hidroxilos fenólicos, hidroxilos alifáticos (en las posiciones C $\alpha$  y C $\gamma$  de la cadena lateral) y metoxilos. Además, las ligninas presentan otros grupos funcionales como son los carbonilos, carboxilos, sulfonatos (en lignosulfonatos) y sulfhidrilos (en ligninas Kraft). Las ligninas Kraft y Soda presentan un contenido elevado de grupos carboxilo mientras que las ligninas Organosolv poseen contenidos similares de carbonilo, pero menores al lignosulfonato (El Mansouri, 2006).

Los grupos hidroxilos alifáticos y aromáticos de la lignina son susceptibles a diversas modificaciones mediante reacciones químicas. Es por ello que resulta fundamental su cuantificación.

A continuación, se describen distintos métodos de caracterización de lignina, los cuales son fundamentales para entender su estructura, composición y propiedades. Estos métodos analíticos abarcan técnicas gravimétricas, espectroscópicas, cromatográficas y termogravimétricas, cada una proporcionando información específica sobre los grupos funcionales, impurezas, solubilidad, pesos moleculares y estabilidad térmica de la lignina.

### **1.2.1. Caracterización de Hidroxilos Fenólicos**

Existen numerosos métodos analíticos para la determinación de hidroxilos fenólicos, tales como la espectroscopia UV-vis y la potenciometría. Otro enfoque es la aminólisis, que no constituye una técnica instrumental en sí misma, sino una reacción química de derivatización que, combinada con métodos como la espectrofotometría o valoraciones, permite cuantificar estos grupos de manera indirecta.

La espectroscopia UV-vis es un método rápido y sencillo que permite cuantificar sólo los ArOH de los restos G y S. Este método es adecuado para maderas, no así para ligninas provenientes de fibras no madereras donde el contenido en restos H es elevado. Nótese que Rubio (2002); El Mansouri y Salvado (2006); Mousavioun y Doherty (2010), Taverna (2016), Taverna (2019) emplearon espectroscopia UV. La relación H/G/S puede obtenerse también por Pirólisis con Cromatografía de Gases y Espectrometría de Masas (Py-GC/MS)

(Schorr, 2014). La Py-GC/MS es un enfoque alternativo que consiste en la degradación térmica de las moléculas de la lignina en fragmentos pequeños que son analizados por GC/MS, suministrando información relacionada con su estructura.

### **1.2.2. Cuantificación de Hidroxilos Fenólicos y Alifáticos**

La cuantificación de hidroxilos fenólicos y alifáticos puede realizarse mediante espectroscopía de  $^1\text{H}$  RMN. En el análisis de lignina mediante  $^1\text{H}$  RMN muchas señales se solapan, que dificultan el análisis cuantitativo. En los experimentos de  $^{13}\text{C}$  RMN la ventana espectral es más ancha, y no hay acoplamientos espín-espín cuando se desacopla el protón, dando lugar a señales bien definidas. Sin embargo, algunas señales siguen solapadas, y se necesita más tiempo de adquisición y muestras en alta concentración, debido a la baja abundancia natural del núcleo  $^{13}\text{C}$ . En la última década, se ha desarrollado la RMN bidimensional (2D-RMN) y tridimensional (3D-RMN), en las que se registran correlaciones  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , entre otras, que resuelven señales que aparecen solapadas en los espectros unidimensionales (Capanema, 2001; Liitiä, 2003; Ralph, 2001). La 2D-RMN se considera en la actualidad la técnica más potente para el análisis de la estructura de la lignina, y a través de ella se han podido identificar nuevas subestructuras, tales como las dibenzodioxocinas (Karhunen, 1995) o las espirodienonas (Zhang y Gellerstedt, 2007). La espectroscopía de  $^{31}\text{P}$ -RMN permite cuantificar el contenido de grupos hidroxilos (Argyropoulos, 1995), mediante derivatización con un reactivo fosforilante. Durante la fosforilación se produce  $\text{HCl(g)}$  que forma una sal con piridina. Esta sal se disuelve en el cloroformo deuterado. De esta forma se asegura una derivatización cuantitativa de la muestra. Como reactivo fosforilante se utiliza 2-cloro-1,3,2-dioxafosfolano (reactivo I) o cloro-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxafosfolano (reactivo II). Con el reactivo I se pueden cuantificar grupos hidroxilos alifáticos primarios y secundarios, e incluso en las configuraciones eritro y treo, lo que permite estudiar la cadena lateral de la lignina. En los espectros obtenidos con el reactivo II, se pueden cuantificar el contenido total de grupos alifáticos de la cadena lateral, grupos fenólicos y grupos carboxilos.

### **1.2.3. Propiedades Fisicoquímicas**

Los métodos gravimétricos son esenciales para medir el contenido de humedad y cenizas en lignina, proporcionando información sobre la cantidad de agua y cenizas presentes. Además, la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se utiliza para la cuantificación de azúcares, permitiendo una evaluación detallada de los componentes glucídicos en la lignina. Por otro lado, a diferencia de otros polifenoles como los taninos que son solubles en agua, las ligninas poseen mayor peso molecular; por lo tanto, son insolubles en agua, con excepción de los lignosulfonatos. Las ligninas se caracterizan por ser solubles en medios acuosos alcalinos y solventes orgánicos tales como tetrahidrofurano (THF), dimetilformamida (DMF), entre otros.

Cabe destacar que su solubilidad en agua disminuye con el descenso del pH y esta propiedad es empleada para su separación del licor negro. Los lignosulfonatos son inmiscibles en solventes orgánicos y son el único tipo de lignina completamente soluble en agua en todo rango de pH debido a la presencia de grupos sulfonatos hidrofílicos. Además, los lignosulfonatos amónicos son más solubles en disolventes orgánicos que sus homólogos de calcio, sodio y magnesio (Allan, 1989), siendo el lignosulfonato de sodio el de mayor aplicación como dispersante.

### **1.2.4. Determinación de Pesos Moleculares**

Forss (1976) y Alekseev (1978) reportaron el uso de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) para la determinación de pesos moleculares medios de ligninas con detección UV. La solubilidad de las ligninas determina el tipo de solvente y columna a emplear. A pesar de que el Poliestireno (PS) es el patrón de calibración más empleado, Gellerstedt y Lindfors (1984) reportaron que su uso no es totalmente satisfactorio debido a las diferencias estructurales que existen entre ambos compuestos.

La derivatización de las ligninas mediante acetilación o metilación incrementa su solubilidad en los solventes empleados en la cromatografía. En general, se sabe que los pesos

moleculares medio en número y peso ( $M_n$  y  $M_w$ ) de los lignosulfonatos son mayores que los correspondientes al resto de las ligninas debido a su menor grado de degradación [rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -O-4] (Vishtal y Kraslawsky, 2011), lo que concuerda con su bajo contenido en hidroxilos alifáticos. El alto peso molecular medio de los lignosulfonatos hace sencillo su aislamiento. Por otro lado, Lange, 1983 y Faix, 1998 observaron que al aumentar la relación G/S de las ligninas disminuyen los pesos moleculares. En general, las ligninas de maderas blandas están compuestas principalmente por unidades G, mientras que las ligninas de maderas duras presentan relaciones G/S variadas. La estructura más condensada de las ligninas de maderas blandas, basadas casi exclusivamente en unidades G, explica su mayor peso molecular.

#### **1.2.5. Estabilidad Térmica y Transición Vítrea**

Los procesos de degradación térmica en las ligninas se estudian mediante termogravimetría (TGA). Las curvas termogravimétricas obtenidas por TGA muestran la pérdida de masa de las sustancias en relación con la temperatura. De la derivación de la curva de TGA, se obtiene la curva de la tasa de pérdida de masa (DTG). El pico de esta curva (DTG<sub>max</sub>) se puede expresar como una temperatura de descomposición térmica única y puede ser utilizado para comparar la estabilidad térmica de las distintas ligninas. Todas las ligninas son de naturaleza amorfa, por lo cual exhiben Temperatura de Transición Vítrea ( $T_g$ ), que puede determinarse mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y depende no sólo de su estructura molecular y peso molecular, sino también del contenido de agua absorbida y la historia térmica del material. Se ha observado que el agua presente en las ligninas actúa como plastificante y hace reducir la  $T_g$  (Laurichesse y Avérous, 2013).

### **1.3. OBJETIVOS DEL CAPÍTULO**

En este capítulo, se realiza una evaluación detallada de diferentes tipos de lignina con el objetivo de utilizarlas en la síntesis de nuevos materiales compuestos, especialmente en termoplásticos (compuestos de moldeo y films). La elección adecuada de la lignina resulta crucial para lograr propiedades óptimas en los materiales resultantes.

En el caso de las aplicaciones de ligninas en termoplásticos, se observa que un alto nivel de impurezas, como las cenizas y los azúcares, interfiere en las interacciones entre el termoplástico y la lignina (Frigerio, 2014). Por lo tanto, se considera importante tener en cuenta la calidad y pureza de la lignina utilizada. Además, las propiedades térmicas de la lignina desempeñan un papel fundamental. Las temperaturas de inicio de descomposición de la lignina deben ser significativamente más altas que las temperaturas de fusión del termoplástico para evitar la degradación prematura del material compuesto.

La masa molecular de la lignina también juega un rol crucial en su compatibilidad con la matriz polimérica. En general, se observa que a medida que aumenta la masa molecular de la lignina, mejora su afinidad con la matriz polimérica (Schorr, 2014). Es importante destacar que las ligninas industriales suelen tener una baja masa molecular y una alta polidispersidad, lo que dificulta su uso en el desarrollo de materiales termoplásticos de alto rendimiento. Por lo tanto, se considera necesario aplicar técnicas de modificación para mejorar las propiedades de la lignina industrial y su compatibilidad con las poliolefinas.

Además de las propiedades térmicas y la masa molecular, la naturaleza polar de la lignina afecta su compatibilidad con los termoplásticos. La lignina contiene grupos hidroxilos que le confieren polaridad. Esta polaridad resulta en una falta de afinidad entre la lignina y los polímeros no polares, como las poliolefinas.

Es importante destacar que la selección de la lignina adecuada para aplicaciones en termoplásticos depende de diversos factores, como las propiedades deseadas del material compuesto, la compatibilidad con la matriz polimérica y los requisitos específicos de la aplicación. Además, se considera que pueden ser necesarias modificaciones químicas o físicas de la lignina para mejorar sus propiedades y adaptarla a las necesidades específicas del proceso de síntesis y las propiedades finales del material compuesto. En particular, resultan de interés aquellas modificaciones que mejoran la compatibilidad de la lignina con matrices termoplásticas, lo cual es crucial para lograr una dispersión uniforme en la matriz

polimérica, optimizar la interacción interfacial y, en consecuencia, mejorar la calidad y el desempeño del material compuesto final.

## 2. TRABAJO EXPERIMENTAL

### 2.1. MATERIALES UTILIZADOS

Las ligninas utilizadas son las siguientes:

- SUZ = Lignina tipo Kraft alcalina proveniente de Eucalipto (Suzano, Brasil)
- IND = Lignina tipo Kraft proveniente de pino (Indulin-AT, EEUU)
- VIX = Lignosulfonato de sodio proveniente de Eucalipto (Vixilex, Brasil)
- POL= Lignina Kraft con bajo grado de sulfonación proveniente de Eucalipto (Polyfon-O, USA)
- ARR = Lignina Organosolv extraída en laboratorio proveniente de Cascarilla de arroz (UTN FR Chaco, Argentina)
- ALG = Lignina Organosolv extraída en laboratorio proveniente de aserrín de algarrobo negro (UTN FR Chaco, Argentina).

Los reactivos utilizados en la caracterización de la lignina fueron dioxano (Cicarelli), NaOH (Cicarelli),  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (Anedra) y  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (Anedra).

### 2.2. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

#### 2.2.1. Humedad

Para determinar la humedad de las ligninas se empleó la metodología propuesta por Zakis (1994). Se pesaron 1-1,5 g de lignina y se llevaron a estufa a 105 °C hasta peso constante. Las muestras de lignina fueron acondicionadas previamente para alcanzar la humedad de equilibrio.

El porcentaje de humedad se determinó por diferencia de peso a partir de la siguiente expresión:

$$\% \text{ Humedad} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} * 100 \text{ (Ecuación 2.1)}$$

donde  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  corresponden a los pesos (en gramos) del recipiente, del recipiente conteniendo la muestra húmeda, y del recipiente conteniendo la muestra seca respectivamente.

### 2.2.2. Cenizas

Para la determinación de cenizas se empleó la metodología propuesta por Zakis (1994). Se pesaron entre 2 y 5 g de lignina de humedad conocida en cápsulas de porcelana (previamente atemperadas en mufla a 575 °C durante una hora y enfriadas en desecador) y se llevaron a mufla a 575 °C durante tres horas. Las cápsulas se retiraron cuando la temperatura de la mufla bajó al menos a 200 °C y las mismas se dejaron enfriar en desecador.

El contenido de cenizas en base seca presentes en la lignina se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{m_3 - m_1}{(m_2 - m_1) * \frac{10}{100} \% \text{ Humedad}} * 100 \text{ (Ecuación 2.2)}$$

donde  $m_1$ ,  $m_2$  y  $m_3$  corresponden a los pesos (en gramos) de la cápsula de porcelana, de la cápsula y la lignina húmeda, y de la cápsula y las cenizas; respectivamente.

### 2.2.3. Azúcares

La determinación de azúcares se realizó mediante una modificación del método de Klason (Klason, 1922). En medio ácido, los polisacáridos presentes en la lignina se hidrolizan a sus monómeros constituyentes, tales como glucosa y manosa. Para ello, la muestra fue tratada inicialmente con ácido sulfúrico concentrado (72 % p/p) a temperatura ambiente, favoreciendo la hidrólisis de la fracción polisacáridica. Posteriormente, la mezcla fue diluida hasta aproximadamente 4 % p/p de  $H_2SO_4$  y sometida a autoclave a 121 °C, promoviendo la hidrólisis completa de oligosacáridos y polisacáridos a azúcares simples. Finalmente, el

hidrolizado fue filtrado y la solución obtenida se analizó mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC, Shimadzu), utilizando una columna Rezex™ RHM-Monosaccharide H<sup>+</sup> (8%) (Phenomenex).

Las condiciones cromatográficas fueron: agua ultrapura como fase móvil, un caudal de 0,6 mL/min, temperatura de columna de 85 °C y detección mediante índice de refracción (RI) y UV. Los azúcares fueron cuantificados por HPLC mediante curvas de calibración externas. El contenido de azúcares, expresado en base seca de lignina, se determinó mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{ Azucares} = \frac{C \cdot v}{w} * 100 \quad \text{(Ecuación 2.3)}$$

donde C (mg/mL) es la suma de las concentraciones de los azúcares simples, v (mL) es el volumen de inyección y w es el peso (mg) de lignina en base seca.

#### 2.2.4. Pureza

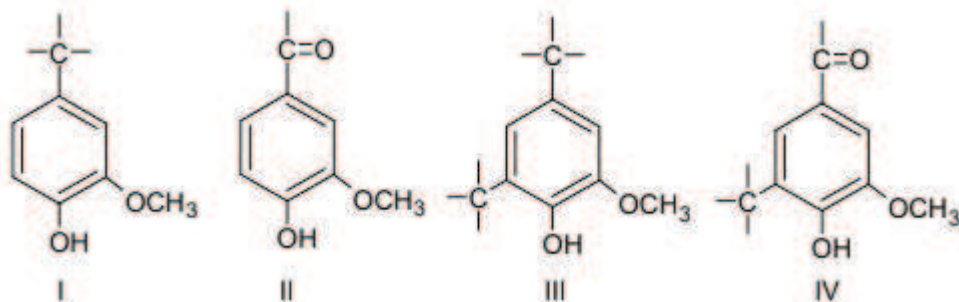
La pureza puede calcularse indirectamente a partir de los contenidos de impurezas mediante la siguiente expresión:

$$\% \text{Pureza} = 100 - \% \text{cenizas (base seca)} - \% \text{azúcares (base seca)} \quad \text{(Ecuación 2.4)}$$

#### 2.2.5. Hidroxilos Fenólicos

La determinación del contenido de grupos hidroxilo fenólicos en las ligninas se realizó utilizando espectrofotometría UV/VIS. Para las mediciones se empleó un espectrofotómetro de doble haz UV-Vis Perkin Elmer, modelo Lambda 25.

En la Figura 2. 5 se muestran las 4 estructuras de hidroxilos fenólicos.



**Figura 2.5.** Hidroxilos fenólicos. Estructura I, II, III y IV

Este método está basado en la banda característica de absorción UV que presentan los grupos fenólicos en disolución alcalina.

Se disuelven 10-15 mg de lignina en peso seco en 10 mL en una mezcla 50% NaOH 0,1 N y 50 % dioxano. En tres matraces distintos de 50 mL, se trasfiere entre 0,5 y 0,8 mL de la solución de la lignina preparada. Luego en el primero se añade la solución amortiguadora de pH = 6 hasta enrase. Esta solución se prepara mezclando 495 ml de dihidrógeno fosfato de potasio  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0,2 N y 113 mL de NaOH 0,1 N y se completa con agua destilada hasta 2 litros. Por otro lado, en el segundo matraz, se enrasa con la solución amortiguadora de pH = 12, preparada mezclando 40ml de  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  tetraborato disódico anhidro con 60 mL de NaOH 0,1 N. Por último, en el tercer matraz, se añade NaOH (0,2 N) también hasta enrase. Después de agitar, se procede a medir la absorbancia de las soluciones alcalinas respecto a la solución neutra con muestra a 295 nm, 300 nm, 350 y 360 nm.

Una vez obtenidas las absorbancias se procede a realizar los siguientes cálculos:

$$[\text{OH}_{I+III}] = 0,4250 \times \left( \frac{A_{0,2300}}{CL} \right) + 0,101 \times \left( \frac{A_{0,2360}}{CL} \right)$$

$$[\text{OH}_{II+IV}] = 0,081 \times \left( \frac{A_{0,2360}}{CL} \right)$$

$$[\text{OH}_I] = 0,425 \times \left( \frac{A_{12300}}{CL} \right)$$

$$[\text{OH}_{II}] = 0,081 \times \left( \frac{A_{12360}}{CL} \right)$$

$$[OH_{III}] = [OH_{I+III}] - [OH_I]$$

$$[OH_{IV}] = [OH_{II+IV}] - [OH_{II}]$$

donde A<sub>0,2300</sub>; A<sub>0,2360</sub>; A<sub>12300</sub>; y A<sub>12360</sub> son las absorbancias a 300 nm para solución de NaOH 0,2 N, a 360 nm para solución de NaOH 0,2 N; a 300 nm para solución a pH 12, y a 360 nm para solución pH 12; respectivamente. Por otra parte, CL corresponde a la concentración inicial de las ligninas en base seca y libre de cenizas que se obtiene en cada matraz expresada en g/lignina.

### **2.2.6. Solubilidad en Agua**

Se determinó la solubilidad de la lignina en agua mediante la preparación de una disolución al 5% m/v a 25 °C, agregando 5 g de lignina en 100 g de agua. El procedimiento empleado es de carácter cualitativo y permite clasificar a las ligninas en cuatro categorías: completamente soluble, soluble, escasamente soluble e insoluble, en función de la presencia o ausencia de material suspendido observable a simple vista.

### **2.2.7. pH**

Se determinó el pH de una solución 5% m/v de lignina en agua a 25°C. La medición se realizó utilizando un pH-metro Hanna HI-255.

### **2.2.8. Grupos Funcionales**

Para la identificación de los grupos funcionales presentes se utilizó Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Los espectros FTIR fueron adquiridos en un espectrofotómetro Shimadzu FTIR- 8201 PC de transformada de Fourier en la región de frecuencia de 4000-400 cm<sup>-1</sup>. Se prepararon pastillas de KBr conteniendo 2-3% m/m de muestra seca.

La identificación y asignación de bandas características de las ligninas se realizó de acuerdo a Bykov (2008).

Mediante FTIR, además, es posible calcular la relación hidroxilos alifáticos/hidroxilos fenólicos, de acuerdo a la siguiente expresión, descrita por Malutan (2008)

$$\frac{\text{OH alifáticos}}{\text{OH fenólicos}} = \frac{A_{2936}}{A_{1511}} \text{ (Ecuación 2.5)}$$

siendo A2936 y A1510 los valores de absorbancia a 2936 cm<sup>-1</sup> y 1510 cm<sup>-1</sup>, respectivamente. La vibración del esqueleto aromático correspondiente a 1600 cm<sup>-1</sup> fue usado para normalizar.

### 2.2.9. Pesos Moleculares

Se empleó Cromatografía de Exclusión de Tamaños (SEC) para las mediciones de los pesos moleculares medios de la lignina.

Para las ligninas insolubles en agua se empleó un cromatógrafo líquido Waters, compuesto por una bomba modelo binaria 1525 con un inyector automático Waters 717plus, acoplado a un conjunto de columnas Styragel HR 4E (7,8x300mm) con un detector de índice de refracción diferencial Waters 2414. Se utilizó THF como fase móvil con un flujo de 1 mL/min. La temperatura del sistema utilizada fue de 25 °C. Para la calibración se utilizaron patrones de poliestireno.

Para las ligninas solubles en agua se utilizó un cromatógrafo líquido Waters, que consta de una bomba modelo binaria Waters 1525 con un inyector automático Waters 717plus, acoplado a un conjunto de 5 columna ultrahidrogel (Waters) de los siguientes tamaños de poros: 120, 250, 500, 1000, 2000 Å y con un detector de índice de refracción Waters 2414. Se utilizó como fase móvil una solución amortiguadora de pH = 7,00 (NaNO<sub>3</sub> 0.1N) con un flujo de 0,8 mL/min a 25 °C. Se utilizó como estándar polietilenglicol.

### **2.2.10. Estabilidad Térmica**

Para el estudio de la estabilidad térmica de las ligninas se empleó Termogravimetría (TGA). Es un método dinámico en el que se determina la evolución (variación) de la masa de una muestra, en una atmósfera controlada, en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento constante.

El equipo utilizado fue una balanza termogravimétrica Mettler Toledo 812e con N<sub>2</sub> a velocidades de barrido de 10 °C/min entre 32 y 800 °C. Se emplearon entre 2 y 4 mg de lignina que fueron colocadas en los crisoles de aluminio del equipo.

### **2.2.11. Temperatura de Transición Vítre (T<sub>g</sub>)**

La temperatura de transición vítrea (T<sub>g</sub>) se determinó mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Esta técnica permite medir el flujo de calor asociado a transiciones térmicas en una muestra en función de la temperatura o del tiempo, en comparación con un material de referencia, cuando ambos son sometidos a un programa de temperatura controlado. En particular, la T<sub>g</sub> se identifica como un cambio en la capacidad calorífica del material, manifestado como un desplazamiento en la línea base de la señal de DSC.

El análisis se realizó utilizando un calorímetro Mettler Toledo DSC 822. Previamente, la muestra fue sometida a un ciclo térmico inicial, calentando desde 0 hasta 200 °C y posterior enfriamiento, con el objetivo de eliminar la humedad y borrar la historia térmica. Posteriormente, se llevó a cabo un segundo ciclo de calentamiento desde 0 hasta 200 °C a una velocidad de 10 °C/min, a partir del cual se determinó la T<sub>g</sub>.

Cabe destacar que la determinación de la T<sub>g</sub> en ligninas puede presentar cierta complejidad, debido a factores como el contenido de humedad residual, el origen de la lignina, su grado de heterogeneidad estructural y posibles procesos de autoconensación o reordenamientos térmicos durante el análisis, los cuales pueden influir en la señal obtenida.

### **2.2.12. Morfología**

La caracterización morfológica de las ligninas se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) utilizando un equipo Phenom Pure, operado a un voltaje de aceleración de 5 kV. Previamente al análisis, las muestras fueron secadas y montadas sobre portamuestras de aluminio mediante cinta conductora de carbono. Con el fin de evitar efectos de carga electrostática y mejorar la calidad de las imágenes, las muestras fueron recubiertas con una fina capa conductora de oro mediante sputtering.

Para el análisis, se empleó la fracción de lignina tal como fue obtenida, sin clasificación granulométrica previa. No obstante, las muestras fueron suavemente molidas para favorecer una adecuada dispersión sobre el portamuestras y permitir la observación de partículas representativas. Las micrografías obtenidas permitieron evaluar la morfología superficial, el tamaño aparente de partícula y el grado de aglomeración de las ligninas.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. CARACTERIZACION DE LIGNINAS**

En la Tabla 2.2 se presentan resultados de la caracterización de las distintas ligninas:

**Tabla 2.2.** Caracterización de ligninas

	<b>SUZ</b>	<b>IND</b>	<b>VIX</b>	<b>POL</b>	<b>ARR</b>	<b>ALG</b>
<b>% Humedad</b>	7,88	4,70	13,33	8,00	5,25	8,99
<b>% Cenizas (base seca)</b>	17,84	4,31	22,16	4,92	11,08	3,57
<b>% Azúcares (base seca)</b>	3,48	<0,01	4,42	0,14	0,11	2,05
<b>% Pureza (base seca)</b>	78,68	97,53	73,42	94,94	88,79	94,38
<b>G (%m/m)</b>	2,79	3,97	1,31	3,56	2,13	1,33
<b>S (%m/m)</b>	1,81	0,70	2,23	2,18	1,88	1,42
<b>G/S</b>	60/40	84/16	59/41	64/36	53/47	44/52
<b>Total (%m/m)</b>	4,60	4,73	3,53	5,57	3,99	2,75
<b>Total (OH/C9)</b>	0,53	0,50	0,25	0,62	0,45	0,30
<b>OH alifáticos/OH fenólicos</b>	0,67	0,61	0,62	0,64	0,58	0,64
<b>OH totales (%m/m)</b>	7,68	7,61	8,31	9,46	6,18	4,51
<b>(OH/C9)</b>	0,88	0,81	0,83	1,05	0,68	0,51
<b>Mn</b>	716	880	1412	1090	2609	-
<b>Mw</b>	784	8389	6857	1985	5317	-
<b>Dispersidad (D)</b>	1,06	4,66	4,85	1,82	2,04	-
<b>pH (Solución 5% m/v)</b>	4,42	5,98	5,57	9,51	3,42	2,24
<b>Solubilidad en agua (Solución 5% m/v)</b>	Soluble	Escasamente soluble	Completamente soluble	Completamente soluble	Insoluble	Insoluble

La humedad del lignosulfonato resulta significativamente superior a la del resto de las ligninas técnicas analizadas, lo cual se atribuye a su mayor higroscopicidad. Los valores obtenidos son levemente superiores a los reportados por Rubio (2022), El Mansouri (2006) y Taverna (2016).

En cuanto a la pureza (expresada en base seca), se observan valores más elevados en las ligninas tipo Organosolv y en la lignina IND. En particular, las ligninas Organosolv presentan un menor contenido de cenizas, debido a que los solventes empleados en la separación de la celulosa están libres de sales inorgánicas (Taverna, 2016). Como se observa de la Tabla 2.2, para las ligninas Organosolv, el contenido de azúcares es mayor para la lignina extraída de madera dura. En cuanto a la lignina IND, su bajo contenido tanto de azúcares como de cenizas es debido a la purificación a la que es sometida. En cuanto a las otras tres ligninas restantes (SUZ, VIX y POL) su pureza es similar y está comprendida entre los valores de 73-79%. En general, el factor principal que disminuye su pureza es su alto contenido en cenizas. Se observa que, para POL, el contenido de azúcares es prácticamente despreciable.

En lo que respecta al contenido de hidroxilos fenólicos totales de las ligninas de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 2.2, se puede observar que aumentan en el siguiente orden: lignina Kraft > lignina Organosolv > lignosulfonato de sodio. Si bien la lignina Kraft presenta el mayor contenido de hidroxilos fenólicos, este parámetro no determina de manera directa su comportamiento higroscópico. La afinidad por el agua depende del conjunto de grupos funcionales presentes y de su accesibilidad. En este sentido, los lignosulfonatos, a pesar de poseer un menor contenido de hidroxilos fenólicos, presentan una mayor higroscopicidad debido a la presencia de grupos sulfonato ionizados, que incrementan significativamente su carácter hidrofílico y su capacidad de interacción con el agua. Asimismo, su naturaleza menos condensada y su mayor solubilidad favorecen la exposición de dichos grupos, intensificando su capacidad de retención de humedad.

Se observa que las ligninas con mayor contenido de hidroxilos fenólicos totales corresponden al tipo Kraft. En particular, la lignina POL presenta el valor más elevado, siendo la única que supera los 5 g de hidroxilos fenólicos por cada 100 g de lignina. Le siguen las ligninas IND y SUZ, con valores similares entre sí (4,73 y 4,60 g/100 g, respectivamente). En cuanto a la composición estructural, la lignina IND se distingue por presentar la mayor relación G/S, lo cual se asocia directamente con su origen. En efecto, las ligninas

provenientes de maderas blandas están constituidas predominantemente por unidades guayacílicas (G), con escasa presencia de unidades siringílicas (S), mientras que las ligninas de maderas duras presentan una mezcla de unidades G y S en proporciones variables. Esta diferencia estructural influye en la distribución de grupos funcionales y, en consecuencia, en el contenido de hidroxilos fenólicos observado.

En cuanto a las ligninas Organosolv, el valor presentado por la lignina ARR es un 45% mayor que el presentado por la lignina ALG y está en concordancia con lo reportado por otros autores para lignina Organosolv (Podschum,2015; ELMmansouri,2006; Taverna, 2016). Nótese, que esta técnica utilizada no cuantifica los hidroxilos provenientes de las unidades H, que son abundantes en las ligninas de fibras no madereras, por lo que el contenido de hidroxilos fenólicos en la lignina ARR podría estar subestimado.

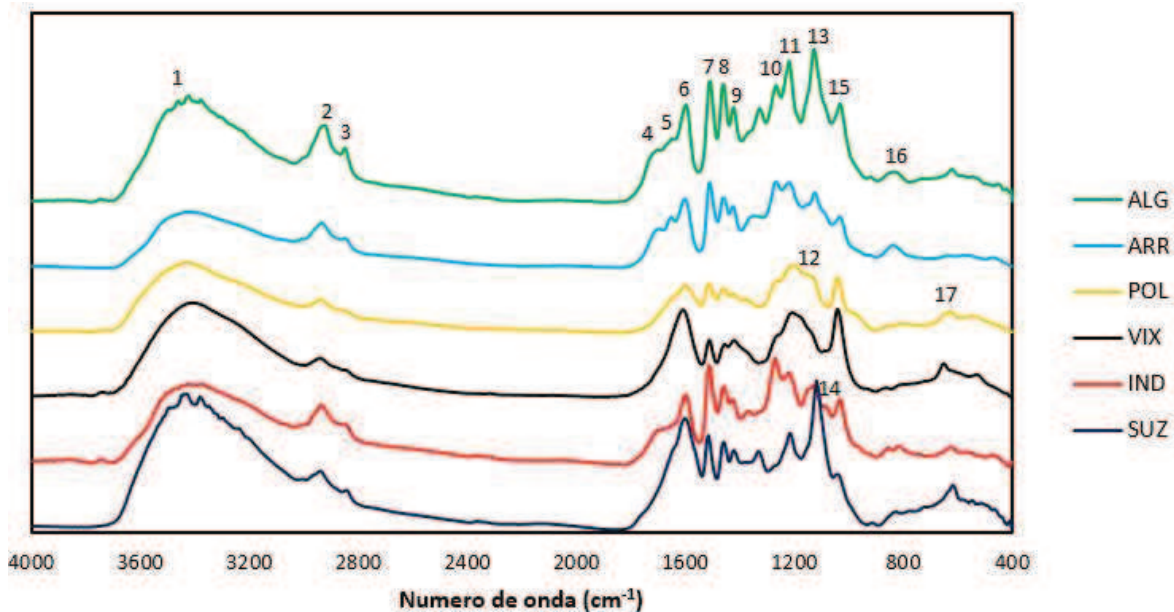
Finalmente, el lignosulfonato de sodio (VIX) presenta valores relativamente bajos de hidroxilos fenólicos totales (2,23). La reactividad de las ligninas técnicas dependerá principalmente de este valor, por lo que se puede afirmar que de todas las analizadas, VIX será la menos reactiva.

Como es de esperar, la solubilidad de las ligninas concuerda en general con lo reportado en la literatura, ya que la lignina Kraft proveniente de madera dura (IND), de alto peso molecular y ambas ligninas Organosolv son insolubles en medio acuoso. Por el contrario, las otras tres restantes presentan solubilidad en agua. En el caso de VIX, los lignosulfonatos generados en el proceso al sulfito son una mezcla de un polímero derivado soluble en agua y los carbohidratos degradados. Los ácidos sulfónicos alifáticos forman parte de la lignina asegurando su solubilidad en agua. En el caso de SUZ y POL, que son lignina Kraft de madera dura, su solubilidad se explica por su muy bajo peso molecular y su alta polaridad debido a su gran contenido de grupos hidroxilos. Además, POL contiene un cierto grado de sulfonación, lo que termina asegurando su solubilidad.

Se destaca también que todas las ligninas son solubles en condiciones alcalinas debido a la desprotonación de sus hidroxilos fenólicos.

En cuanto al pH de soluciones de lignina en agua preparadas al 5% m/v, se observa cierta correlación en el sentido de que, a mayor solubilidad, más elevado será el pH. Es por ello que los pH menores son mostrados por las ligninas Organosolv (menor a 4), mientras que el pH más elevado lo presenta la lignina POL (mayor a 9).

En la Figura 2.6 y en la Tabla 2.3 se muestran los espectros obtenidos por FTIR y la identificación de bandas características para cada lignina, respectivamente. La asignación de las bandas se hizo de acuerdo a Bykov (2008).



**Figura 2.6.** Espectros FTIR de distintas ligninas

Todos los espectros muestran patrones típicos de lignina, aunque se observan algunas diferencias en las intensidades y anchos de las bandas de absorción. Como se puede observar de la Figura 2.6, los espectros de los 6 tipos de lignina técnica tienen una banda ancha en el rango de 3500- 3100  $\text{cm}^{-1}$  de número de onda. La banda es causada por la presencia de grupos hidroxilos alcohólicos y fenólicos involucrados en los enlaces de hidrógeno. Las bandas de absorción localizadas en el rango de 3100-2800  $\text{cm}^{-1}$  de número

de onda, son causadas por las vibraciones de los grupos CH<sub>2</sub> y CH<sub>3</sub>. Además, todos los espectros tienen bandas de absorción a 870 - 850 cm<sup>-1</sup>, que son causadas por las vibraciones de deformación de C-H asociadas al anillo aromático (Bykov,2008).

**Tabla 2.3.** FTIR - identificación de bandas características

Pico	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )						Tipo de vibración
	SUZ	IND	VIX	POL	ARR	ALG	
1	3440	3423	3421	3429	3413	3421	Estiramiento O-H de los grupos alcohólicos y fenólicos
2	2921	2931	2939	2912	2929	2914	Estiramiento C-H en grupos metilos y metileno
3	2850	2841	2844	2845	2846	2854	Estiramiento de los enlaces C-O en β y en el grupo COOH
4	1715	-	-	-	1712	1713	Estiramiento de los enlaces C=O en γ y γ
5	-	-	-	1662	1662	-	Estiramiento de los enlaces C=O en γ y γ
6	1606	1601	1600	1605	1605	1602	Esqueleto aromático
7	1504	1502	1505	1502	1503	1502	Anillos aromáticos
8	1431	1431	1425	1429	1430	1430	Anillos S y estiramiento de enlaces C-O
9	1330	-	-	-	-	1326	Anillos G y estiramiento

							de enlaces C-O
<b>10</b>	1270	-	1266	1265	1265	-	Anillos G y estiramiento de enlaces C-O
<b>11</b>	1224	1224	1223	1220	1221	1221	Anillos G y estiramiento de enlaces C-O
<b>12</b>	1150	-	1150	1148	1126	-	Deformación de enlaces C-H en anillos G
<b>13</b>	1120	1125	1122	1122	1126	1126	Deformación de enlaces C-H en anillos S
<b>14</b>	-	1085	-	-	-	-	Deformación de enlaces C-O en alcoholes secundarios y éteres alifáticos
<b>15</b>	1037	1033	1041	1043	1031	1033	Anillos aromáticos y deformación de enlaces C-O en alcoholes primarios
<b>16</b>	835	846	844	840	841	841	Deformación de enlaces C-H asociados a anillos aromáticos
<b>17</b>	617	622	632	628	-	-	Estiramiento de enlaces S-O o grupo sulfonato

Se observan diferencias significativas en los espectros de distintos tipos de las distintas ligninas (Tabla 2.3). En ambas ligninas Organosolv aparecen señales a  $1712-1710\text{ cm}^{-1}$  y a  $1665-1660\text{ cm}^{-1}$ , que no están presentes en las otras ligninas a excepción de la IND. Estas señales corresponden a grupos C=O en la cadena alifática.

La vibración a  $1325-1330\text{ cm}^{-1}$  es sólo visible en las ligninas SUZ Y ALG. Esta banda ha sido reportada como vibración de los anillos siringilo y es típica de lignina provenientes de maderas duras y de fuentes no madereras.

Se observa que todos los espectros presentan bandas características a  $1230-1220\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a vibraciones de los anillos guayacilo. Además, en los espectros de las ligninas de madera dura y lignina no madereras la intensidad de la banda de absorción a  $1270-1265\text{ cm}^{-1}$  es relativamente menor que la intensidad presentada en la lignina IND y en algunos casos no llega a ser perceptible. Esto se debe al alto contenido de unidades G presentado por la lignina proveniente de madera blanda.

Todos los espectros tienen bandas de absorción a  $1045-1035\text{ cm}^{-1}$ , que son causadas por las vibraciones de deformación de C-H en los anillos siringilo, confirmando que todas las ligninas contienen unidades S en su estructura.

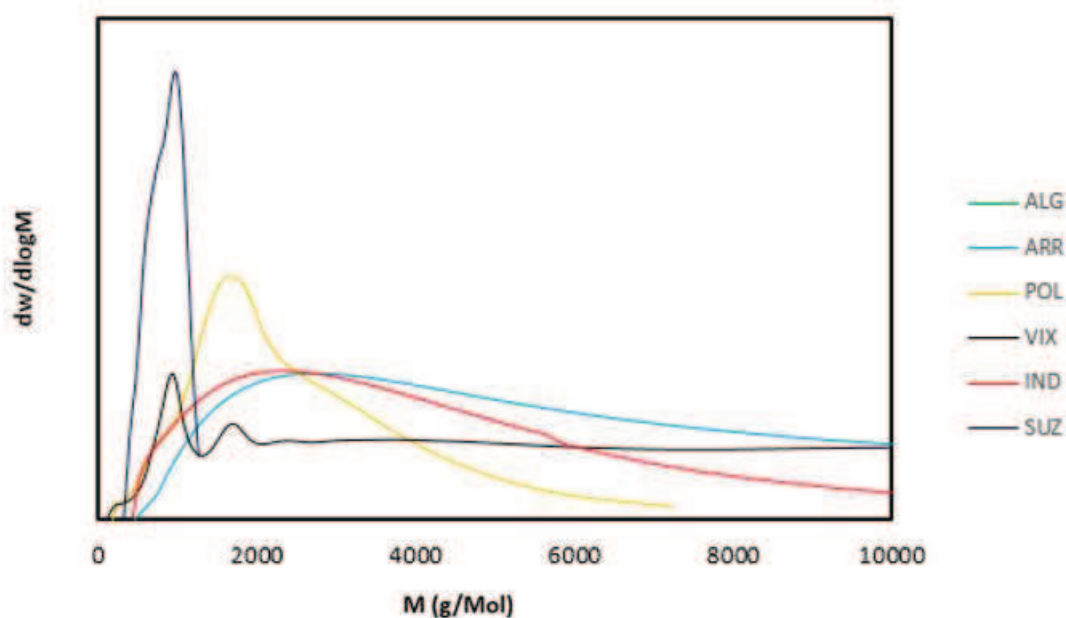
La banda de absorción a  $1040-1030\text{ cm}^{-1}$  (asignada a las vibraciones de deformación del C-H en los anillos aromáticos y a las vibraciones de deformación de los enlaces C-O) es muy típica de los espectros de lignina de madera blanda, mientras que tiene una baja intensidad en los espectros de lignina de madera dura.

Por último, se observa que todas las ligninas técnicas provenientes de procesos Kraft y Sulfito (SUZ, IND, VIX, POL) presentan una señal a aproximadamente  $620\text{ cm}^{-1}$  correspondiente al grupo sulfonato. Esto no ocurre en las ligninas provenientes de proceso Organosolv (ARR y ALG), ya que éstas son libres de azufre.

En cuanto al cálculo de la relación hidroxilos alifáticos/hidroxilos fenólicos de cada lignina, los resultados se muestran en la Tabla 2.2.

En todos los casos la relación es menor que la unidad. La mayor relación corresponde a la lignina VIX. Se observa que, en general, la relación hidroxilos alifáticos/hidroxilos es mayor para lignina provenientes de maderas duras y menor para maderas blandas y fibras no madereras.

En la Figura 2.7 se muestran las distribuciones obtenidas por SEC para las diferentes ligninas técnicas analizadas, donde se pueden observar las distribuciones de pesos moleculares.



**Figura 2.7.** Cromatogramas obtenidos por SEC para las diferentes ligninas

Cabe destacar que la curva correspondiente a la lignina VIX presenta un comportamiento atípico, caracterizado por múltiples señales y una línea base que no retorna a valores iniciales al final de la corrida. Este tipo de respuesta suele asociarse a limitaciones técnicas del análisis, tales como la presencia de fracciones de muy bajo peso molecular que eluyen fuera del rango de calibración, interacciones no ideales con la columna cromatográfica o

una selección no óptima del sistema de separación. En consecuencia, los resultados asociados a esta muestra deben interpretarse con cautela.

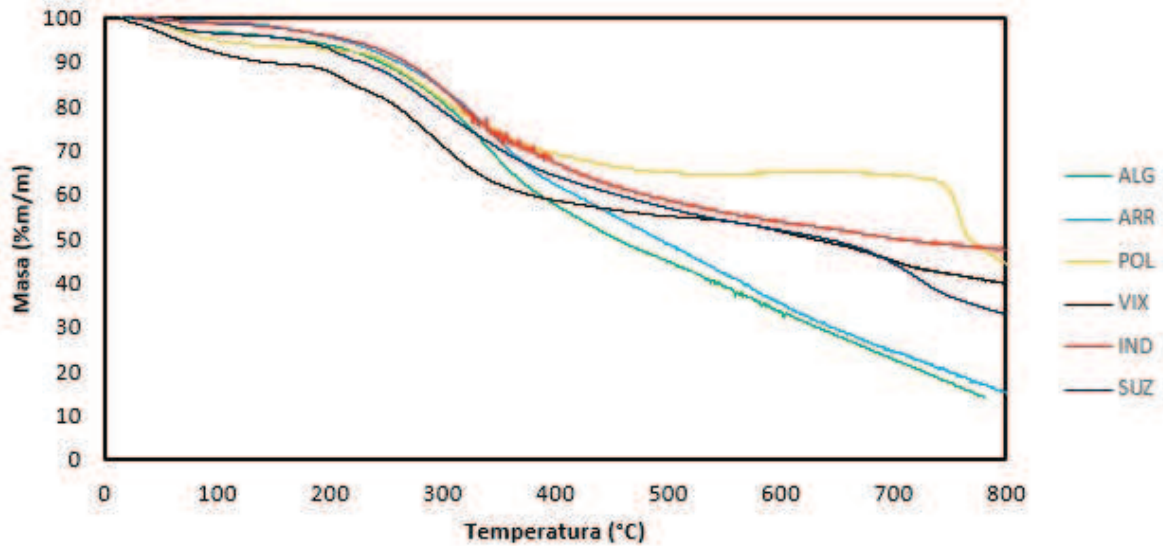
Los pesos moleculares promedio obtenidos se muestran en la Tabla 2.2. Se observa que el mayor peso molecular y polidispersidad, y en consecuencia la distribución más ancha corresponde a VIX, que contiene grupos sulfonato. Los altos pesos moleculares presentados por los lignosulfonatos son debidos al proceso utilizado en su obtención y están en concordancia con la literatura (Chavez-Sifontes, 2008). Además, se presenta una curva bimodal, que sugiere la existencia de dos fracciones diferentes de lignina. Esto no ocurre con las demás ligninas, donde se observa una curva normal unimodal. La lignina IND también presenta elevado peso molecular y polidispersidad, lo que se puede explicar como consecuencia de su elevado contenido de unidades G y mayor nivel de condensación. Esto es típico de las ligninas provenientes de madera blanda. Las ligninas Organosolv tiene un peso molecular intermedio. Las ligninas Kraft provenientes de madera dura (SUZ Y POL) presentan un bajo Mw y Mn comparado a las otras ligninas. Esto corrobora claramente el alto contenido de hidroxilos fenólicos en sus estructuras. En estas ligninas, la rotura de los enlaces  $\alpha$  y  $\beta$ -O-4 es el proceso predominante en medio alcalino. La baja polidispersidad de estas ligninas indica que tienen una alta fracción de bajo peso molecular. Estas ligninas con altas fracciones de moléculas de bajo peso molecular son deseables en las reacciones de condensación en resinas fenol formaldehído por ser más reactivos comparados con lignina de alto peso molecular.

Con respecto a la estabilidad térmica de las ligninas, los resultados de los análisis termogravimétricos se presentan en la Tabla 2.4. Los parámetros T 10% y T 50% son las temperaturas correspondientes al 10 % y 50% de la pérdida de masa respectivamente. Los residuos son la fracción de peso no volátil a 800 °C.

**Tabla 2.4.** Análisis termogravimétrico para diferentes ligninas

	T 10% (°C)	T 50% (°C)	Residuos (%)	DTG max (°C)	Tg (°C)
<b>SUZ</b>	228	639	32,81	209/288	162
<b>IND</b>	266	678	47,48	322	133
<b>VIX</b>	139	626	39,64	293	186
<b>POL</b>	250	767	44,41	285/760	-
<b>ARR</b>	260	490	15,13	341	146
<b>ALG</b>	244	454	14,11	333	142

En la Figura 2.8 se muestran los termogramas obtenidos mediante TGA. Las curvas TGA muestran las etapas de pérdida de masa relacionados con la pérdida de componentes y la descomposición de polímeros.



**Figura 2.8.** Termogramas obtenidos mediante TGA para diferentes ligninas

Como observan Brebu y Vasile (2010), la degradación se produce en un amplio rango de temperaturas debido a la compleja estructura de la lignina. En la Figura 2.8 se pueden identificar 3 etapas diferenciadas, donde la estabilidad varía de acuerdo al tipo de lignina.

A temperaturas inferiores a 250 °C, la pérdida de peso puede atribuirse principalmente a la volatilización del agua presente en la lignina. Asimismo, en esta etapa también se produce la descomposición de compuestos de bajo peso molecular, tales como dióxido de carbono,

monóxido de carbono y metano, tal como ha sido reportado en la literatura (Shi, 2012). Se observa que la lignina que más rápidamente alcanza una pérdida del 10% de su peso (Tabla 2.4) es la VIX, lo cual se asocia a su mayor contenido de humedad, mientras que las restantes ligninas alcanzan este nivel de pérdida en un rango de temperaturas comprendido entre 228 y 266 °C

En la segunda etapa, entre 250 °C y 600 °C, la pérdida de peso se debe a una violenta degradación de la lignina. Esta etapa implica la fragmentación de los enlaces entre unidades y es, en general, la etapa donde se produce la mayor pérdida de masa.

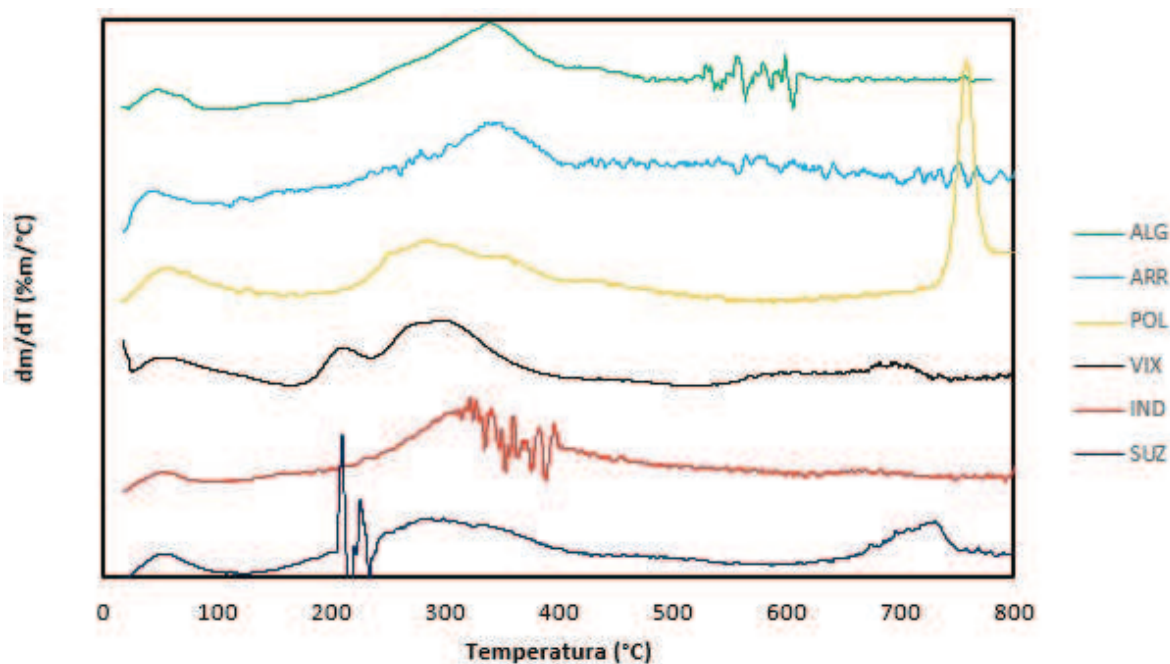
A temperaturas superiores a 600 °C, la pérdida de peso no es muy evidente para las ligninas Organosolv e IND, mientras que las reacciones de descomposición tienen lugar en concurrencia con la condensación en las ligninas de madera dura, siendo muy notorio este efecto para la lignina POL y algo menor para las ligninas SUZ y VIX.

En cuanto al residuo posterior a la carbonización, tal como se observa en la Tabla 2.4, la lignina IND presenta el mayor porcentaje de residuo. Este comportamiento se asocia a su mayor grado de condensación estructural, caracterizado por un mayor contenido de unidades guayacílicas (G), lo que favorece la formación de estructuras más entrecruzadas y, en consecuencia, más recalcitrantes a la descomposición térmica.

Asimismo, el contenido de cenizas constituye otro factor relevante. En este sentido, las ligninas tipo Organosolv presentan menores residuos tras el ensayo, lo cual se atribuye a su bajo contenido de compuestos inorgánicos en comparación con el resto de las ligninas analizadas.

La primera derivada de la curva TGA con respecto al tiempo, conocida como curva DTG, es proporcional a la velocidad de descomposición de la muestra. El pico de esta curva (DTGmax) se utiliza comúnmente para comparar las características de estabilidad térmica

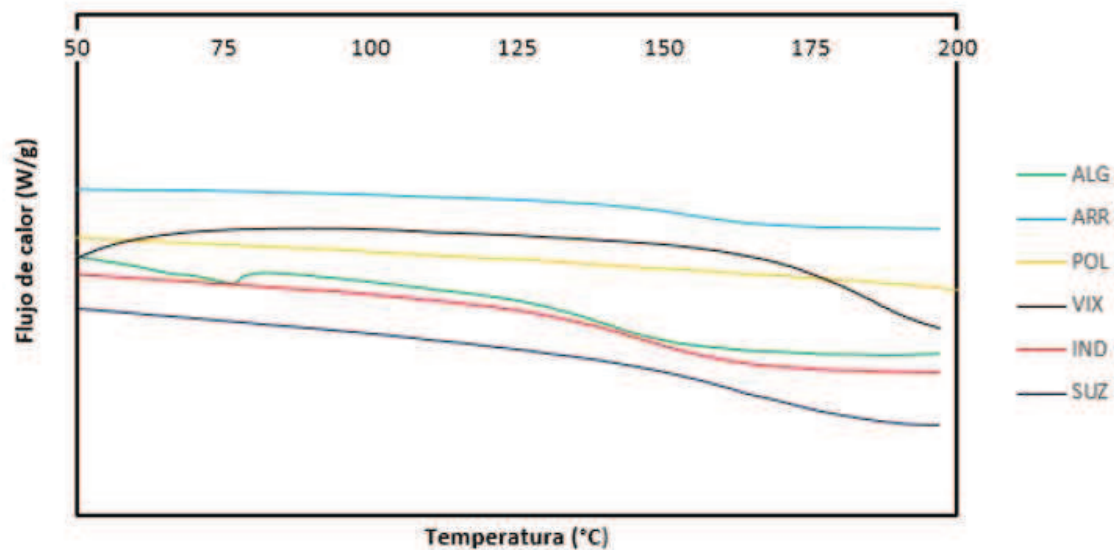
de diferentes materiales. En la Figura 2.9 se muestran las correspondientes curvas DTG obtenidas a partir de los termogramas:



**Figura 2.9.** Curvas DTG para diferentes ligninas

Al comparar las curvas de DTG se observa que la mayor degradación debida a la escisión de los enlaces C-C tiene lugar entre 280 y 350 °C para todas las ligninas. Además, se tienen procesos de degradación a los 100 °C debidos a la humedad de las ligninas. En el caso de la lignina SUZ se observa una degradación a 200 °C que puede ser debida a la escisión de los grupos fenólicos. En el caso de las ligninas POL, SUZ y VIX se observan degradaciones en rangos de temperatura 700-800°C.

La lignina, siendo un polímero amorfo, posee una Tg que varía considerablemente conforme el origen y el método utilizado para su aislamiento, generalmente oscilando entre la temperatura de 130 a 190°C, siendo influenciado esto por la humedad. En la Figura 2.10 se muestran las curvas obtenidas mediante DSC correspondientes a los diferentes tipos de lignina.



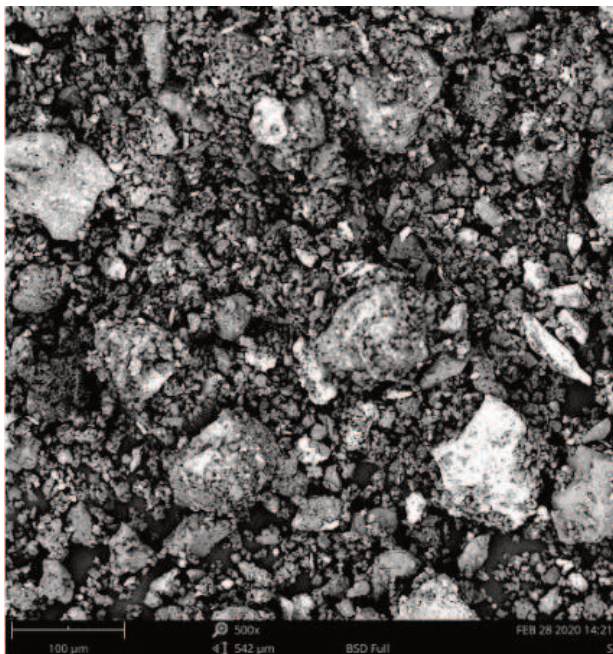
**Figura 2.10.** Curvas DSC para diferentes ligninas

La determinación de la Tg de la lignina resulta más compleja que en polímeros sintéticos, debido a la naturaleza heterogénea y altamente ramificada de su estructura macromolecular. La Tg de la lignina depende de diversos factores moleculares, tales como la polaridad, el grado de entrecruzamiento, el peso molecular, la polidispersidad y el contenido de humedad residual. En este trabajo, la Tg se determinó a partir de las curvas correspondientes al segundo ciclo de calentamiento (segunda corrida), luego de un tratamiento térmico previo destinado a eliminar la humedad y borrar la historia térmica de las muestras. El flujo de calor (W/g) se representa en función de la temperatura (°C), indicando la dirección endotérmica hacia abajo. Las curvas fueron desplazadas verticalmente para mayor claridad.

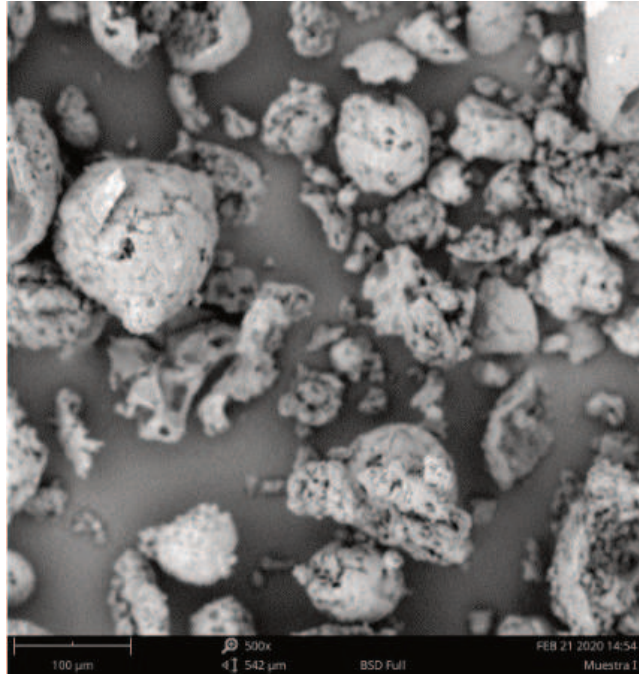
Los valores de Tg de cada lignina se detallan en la Tabla 2.4. El valor más alto de Tg corresponde a VIX y puede estar relacionado directamente con el elevado valor de su peso molecular promedio. En el caso de SUZ, su elevada Tg puede deberse a su alta polaridad debido a su contenido de grupos hidroxilos fenólicos y alifáticos (OH/C9), que promueven las interacciones intermoleculares y restringen la movilidad de las cadenas. Ambas ligninas Organosolv tienen un valor de Tg muy similar (146 y 142°C), mientras que la lignina IND

presenta un valor menor ( $133^{\circ}\text{C}$ ). Nótese que, en el caso de la lignina POL, se hace sumamente difícil determinar su  $T_g$  debido a que no se observan variaciones en la curva.

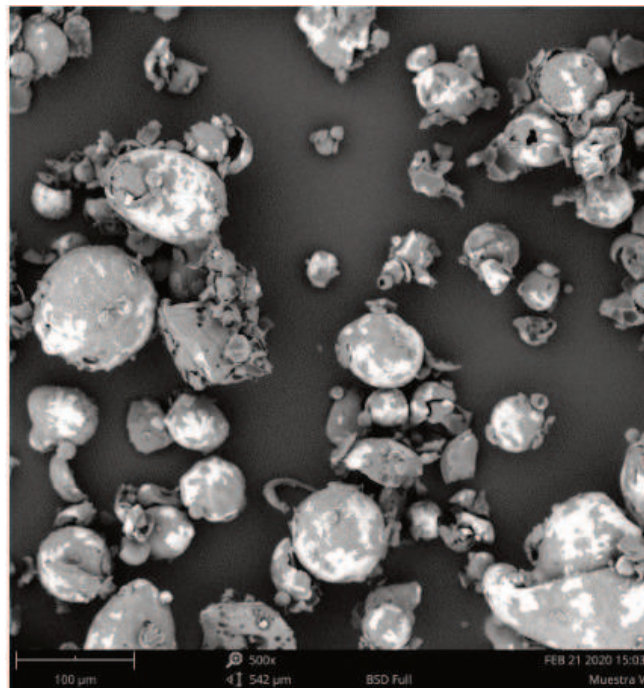
La lignina se presenta en forma de polvo marrón. Las partículas de las diferentes ligninas técnicas se observaron bajo un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) con una magnificación de 500 X con el objetivo de conocer la morfología, tamaños de partícula y dispersión. Teniendo en cuenta que uno de los objetivos de la presente tesis es utilizar lignina como relleno en termoplásticos, se destaca que el tamaño de las partículas es una de las características más importantes que influyen en la interacción entre el relleno y el polímero. Las imágenes se muestran en las Figuras 2.11 a 2.16.



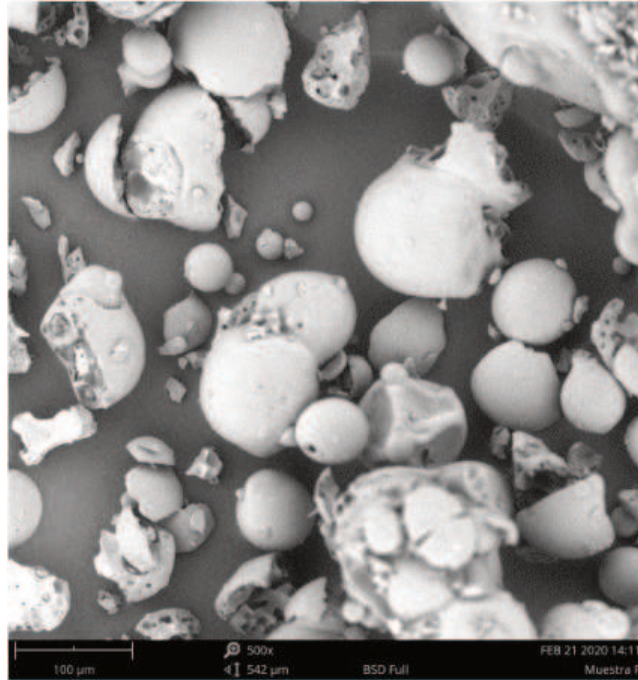
**Figura 2.11.** Micrografía SEM de lignina SUZ



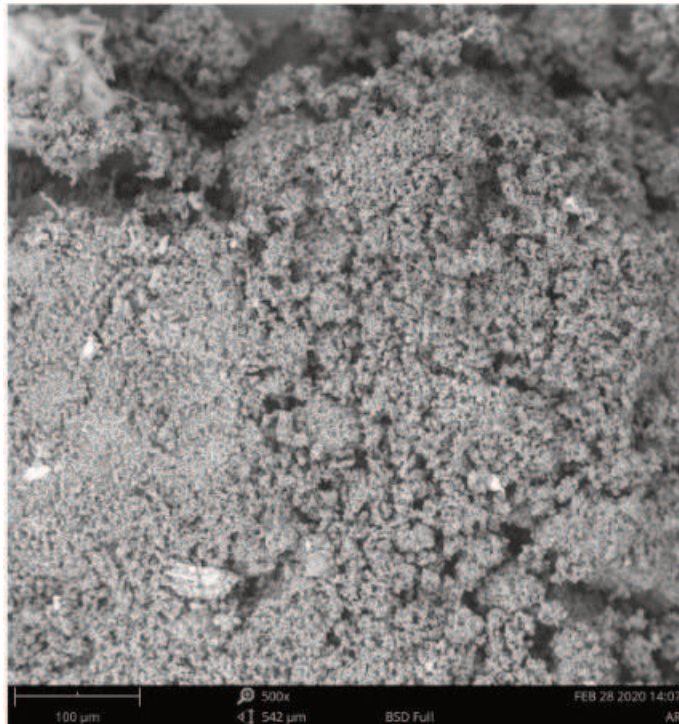
**Figura 2.12.** Micrografía SEM de lignina IND



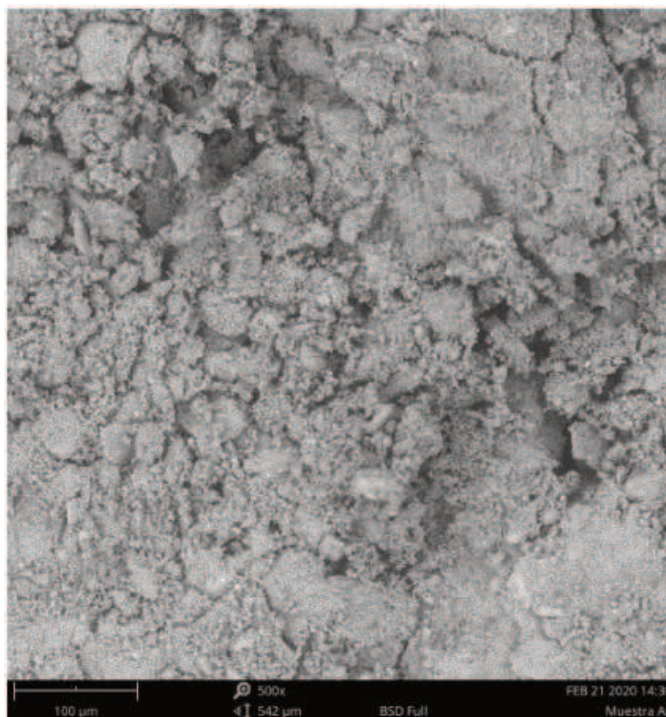
**Figura 2.13.** Micrografía SEM de lignina VIX



**Figura 2.14.** Micrografía SEM de lignina POL



**Figura 2.15.** Micrografía SEM de lignina ARR



**Figura 2.16.** Micrografía SEM de lignina ALG

De la comparación de las imágenes, puede destacarse que las cuatro ligninas industriales (SUZ, IND, VIX, POL) se pueden observar con mayor claridad que en el caso de las ligninas obtenidas en laboratorio (ARR, ALG), cuyas micrografías presentan una menor nitidez, lo que dificulta la observación definida de las partículas. Las diferencias morfológicas entre las ligninas industriales y las ligninas obtenidas mediante el proceso Organosolv pueden atribuirse a varios factores. En primer lugar, las ligninas industriales generalmente se obtienen como subproductos de la industria papelera o de la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica. Estas ligninas suelen someterse a procesos de extracción y purificación para su posterior uso comercial. Como resultado, las ligninas industriales tienden a tener una mayor homogeneidad en comparación con las ligninas obtenidas en laboratorio. Por otro lado, el proceso Organosolv se basa en la extracción de lignina utilizando una mezcla de solventes orgánicos y agua a alta temperatura y presión. Este proceso es más suave y selectivo en comparación con los procesos industriales, lo que permite preservar mejor la estructura original de la lignina. Como resultado, las ligninas

obtenidas mediante el proceso Organosolv suelen contener pequeños fragmentos de celulosa, que pueden afectar su morfología.

En todos los casos se observan partículas con un diámetro menor a 100  $\mu\text{m}$ . Los tamaños de partículas y dispersión parecen ser similares entre IND, VIX y POL. Las partículas de IND parecen tener un mayor nivel de rugosidad y porosidad, mientras que las partículas de VIX y POL poseen una forma esférica más definida.

En el caso de SUZ, se puede observar una gran dispersión entre sus partículas, lo cual se debe a la presencia de una amplia gama de tamaños, donde predominan las partículas más pequeñas y hay algunas pocas de mayor tamaño. Por otra parte, a diferencia de las otras partículas, las del SUZ no tienen forma esférica, sino que presentan formas irregulares

### **3.2. ELECCIÓN DEL TIPO DE LIGNINA SEGÚN LA APLICACIÓN**

En función de la disponibilidad, existen varias opciones para utilizar ligninas en mezclas con termoplásticos, abarcando una amplia gama de aplicaciones, que incluyen compuestos de moldeo y películas flexibles. En particular, las ligninas Kraft (SUZ, IND) y el lignosulfonato de sodio (VIX) son adecuadas para este propósito. Además, es deseable que las ligninas tengan un peso molecular elevado, lo cual puede influir positivamente en las propiedades de las mezclas. Sin embargo, es importante considerar que estas ligninas presentan una alta polaridad y contienen un contenido alto de grupos hidroxilo (OH) en su estructura. Estas características pueden generar dificultades en la compatibilidad con ciertos tipos de termoplásticos, como poliolefinas no polares. Por lo tanto, es posible que sea necesario realizar modificaciones químicas en las ligninas para mejorar su compatibilidad con estos materiales. Estas modificaciones ayudarían a reducir la polaridad y facilitar la mezcla con poliolefinas no polares.

Por otro lado, la lignina POL se destaca por su alto contenido de grupos guayacilo y su solubilidad en agua, así como por su bajo peso molecular. Estas propiedades la convierten

en una opción especialmente indicada para su uso en resinas de fenol-formaldehído, que no se abordará en esta tesis.

Es relevante destacar que, si bien todas las ligninas mencionadas anteriormente son relativamente más fácilmente accesibles, se debe tener en cuenta que las ligninas Organosolv, a pesar de su alta pureza, no son recomendables debido a su baja disponibilidad. Estas ligninas se obtienen mediante procesos de extracción en laboratorio y resulta complicado obtener grandes cantidades de ellas. Por lo tanto, su uso se encuentra limitado en aplicaciones a gran escala. La disponibilidad de materias primas en cantidades suficientes es un factor clave para garantizar una producción eficiente y sostenible

#### **4. CONCLUSIONES**

La caracterización integral realizada en este capítulo permitió comparar ligninas industriales (Kraft, lignosulfonatos) y ligninas Organosolv obtenidas en laboratorio, evaluando parámetros como humedad, cenizas, azúcares, pureza, grupos funcionales, peso molecular, estabilidad térmica, transición vítrea y morfología.

Se observó que las ligninas industriales presentan en general mayor homogeneidad y disponibilidad, aunque acompañadas de un contenido más alto de impurezas minerales (cenizas) y una polaridad que limita su compatibilidad directa con matrices poliméricas no polares. Por su parte, las ligninas Organosolv se destacan por una alta pureza y bajos niveles de contaminantes, aunque su obtención a escala de laboratorio restringe su uso en aplicaciones industriales de gran volumen.

El análisis de grupos funcionales confirmó la presencia de hidroxilos fenólicos y alifáticos en proporciones variables según el origen, lo que condiciona la reactividad y la capacidad de interacción con polímeros. En particular, se identificó que un mayor contenido de hidroxilos fenólicos tiende a incrementar la polaridad, dificultando la compatibilidad con poliolefinas.

Los resultados de estabilidad térmica mostraron que las ligninas industriales (en especial Kraft) poseen un desempeño más favorable para su uso en procesos de transformación a temperaturas elevadas, mientras que las Organosolv presentaron una menor resistencia térmica y mayor pérdida de masa, lo que puede condicionar su empleo en determinados procesos. Asimismo, las Tg se ubicaron en el rango esperado, presentando variaciones atribuibles a diferencias estructurales, al peso molecular y al contenido de humedad de las ligninas. En particular, la humedad residual actúa como un agente plastificante, disminuyendo la Tg al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas.

Finalmente, la evaluación conjunta de propiedades químicas, térmicas y morfológicas pone en evidencia que la selección del tipo de lignina para aplicaciones en nuevos materiales no debe basarse en un solo criterio, sino en un balance entre pureza, disponibilidad, compatibilidad con la matriz polimérica y estabilidad térmica. Estos resultados constituyen una base fundamental para decidir qué tipo de lignina resulta más adecuada en función de la aplicación específica y para definir estrategias de modificación posteriores que optimicen su desempeño.

# Capítulo 3

Diseño circular de mezclas  
PELBD- Lignina para  
aplicaciones de moldeo por  
inyección

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. LIGNINA Y CIRCULARIDAD**

Como se mencionó en capítulos anteriores, la lignina industrial, un subproducto común de la industria de pulpa y papel, se emplea frecuentemente como una fuente de energía rentable. No obstante, su potencial trasciende el ámbito energético, ya que puede ser transformada eficientemente en productos de alto valor agregado, como productos químicos derivados y materiales innovadores.

Con el creciente interés en materias primas sostenibles, se espera que el mercado global de lignina, valuado en 808,82 mil millones de dólares en 2022, alcance aproximadamente los 1474 mil millones de dólares para 2030. Esto representa un aumento anual promedio del 5,9 % entre 2023 y 2030 (Zion Research, 2022).

La idea de "circularidad" de la lignina se refiere a su capacidad para contribuir al ciclo sostenible de recursos. Los productos derivados de la lignina pueden ser utilizados de manera eficiente y continua. Por ejemplo, en entornos de compostaje, la descomposición de la lignina conduce a la formación de compuestos que promueven la creación de humus, lo que contribuye al ciclo natural de nutrientes en el suelo (Chiappero, 2021).

El uso de la lignina es un paso crucial en la economía circular. En este sentido, la lignina presenta características atractivas que la convierten en una excelente candidata para mezclar con polímeros comunes derivados del petróleo, con el objetivo de mejorar la huella de carbono del material, reducir su precio y evitar los problemas al final de su vida útil asociados con los plásticos convencionales (Tardy, 2023).

El enfoque de la circularidad difiere significativamente entre la lignina y los plásticos. Mientras que en los plásticos se busca principalmente mejorar su huella ambiental, en el caso de la lignina se centra en la transición de ser una fuente de energía a convertirse en un recurso aprovechable (Chiappero, 2021).

La lignina, como componente esencial de la biomasa, ha emergido como un recurso estratégico clave para satisfacer la creciente demanda de materias primas sostenibles. Su capacidad para ser transformada en una amplia gama de productos de alto valor, como productos químicos especializados y materiales biobasados, la posiciona como una materia prima versátil y valiosa en el marco de una economía más circular y sostenible (Wang, 2020).

Los principales grupos químicos presentes en las lignina técnicas son grupos no polares (unidades aromáticas, cadenas alifáticas residuales), grupos polares (enlaces éter, cetonas, grupos metoxi e hidroxilos alifáticos) y grupos ionizables (hidroxilos fenólicos y grupos carboxílicos). El contenido de azufre en la lignina de Kraft se encuentra en forma de grupos tiol alifáticos polares, mientras que el contenido de azufre en el lignosulfonato está en forma de grupos sulfonato ionizables (Ruwoldt, 2020) Los grupos sulfonato contribuyen a la alta solubilidad del lignosulfonato de sodio en agua, lo cual es diferente de la lignina Kraft que requiere soluciones acuosas alcalinas para su solubilidad ( $\text{pH} > 10$ ).

En términos generales, las ligninas Kraft se obtienen mediante la precipitación ácida del licor negro y su posterior secado. Por otro lado, los lignosulfonatos se aíslan mediante extracción con solventes orgánicos, se recuperan mediante la adición de una base y se secan.

Los lignosulfonatos son polímeros que, cuando se disuelven en agua, muestran un comportamiento polielectrolítico-ionomérico mixto. La presencia de iones divalentes como el  $\text{Ca}^{2+}$  actúa como puentes electrostáticos entre las moléculas, facilitando la formación de agregados. Se ha observado que los lignosulfonatos tienen un mayor contenido de cenizas, un mayor peso molecular ( $M_w$ ) y un índice de polidispersidad más amplio en comparación con las ligninas de Kraft (Lugovitskaya, 2020).

Estos detalles químicos y estructurales son fundamentales para comprender las propiedades y comportamientos específicos de cada tipo de lignina. La lignina Kraft, con su

alta densidad y contenido de grupos fenólicos, contrasta con el lignosulfonato, el cual exhibe una mayor solubilidad y un comportamiento polielectrolítico en solución acuosa. La variabilidad en estas propiedades tiene un impacto directo en la aplicabilidad y eficacia de las ligninas en diversas aplicaciones industriales, especialmente cuando se busca su integración en mezclas poliméricas para mejorar propiedades específicas de los materiales compuestos. Es importante destacar que el conocimiento detallado de estas diferencias permite un diseño más preciso de los materiales y procesos, maximizando así su rendimiento y funcionalidad en aplicaciones prácticas.

## **1.2. INTERACCIONES LIGNINA-POLIOLEFINA**

Las débiles interacciones entre la lignina, que es polar, y los termoplásticos, en especial, las poliolefinas, que son no polares, presentan un desafío significativo en términos de miscibilidad (Romhányi, 2018). Esta dificultad conduce a la formación de mezclas heterogéneas, donde se observa una dispersión amplia de agregados de lignina. Estas interacciones pueden afectar la homogeneidad y estabilidad de los materiales compuestos, lo que a su vez influye en sus propiedades finales. Por lo tanto, comprender y controlar estas interacciones es crucial para optimizar la compatibilidad y mejorar el rendimiento de las mezclas de lignina y poliolefinas en diversas aplicaciones industriales (Kropat, 2021).

Se han llevado a cabo numerosos estudios sobre el uso de lignina en mezclas con poliolefinas. Se han empleado diversos enfoques para modificar las interacciones entre estos materiales, entre los cuales se incluyen la modificación química de la lignina, el uso de agentes de acoplamiento y, más recientemente, su combinación con refuerzos, cargas o fibras en materiales híbridos. En estudios recientes, se ha evaluado el efecto de la incorporación de lignina en matrices poliméricas como PP, Polietileno de baja densidad (PEBD), PELBD y Polietileno de alta densidad (PEAD), observándose variaciones en las propiedades mecánicas, en comparación con el polímero puro. En general, la adición de lignina, en concentraciones que van desde 7,5% hasta 70%, tiende a reducir la resistencia a la tracción y la elongación a la rotura, mientras que el módulo de Young aumenta en la

mayoría de los casos (Toriz, 2002; Bozsódi, 2016; Dias, 2019; Pregi, 2022). Sin embargo, la presencia de agentes de acoplamiento como PP injertado con anhídrido maleico (MAPP) o PE injertado con anhídrido maleico (MAPE) mejora la resistencia a la tracción en algunos compuestos (Bozsódi, 2016; Pregi, 2022).

Los métodos de procesamiento más comunes de las mezclas poliolefinas-ligninas incluyen extrusión de doble tornillo, moldeo por inyección y compresión, con temperaturas que oscilan entre 150 °C y 260 °C, dependiendo del polímero base (Alexy, 2000; Jeong, 2012; Diop, 2015; Dehne, 2016; Sameni, 2018). Alexy y colab. (2000) demostraron que la incorporación de lignina en matrices de PE y PP puede realizarse por extrusión, observándose mejoras en la rigidez, aunque con una disminución en la tenacidad del material. Jeong (2012) estudió mezclas de PELBD con lignina mediante extrusión de doble tornillo, concluyendo que la lignina actúa como un relleno que incrementa la rigidez, pero reduce la ductilidad. De forma similar, Diop y colab. (2015) evaluaron el procesamiento de lignina con PEAD y PP por extrusión e inyección, observando un refuerzo mecánico limitado y la necesidad de agentes compatibilizantes para mejorar la dispersión. Por su parte, Dehne y colab. (2016) analizaron la incorporación de lignina en poliolefinas a escala industrial, destacando que la lignina puede procesarse sin degradación significativa en condiciones controladas, aunque con efectos adversos en la elongación a la rotura. Finalmente, Sameni y colab. (2018) investigaron la modificación de ligninas técnicas para mejorar su compatibilidad con matrices poliméricas, mostrando que las estrategias de funcionalización química permiten obtener materiales con propiedades mecánicas y térmicas más equilibradas. En conjunto, los resultados publicados sugieren que la lignina puede ser un refuerzo viable para mejorar la rigidez de los materiales compuestos, aunque su impacto negativo en la ductilidad y resistencia debe ser cuidadosamente considerado en aplicaciones específicas.

La mayoría de estos trabajos se han enfocado en investigar las interacciones entre diferentes poliolefinas y distintos tipos de lignina, con el objetivo de comprender la

influencia que ejerce la naturaleza de la lignina sobre las propiedades de las mezclas, y de desarrollar estrategias que permitan mitigar sus efectos adversos en el desempeño final de los materiales (Toriz, 2002). Sin embargo, algunos estudios reportan que dichas diferencias no siempre resultan significativas; por ejemplo, Dehne y colab. (2016) no encontraron variaciones relevantes en el rendimiento mecánico de las mezclas al comparar diferentes tipos de lignina

No obstante, las variaciones en las características de las poliolefinas, como el índice de fluidez, los tipos y modificaciones de la lignina, los sistemas de mezclado y fundido, los métodos de procesamiento térmico y las condiciones de procesamiento, dificultan la obtención de conclusiones generales sobre el impacto del tipo de lignina en el rendimiento del procesamiento de la matriz y en las propiedades finales del material. En cuanto a las propiedades térmicas de la lignina, la Tg y la temperatura de descomposición térmica son relevantes por su rol en el procesamiento de la lignina. Varios factores, como impurezas, polimerización y despolimerización, así como interacciones entre las unidades estructurales (mediadas por enlaces de hidrógeno) y la estructura misma de la lignina, incluyendo su peso molecular y su Índice de polidispersión, afectan el comportamiento durante el procesamiento (Szabo, 2017).

Por ejemplo, cuando la lignina se calienta por encima de su Tg, las unidades estructurales de tipo guayacilo (G) tienden a favorecer la formación de reticulaciones a través de los sitios reactivos ubicados en los carbonos C5. Asimismo, un bajo índice de polidispersión refleja una distribución más homogénea del peso molecular, lo que se traduce en un comportamiento térmico más uniforme de la muestra durante esta transición (Crestini, 2011)

La adsorción de agua y la presencia de grupos hidroxilo (fenólicos y alifáticos) tienen un impacto significativo en la Tg de la lignina. Por un lado, la adsorción de agua y los grupos hidroxilo alifáticos forman enlaces de hidrógeno intermoleculares, lo que restringe la

movilidad molecular y eleva la Tg. Por otro lado, los grupos hidroxilo fenólicos tienden a formar enlaces de hidrógeno intramoleculares con los grupos metoxilo, lo que evita la agregación de las moléculas de lignina y reduce la Tg (Szabo, 2017).

La presencia de carbohidratos puede aumentar la cantidad de grupos hidroxilo y favorecer la adsorción de agua en la lignina (Dias, 2019).

Las ligninas técnicas tienden a formar agregados tanto en soluciones orgánicas como acuosas, así como durante el proceso de secado (Romhanyi, 2018). Este proceso de autoasociación, o formación de agregados a partir de macromoléculas individuales, es reversible, con un equilibrio dinámico entre la agregación y la desagregación que está influenciado por factores como el pH, la temperatura y la concentración. Durante este proceso, las interacciones no covalentes juegan un papel crucial, incluyendo fuerzas de van der Waals ( $<1$  a  $4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), enlaces de hidrógeno (entre  $4$  y  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), interacciones  $\pi$ - $\pi$  (entre  $4$  y  $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), y entrelazamiento de cadenas (Pregi, 2022). Además, los lignosulfonatos presentan interacciones electrostáticas.

Las interacciones fuertes y el típico bajo peso molecular de la lignina técnica resultan en un material rígido y quebradizo, que presenta desafíos para el desarrollo de mezclas de alto rendimiento. Por lo tanto, el control preciso de la estructura de la mezcla es crucial para preparar mezclas de poliolefinas/lignina con propiedades aceptables. Esto implica no solo controlar las interacciones entre las moléculas de lignina, sino también las interacciones entre la lignina y el polímero. La comprensión y la manipulación efectiva de estas interacciones son clave para optimizar las propiedades de las mezclas y abrir nuevas oportunidades en el diseño de materiales poliméricos avanzados.

No se han encontrado trabajos exhaustivos que comparen el impacto del uso de lignina técnicas con diferentes niveles de fuerza interna en las propiedades finales de las mezclas de poliolefinas. Sin embargo, comprender la estructura y arquitectura molecular de los

agregados de lignina en las mezclas basadas en poliolefinas y establecer correlaciones con las propiedades finales de dichas mezclas, así como con la composición molecular y la fuente de lignina utilizada, se revela como un paso crucial para el desarrollo de productos basados en lignina diseñados para cumplir con los principios de circularidad.

En este contexto, un conocimiento más profundo de las interacciones competitivas entre lignina-lignina y lignina-polímero puede ser fundamental para seleccionar la lignina adecuada que favorezca una mejor adherencia interfacial. Además, existen escasos trabajos en la literatura sobre la comparación de diferentes fuentes de lignina en cuanto a sus propiedades de biodegradación, lo que subraya la necesidad de una mayor investigación para desarrollar mezclas que maximicen este atributo.

### **1.3. BIODEGRADACIÓN DE LAS LIGNINAS**

La biodegradación de lignina es un proceso biológico clave para la sostenibilidad ambiental, ya que permite la transformación de este polímero complejo en compuestos más simples, esenciales para el reciclaje de carbono y nutrientes (Olsson, 2011).

Este proceso se lleva a cabo principalmente por hongos lignocelulósicos y, en menor medida, por bacterias, cuyos mecanismos y capacidades varían según el tipo de organismo y las condiciones ambientales. Los Basidiomicetos, particularmente los hongos de pudrición blanca y parda, son los más eficientes en la degradación de lignina debido a su capacidad para producir enzimas oxidativas altamente especializadas, como lacasas, peroxidasas de manganeso y lignina peroxidasas. Estas enzimas generan radicales libres que fragmentan la estructura compleja de la lignina, facilitando su descomposición. Por otro lado, los hongos de pudrición blanda, aunque menos eficientes en la degradación, desempeñan un papel importante en ambientes donde interactúan con comunidades microbianas mixtas, optimizando la degradación de lignina en esos contextos (Diop, 2015).

Las bacterias también contribuyen a este proceso, aunque su papel es menos estudiado y su eficiencia suele ser menor en comparación con los hongos. Estas suelen actuar en sinergia con los hongos, especialmente en ambientes donde la diversidad microbiana es alta, como en el compostaje. En estos entornos, las bacterias pueden complementar la actividad de los hongos mediante la producción de enzimas que degradan compuestos específicos derivados de la lignina, favoreciendo una degradación más completa (Toumela,2000).

El proceso de biodegradación está influenciado por factores como la disponibilidad de oxígeno, el pH, la temperatura y la presencia de co-sustratos. Estos parámetros pueden acelerar o inhibir la actividad enzimática y determinar la eficiencia del proceso. Por ejemplo, los hongos de pudrición blanca requieren condiciones aeróbicas para su óptimo desempeño, mientras que algunos hongos anaeróbicos pueden operar en ambientes con baja disponibilidad de oxígeno (Grgas,2023). Además, las características de la lignina, como su origen y composición química, también afectan la biodegradación. Ligninas provenientes de diferentes fuentes vegetales o procesos industriales pueden presentar variaciones en su estructura molecular, lo que influye en la capacidad de los microorganismos para degradarlas. (Atiwesh, 2022).

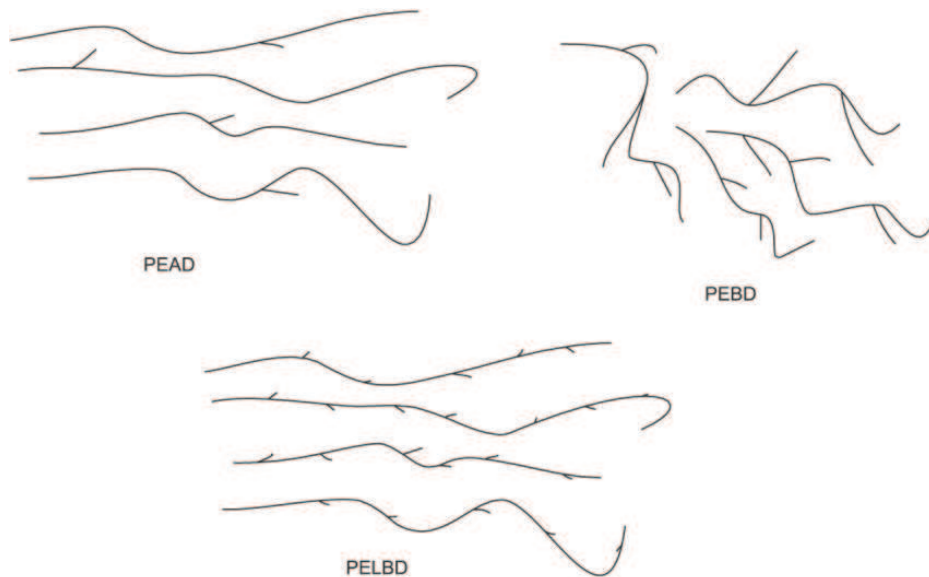
En términos prácticos, la biodegradación de la lignina tiene implicaciones significativas en la biorremediación y la gestión de residuos lignocelulósicos. El estudio de la influencia de las distintas fuentes de lignina y las combinaciones de microorganismos en el proceso de biodegradación es fundamental para optimizar su utilización en aplicaciones sostenibles. Es necesario dirigir esfuerzos hacia el análisis de las propiedades de biodegradación de lignina provenientes de diversas fuentes.

#### **1.4. POLIETILENO**

El polietileno (PE), perteneciente al grupo de las poliolefinas, es ampliamente reconocido como el termoplástico comercial más utilizado, gracias a su combinación excepcional de bajo costo, alta resistencia química y propiedades mecánicas favorables (Sauter, 2017). Este polímero sintético se obtiene mediante la polimerización del etileno, un proceso que resulta en la formación de una cadena molecular conformada por unidades repetitivas de  $-(CH_2-CH_2)-_n$ . Esta estructura química básica, compuesta por dos átomos de carbono y cuatro átomos de hidrógeno unidos por enlaces covalentes, permite su repetición indefinida dando lugar a una cadena molecular de polietileno (Norton, 1984).

El PE exhibe una estructura parcialmente cristalina, lo que le confiere un característico aspecto blanquecino y translúcido. Los enlaces C-C y C-H que componen esta estructura poseen una fuerza de 347 y 414 kJ/mol, respectivamente (Norton, 1984). La cantidad de veces que se repite esta unidad básica en la cadena polimérica, es decir su masa molar, depende de varios factores, como el tipo de catalizador utilizado en la reacción química, la temperatura y la presión empleadas durante el proceso de polimerización (Hassani, 2019).

Existen distintos tipos de PE, clasificados principalmente de acuerdo a su densidad (Malpass, 2010). Entre los más comunes se encuentran el PEAD, PEBD y PELBD, cada uno con diferentes estructuras que le confieren propiedades particulares que los hacen adecuados para una amplia gama de aplicaciones industriales y comerciales. (Figura 3.1)



**Figura 3.1.** Tipos de polietileno

La mayor densidad del PEAD en comparación con otros tipos de PE se puede atribuir a su mayor grado de cristalinidad. Esta cristalinidad se relaciona con las estructuras simétricas y lineales que permiten un empaquetamiento más ordenado de las cadenas moleculares en el sólido, favoreciendo las interacciones entre ellas. La cristalinidad desempeña un papel crucial en diversas propiedades del material. Un mayor grado de cristalinidad confiere mayor rigidez, dureza, resistencia a la tracción, resistencia química, opacidad y barrera a gases y vapores. Es por esto que el PEAD es ampliamente utilizado en la fabricación de una amplia gama de productos básicos, desde bolsas y botellas hasta juguetes y tapas. Además, encuentra aplicaciones en sectores de alta exigencia, como la producción de tuberías y accesorios para el transporte de agua o gas a presión (Singh, 2022).

Por otro lado, PEBD y el PELBD presentan una menor densidad y grado de cristalinidad. Esto se traduce en propiedades tales como brillo, resistencia al impacto y elongación superiores en comparación con el PEAD. Es por ello que estos tipos de PE se utilizan principalmente en la producción de películas flexibles o films.

Una diferencia notable entre el PEBD y el PELBD radica en la presencia de largas cadenas ramificadas en el primero. Estas ramificaciones confieren al PEBD una mayor transparencia, brillo y una procesabilidad relativamente mejorada. Por otro lado, el PELBD se caracteriza por su mayor resistencia a la tracción y al impacto, así como por sus excelentes propiedades de sellado térmico, todo ello a un costo menor (Perez, 2013).

#### **1.4.1. Polietileno Lineal de Baja Densidad (PELBD)**

El PELBD se destaca como el tipo más reciente entre todos los tipos de PE mencionados. Se caracteriza por un rango de densidad que oscila entre 0,915 y 0,925 g/cm<sup>3</sup>. En términos de pesos moleculares, el PELBD se produce típicamente en el rango de 50000 a 200000 g/mol, aunque ocasionalmente puede superar este rango. Este polímero se distingue por su estructura sustancialmente lineal, con una notable presencia de ramificaciones cortas, que generalmente se logran mediante la copolimerización de etileno con  $\alpha$ -olefinas de cadena corta, como el 1-buteno, el 1-hexeno y el 1-octeno (Krishnan, 2022).

Aproximadamente el 80% de la producción mundial anual de PELBD se destina a la fabricación de películas flexibles, gracias a la capacidad de este material para alcanzar espesores reducidos durante el proceso de fabricación (Li, 2022). Estos usos comprenden una amplia gama de aplicaciones, que incluyen envases tanto para alimentos como para productos no alimentarios. En el ámbito alimentario, se emplea en envases para galletas, cereales, productos de panadería, alimentos líquidos y semisólidos, carne y queso, así como en envases para verduras hervidas en bolsa. Además, encuentra aplicaciones en envases para productos no alimentarios, como bolsas para la venta al por menor, bolsas de basura de alta resistencia, revestimientos industriales, pañales desechables, envases médicos, bolsas de periódicos/correo, envoltorios y envases textiles. Además, el PELBD se utiliza ampliamente en el embalaje industrial, como el film stretch, una película de plástico que se utiliza para envolver y proteger artículos durante el transporte y almacenamiento (Wooster, 2017).

El PELBD no solo destaca por su amplio uso en la fabricación de películas flexibles, sino que también encuentra aplicaciones significativas en la producción de compuestos elaborados mediante procesos de extrusión e inyección. Gracias a su estructura lineal con ramificaciones cortas y su balance único de propiedades mecánicas, térmicas y químicas, el PELBD se convierte en un material ideal para la formulación de compuestos que requieren alta resistencia al impacto, flexibilidad y durabilidad. Estos compuestos se emplean ampliamente en la fabricación de piezas técnicas, componentes industriales, artículos de uso doméstico y productos para el sector automotriz, como paneles interiores, cubiertas protectoras y accesorios moldeados. Además, su capacidad para mezclarse con otros polímeros, aditivos y cargas permite mejorar propiedades específicas, como la resistencia química, la estabilidad dimensional y la procesabilidad, lo que amplía su campo de aplicación. Esto lo convierte en una opción preferida en sectores donde la combinación de rendimiento y costo es fundamental, como en la producción de envases rígidos, tuberías, cables y recipientes industriales, entre otros (Felgel-Farnholz, 2023; Chen, 2021).

### **1.5. PROCESAMIENTO DE TERMOPLÁSTICOS**

El procesamiento de termoplásticos es una de las áreas más relevantes en la industria de los polímeros, dado su impacto en la producción de una amplia variedad de productos de uso cotidiano e industrial. Los termoplásticos, que se caracterizan por su capacidad de fundirse al ser calentados y solidificarse al enfriarse sin sufrir cambios químicos significativos, pueden ser procesados mediante diversas técnicas que aprovechan esta propiedad. Entre los métodos más comunes se encuentran la extrusión y la inyección, procesos que permiten moldear los materiales en formas específicas con alta precisión y eficiencia (Czepiel, 2023).

Existen otros procesos menos utilizados para el procesamiento de termoplásticos, que se emplean en aplicaciones específicas. Entre ellos se encuentra el moldeo por soplado (Belcher, 2011), ideal para fabricar envases huecos como botellas y bidones, y el termoformado (Throne, 2024), utilizado para moldear láminas en productos como bandejas

y carcasas. También destacan el rotomoldeo (Budisa, 2024) empleado en la producción de piezas huecas de gran tamaño, como depósitos y juguetes, y el calandrado (Mitsoulis 2022), que permite obtener láminas y películas delgadas mediante rodillos calientes. Otros procesos incluyen el moldeo por compresión (Tatara, 2024), útil para ciertas piezas reforzadas, el espumado (Wu, 2021), aplicado en la fabricación de materiales expandidos para embalaje y aislamiento, y la impresión 3D (Alonso, 2023), que utiliza termoplásticos para la creación de prototipos y piezas personalizadas. Aunque menos frecuentes que la extrusión y la inyección, estos métodos complementan estas tecnologías principales, ofreciendo soluciones específicas para necesidades particulares de la industria.

### **1.5.1. Extrusión**

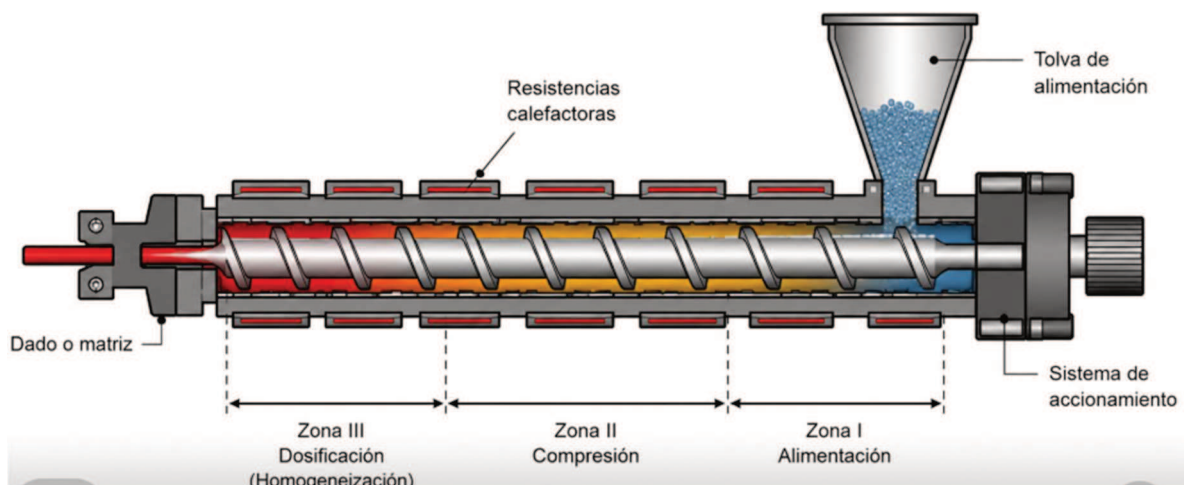
La extrusión de termoplásticos es un proceso de fabricación en el que los polímeros se calientan hasta su punto de fusión y luego se moldean en formas continuas, como tubos, láminas, perfiles o cables, al ser forzados a través de una matriz o molde. Este proceso se lleva a cabo en una máquina denominada extrusor (Hyvärinen, 2020).

El proceso comienza con la alimentación del material en la tolva de carga, desde donde se transporta a la primera sección del cilindro, conocida como zona de dosificación. Aunque el diseño del husillo varía según el material a procesar, dos parámetros son esenciales en todos los casos: la relación de compresión y la relación longitud/diámetro (L/D). La relación de compresión mide la proporción entre el volumen de la zona de alimentación y el de la zona de compresión del extrusor. Este parámetro influye directamente en la eficiencia de la fusión del material. Una relación de compresión alta mejora la fusión, pero también puede aumentar la fricción y la temperatura, lo que podría comprometer la calidad del material. Por su parte, la relación L/D, que expresa la longitud del barril del extrusor en relación con su diámetro, está vinculada a la capacidad de mezcla y procesamiento. Una relación L/D mayor proporciona más tiempo para la mezcla y homogeneización, mejorando la calidad del producto final. Sin embargo, esto también incrementa los costos del equipo y la complejidad del proceso. Ambos parámetros son fundamentales para optimizar el

rendimiento del extrusor, logrando un proceso eficiente y productos de alta calidad. (Whelam, 2012).

Tras la zona de dosificación, el material ingresa a la zona de compresión, donde se lleva a cabo su homogeneización y plastificación. En esta fase, el material se somete a un incremento de presión y temperatura, facilitado tanto por el diseño del cilindro como por los elementos calefactores integrados. A medida que avanza en esta etapa, el espacio de cizallamiento se reduce gradualmente, lo que favorece una mayor compresión y calentamiento del material.

La etapa final del extrusor presenta el plato rompedor, que desempeña una doble función como filtro y elemento de ruptura para las líneas de flujo fundido. El paquete de mallas ubicado en el plato rompedor crea un gradiente de presión a lo largo del cilindro, lo que contribuye a la filtración del material fundido y facilita su paso hacia el cabezal de extrusión. En la Figura 3.2 se muestra un ejemplo de extrusor:

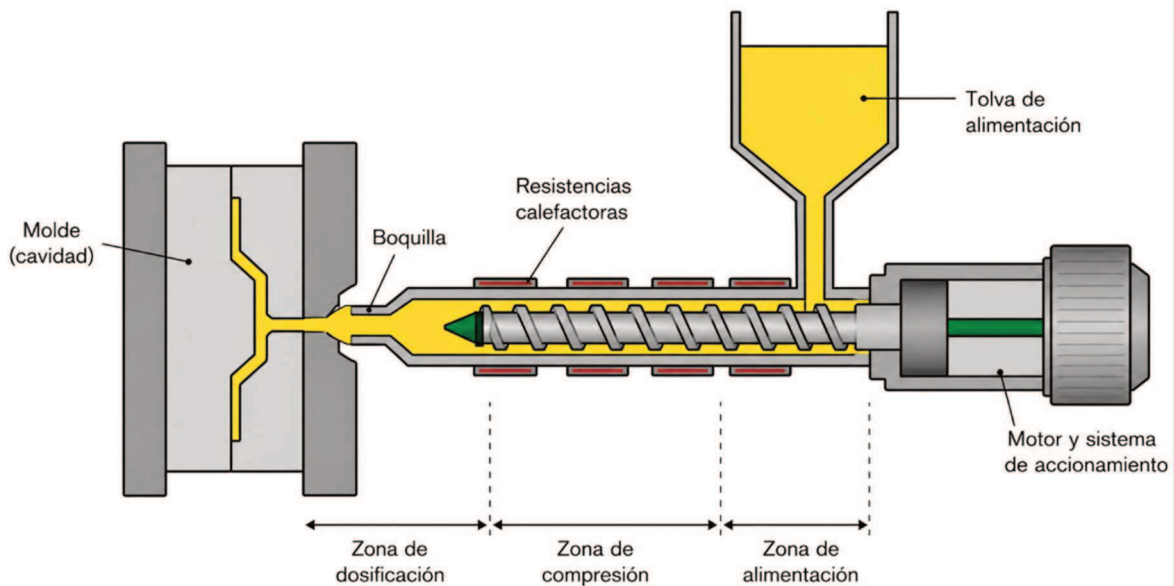


**Figura 3.2.** Representación esquemática de un extrusor de tornillo simple

### **1.5.2. Inyección**

El moldeo por inyección es un proceso ampliamente utilizado en la industria manufacturera para la producción de piezas plásticas con alta precisión y eficiencia (Ortiz Espinosa, 2014). En este método, el material plástico, en forma de pellets o gránulos, se calienta hasta que se funde y luego se inyecta a alta presión en un molde diseñado específicamente para la forma deseada de la pieza. Una vez que el material se enfría y solidifica dentro del molde, se extrae la pieza moldeada, que puede ser una amplia variedad de productos, desde componentes de automóviles hasta envases de alimentos.

El proceso de moldeo por inyección requiere un equipo específico para llevarse a cabo de manera efectiva. Entre los principales componentes se encuentran la máquina de inyección, que es el elemento central donde se realiza la fusión del material plástico y su inyección en el molde mediante un tornillo de extrusión; el molde, que define la forma y características finales de la pieza moldeada y está fabricado con acero resistente para soportar altas presiones y temperaturas, pudiendo diseñarse para producir una o varias piezas simultáneamente; el sistema de alimentación de material, compuesto por un embudo o tolva que suministra los pellets de plástico a la máquina, donde son calentados y comprimidos antes de ser inyectados en el molde (Figura 3.3); el sistema de refrigeración, que enfría rápidamente el molde después de la inyección para solidificar el material, facilitando la extracción de la pieza y reduciendo los tiempos de ciclo; y los controladores y sistemas de automatización, que monitorean parámetros clave como temperatura, presión y tiempo de inyección, e incluyen robots que retiran las piezas moldeadas y las transportan a la siguiente etapa del proceso (Frizelle, 2011).



**Figura 3.3.** Esquema del proceso de moldeo por inyección, indicando las principales partes del equipo y las zonas del husillo.

El moldeo por inyección es un proceso fundamental en la industria manufacturera, permitiendo la producción eficiente de una amplia gama de piezas plásticas con alta precisión y calidad. Aunque tradicionalmente el PELBD se ha asociado principalmente con la fabricación de films debido a sus excelentes propiedades de estiramiento y resistencia al rasgado, también puede ser empleado con éxito en el proceso de moldeo por inyección (Goodship, 2015).

## 1.6. OBJETIVOS DEL CAPÍTULO

En este capítulo se presenta una cuidadosa selección de tres ligninas con características diferenciadas: un lignosulfonato de sodio (VIX) y dos ligninas Kraft, una proveniente de madera dura (SUZ) y otra de madera blanda (IND). Estas ligninas fueron previamente caracterizadas en el Capítulo 2, lo cual proporciona la base para su elección y aplicación en este estudio. Cabe destacar que se utilizarán en su forma original, sin realizar modificaciones químicas, con el fin de evaluar directamente su comportamiento en mezclas con poliolefinas.

Su incorporación al PELBD tiene como objetivo principal profundizar en la comprensión de las complejas interacciones entre la lignina y el proceso de dispersión en matrices poliolefínicas. La decisión de trabajar con estas variedades responde a criterios derivados de su caracterización: presentan un peso molecular relativamente elevado, condición favorable para aportar rigidez a los materiales compuestos, aunque también exhiben una marcada polaridad y un alto contenido de grupos hidroxilo (OH), lo que plantea desafíos de compatibilización frente a polímeros no polares. De este modo, la selección busca equilibrar el potencial de refuerzo mecánico asociado a la lignina con la necesidad de abordar limitaciones inherentes a su naturaleza química. Para tal fin, se analizan las interacciones interfaciales entre los agregados de lignina y el PELBD mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), complementadas con la evaluación de propiedades mecánicas, ensayos de estabilidad térmica, análisis por FTIR y pruebas de biodegradación.

Este enfoque integral permite obtener información detallada acerca de la dinámica de las interacciones lignina-poliolefina, así como del comportamiento de estos materiales bajo condiciones de degradación ambiental, aportando conocimientos fundamentales que no solo fortalecen la comprensión de este tipo de sistemas, sino que también sientan las bases para el diseño y la fabricación de materiales poliméricos reforzados con lignina, con propiedades optimizadas y mayor sostenibilidad

## **2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

### **2.1. MATERIALES UTILIZADOS**

Las ligninas utilizadas para su incorporación en termoplásticos fueron

- SUZ = lignina tipo Kraft alcalina proveniente de Eucalipto (Suzano, Brasil)
- IND = lignina tipo Kraft proveniente de pino (Indulin-AT, EEUU)
- VIX = Lignosulfonato de sodio proveniente de Eucalipto (Vixilex, Brasil).

El polímero utilizado fue Polietileno lineal de baja densidad (PELBD) de Braskem (Brasil) en forma de pellets con Índice de fluidez = 29 g/10 min a 190 °C, densidad = 0,931 g/cm<sup>3</sup> y Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) = 122 °C (según especificaciones del fabricante).

## **2.2. PRETRATAMIENTO DE LA LIGNINA**

Todas las ligninas utilizadas en este estudio fueron sometidas a un pretratamiento para garantizar su adecuada preparación antes de ser incorporadas en las mezclas con PELBD. Inicialmente, se llevó a cabo un proceso de secado en estufa con circulación de aire a una temperatura controlada de 60 °C durante un período de 24 horas. Este paso es fundamental para eliminar la humedad residual presente en las ligninas, ya que la humedad podría afectar negativamente tanto la calidad de la mezcla como el rendimiento durante el procesamiento térmico, al generar burbujas o defectos en el material final.

Posteriormente, las ligninas secas se sometieron a una reducción del tamaño de partícula utilizando un molino de bolas, un equipo que permite lograr una molienda uniforme mediante la acción combinada de impacto y fricción. Este proceso no solo reduce el tamaño de las partículas, sino que también mejora su dispersión en la matriz polimérica al aumentar su superficie específica, lo que favorece una mejor interacción interfacial con el PELBD. Una vez molidas, las partículas de lignina fueron clasificadas granulométricamente mediante tamices de diferentes aperturas (expresadas en número de malla, *mesh*), con el objetivo de seleccionar aquellas comprendidas en un rango de tamaño entre 38 y 75 μm. En particular, se emplearon tamices correspondientes a mallas ASTM N° 400 (38 μm) y N° 200 (75 μm), reteniéndose la fracción intermedia. Este rango de tamaño fue seleccionado con el fin de asegurar una adecuada dispersión de la lignina en la matriz polimérica durante el procesamiento por extrusión, minimizando la formación de aglomerados y favoreciendo la homogeneidad del material obtenido.

## **2.3. PREPARACION de MEZCLAS PELBD/LIGNINA:**

El procesamiento de las mezclas de PELBD y lignina se llevó a cabo en dos etapas.

En la primera etapa, se realizó una extrusión en fusión utilizando un extrusor de doble husillo HAAKE Rheomex P332 (16 mm, relación L/D = 25) perteneciente al Centro de Química y Medio Ambiente (CQMA) del Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) en San Pablo, Brasil (Figura 3.4). Se procesaron mezclas de PELBD en pellets y lignina en polvo en proporciones de 2.5, 5 y 10%, aplicando un perfil de temperatura de 170/170/175/180/185/185 °C y una rotación de tornillo de 60 RPM. Los extruidos obtenidos se enfriaron en agua para garantizar una mejor estabilidad dimensional y luego se granularon en forma de pellets.



**Figura 3.4.** Extrusor de doble husillo HAAKE Rheomex P332

En la segunda etapa, estos pellets se moldearon mediante inyección, utilizando un perfil de temperatura de 170/175/180/185 °C y ajustando la temperatura del molde a 100 °C para obtener muestras con forma de “probeta”, adecuadas para ensayos mecánicos, termogravimétricos, de degradación y otras caracterizaciones.

Los perfiles de temperatura utilizados durante la extrusión (170/170/175/180/185/185 °C) y el moldeo por inyección (170/175/180/185 °C) del PELBD y lignina fueron seleccionados estratégicamente considerando no solo la temperatura de fusión ( $T_m$ ) del PELBD, que es de aproximadamente 122 °C, sino también factores clave para garantizar un procesamiento eficiente y un producto de alta calidad. Aunque el PELBD comienza a fundirse cerca de su  $T_m$ , a esa temperatura inicial el material no alcanza una viscosidad suficientemente baja para garantizar una buena fluidez; por ello, se emplearon temperaturas más altas para asegurar que tanto las regiones cristalinas como las amorfas del PELBD estuvieran completamente fundidas, mejorando el flujo y la homogeneidad. Por otro lado, la  $T_g$  del PELBD, que es muy baja (alrededor de -120 °C), indica que el material es gomoso y flexible a temperatura ambiente, lo que no representa un parámetro crítico durante el procesamiento, ya que el material ya está en estado gomoso antes de alcanzar su  $T_m$  (Goodship, 2015).

Además, la lignina, un material amorfo con una  $T_g$  relativamente alta, requiere temperaturas elevadas para ablandarse y mezclarse de manera homogénea con el PELBD, minimizando la formación de agregados. Estas temperaturas también contribuyen a una mejor estabilización dimensional durante el enfriamiento, reduciendo defectos como contracciones o deformaciones, mientras se mantienen dentro de un rango seguro para evitar la degradación térmica de ambos componentes. Así, se optimiza la compatibilidad entre la matriz polimérica y la lignina, mejorando las propiedades finales de las piezas moldeadas y asegurando un procesamiento eficiente y controlado.

La Tabla 3.1 muestra un resumen de los materiales obtenidos, a los cuales luego se los caracterizará de diversas formas:

**Tabla 3.1.** Materiales obtenidos

<b>Nombre</b>	<b>Composición</b>
PELBD	100% PELBD
SUZ-2.5	97,5% PELBD – 2,5% SUZ
SUZ-5	95% PELBD - 5% SUZ
SUZ-10	90% PELBD - 10% SUZ
IND-2.5	97,5% PELBD – 2,5% IND
IND-5	95% PELBD - 5% IND
IND-10	90% PELBD - 10% IND
VIX-2.5	97,5% PELBD – 2,5% VIX
VIX-5	95% PELBD - 5% VIX
VIX-10	90% PELBD - 10% VIX

#### **2.4. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS PELBD/LIGNINA**

Los pellets obtenidos a la salida del extrusor fueron recolectados y posteriormente procesados para su caracterización. Una fracción de estos pellets fue analizada directamente con el fin de evaluar las propiedades del material extruido (estado intermedio). Adicionalmente, otra fracción fue sometida a moldeo por inyección para la obtención de probetas, a partir de las cuales se realizaron los ensayos de caracterización estructural, térmica y morfológica sobre el material final. En este último caso, se prepararon muestras de dimensiones aproximadas de 40 × 20 mm a partir de las piezas inyectadas.

Se llevaron a cabo análisis de grupos funcionales y estabilidad térmica de las mezclas mediante FTIR y TGA (según descripción realizada en Capítulo 2). Asimismo, se realizaron pruebas morfológicas, mecánicas y de degradación. Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM) para examinar fracturas criogénicas de mezclas de PELBD/lignina bajo nitrógeno líquido, utilizando un microscopio JEOL-JSM-6701 F con un

voltaje de aceleración de 1-30 KV, mediante el software Noran System Six de EDS Thermo-Scientific Mod. en muestras recubiertas de carbono.

La resistencia a la tracción, el módulo de Young y la elongación en el punto de rotura de las mezclas se midieron en una Máquina de Ensayos Universales SHIMADZU y todas las muestras se realizaron según ASTM D 638 a temperatura ambiente y velocidades de carga de 50 mm/min.

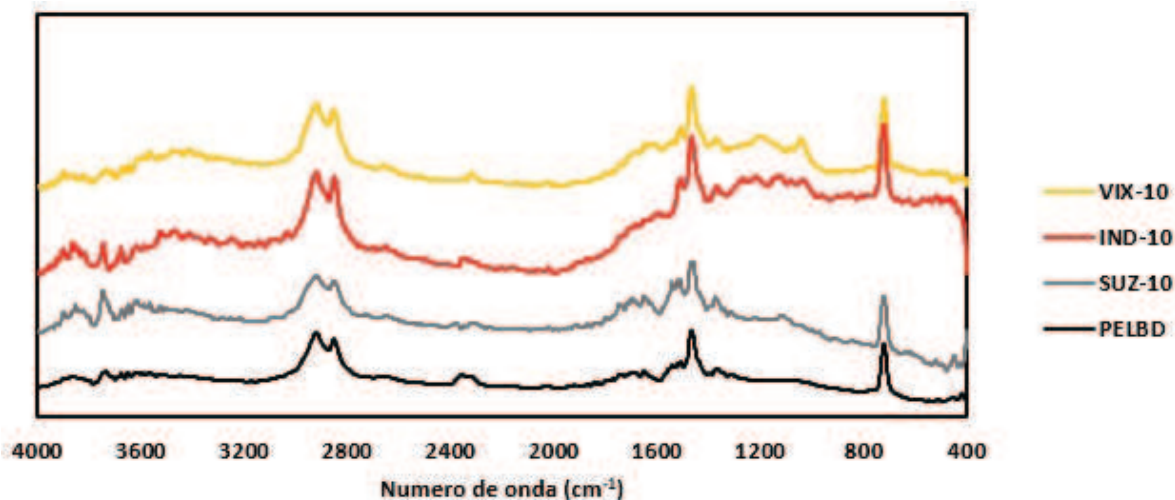
Se llevaron a cabo pruebas de biodegradación para PELBD puro y mezclas de PELBD con un 10% de lignina. La prueba de enterramiento en suelo se realizó en una maceta con tierra de cultivo manteniendo una alta humedad relativa mediante riego diario a temperatura ambiente. Cada muestra fue enterrada en el suelo y desenterrada después de periodos de 30, 60 y 90 días, lavado con agua y secado. Se midió la pérdida de peso durante todo el ensayo.

Además, se realizó una prueba de degradación fúngica in vitro para investigar la degradación del material por *Aspergillus niger*, un hongo de pudrición blanda común en suelos. El medio fúngico se preparó disolviendo  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (2000 mg/lignina),  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  (7000 mg/lignina),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (1000 mg/lignina), glucosa (3000 mg/lignina),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (100 mg/lignina),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (1 mg/lignina),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,1 mg/lignina),  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (10 mg/lignina),  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (2 mg/lignina) en agua. Luego, el medio de agar esterilizado se vertió en una placa de Petri estéril, las muestras esterilizadas se colocaron sobre el agar y se inocularon esporas de *Aspergillus niger*. Las muestras se incubaron durante 180 días a 30°C, con una muestra intermedia tomada a los 90 días. Al retirarlas, las muestras se esterilizaron, se lavaron con agua y se secaron antes de medir la pérdida de peso.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Se utilizó la espectroscopia para estudiar los cambios estructurales entre el PELBD y las mezclas de PELBD y 10 % de lignina SUZ, IND y VIX. Los espectros se muestran en las Figura 3.5:



**Figura 3.5.** Espectros obtenidos para PELBD puro y mezclas.

El espectro FTIR del PELBD presenta varias bandas características que permiten identificar sus principales grupos funcionales y analizar la estructura molecular del polímero. En la región de 3000 - 2840  $\text{cm}^{-1}$ , se observa una banda atribuida al estiramiento C-H, típica de los enlaces presentes en las cadenas alifáticas del polímero. Estas bandas son indicativas de la presencia de grupos metileno ( $-\text{CH}_2-$ ) y metilo ( $-\text{CH}_3$ ), cuya intensidad y posición pueden variar ligeramente dependiendo del grado de ramificación o cristalinidad del material.

En la región de 1465 - 1450  $\text{cm}^{-1}$ , se identifican bandas de flexión C-H relativamente intensas, asociadas a las vibraciones de deformación dentro del plano de los grupos metileno. Estas bandas son útiles para evaluar la conformación molecular del polímero, ya que pueden relacionarse con la densidad de empaquetamiento de las cadenas.

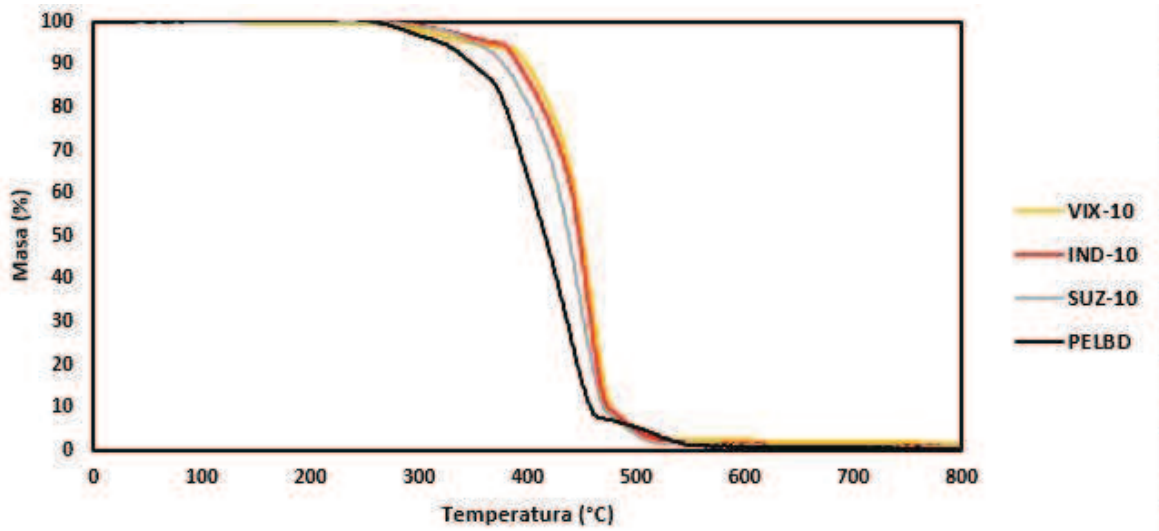
Por otro lado, en la región de  $740 - 719 \text{ cm}^{-1}$ , se encuentran bandas correspondientes a las flexiones C-H fuera del plano, características de las cadenas lineales de hidrocarburos, Estas bandas suelen ser más prominentes en polímeros con un alto grado de orden estructural.

En cuanto a los espectros de las mezclas de PELBD con diferentes ligninas se observa un comportamiento similar al del polímero base, con la aparición de bandas adicionales que corresponden a las absorciones características de las ligninas utilizadas, descritas previamente en el Capítulo 2. Por ejemplo, en las mezclas que contienen lignina derivada de madera dura (SUZ), destaca una banda de mayor intensidad en la región de  $1325 - 1330 \text{ cm}^{-1}$ , atribuida a las vibraciones de los anillos siringilo. Esta banda es un indicador distintivo de ligninas provenientes de maderas duras, ya que los anillos siringilo son exclusivos de este tipo de ligninas y están relacionados con la estructura química de estas fuentes vegetales.

Además, la región de  $1700 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , donde suelen aparecer bandas de absorción asociadas a los grupos carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) indica la presencia de compuestos fenólicos. En particular, las ligninas presentan absorciones características en esta región debido a los grupos carbonilo conjugados con los anillos aromáticos. La intensidad de estas bandas puede variar según el origen, lo que permite diferenciar entre ligninas de maderas duras y blandas o incluso evaluar el grado de pureza de las mismas.

### **3.2. Estabilidad Térmica**

La Tabla 3.2 resume los resultados de TGA y DTG, incluyendo las temperaturas de degradación en las cuales se pierde el 5% y el 50% de la masa inicial ( $T5\%$  y  $T50\%$ ), la tasa máxima de pérdida de peso (TMR) y el porcentaje de residuos producido a  $800^\circ\text{C}$  para PELBD puro y las mezclas basadas en lignina.



**Figura 3.6.** TGA de los materiales obtenidos

De acuerdo a la Figura 3.6, el PELBD puro se degrada completamente en un solo paso debido a la ruptura de átomos de carbono (C-C) con un residuo del 0,1%, según lo informado por Shebani (2009) Las mezclas con un 10% de lignina muestran un residuo de carbón significativo, aproximadamente 10 veces mayor que el PELBD puro. La temperatura a la cual se pierde la mitad de la masa inicial de la muestra aumenta en el siguiente orden: PELBD < PELBD/SUZ < PELBD/IND < PELBD/VIX. Es importante destacar que las mezclas de IND y VIX revelaron diferencias de no más de 3 °C. Curiosamente, la tendencia del comportamiento térmico de VIX en estado puro no es la misma en las mezclas con PELBD. A pesar de la menor estabilidad térmica de VIX en comparación con SUZ e IND, la mezcla PELBD/VIX muestra la mejor estabilidad térmica.

### 3.3. Análisis Morfológico (SEM)

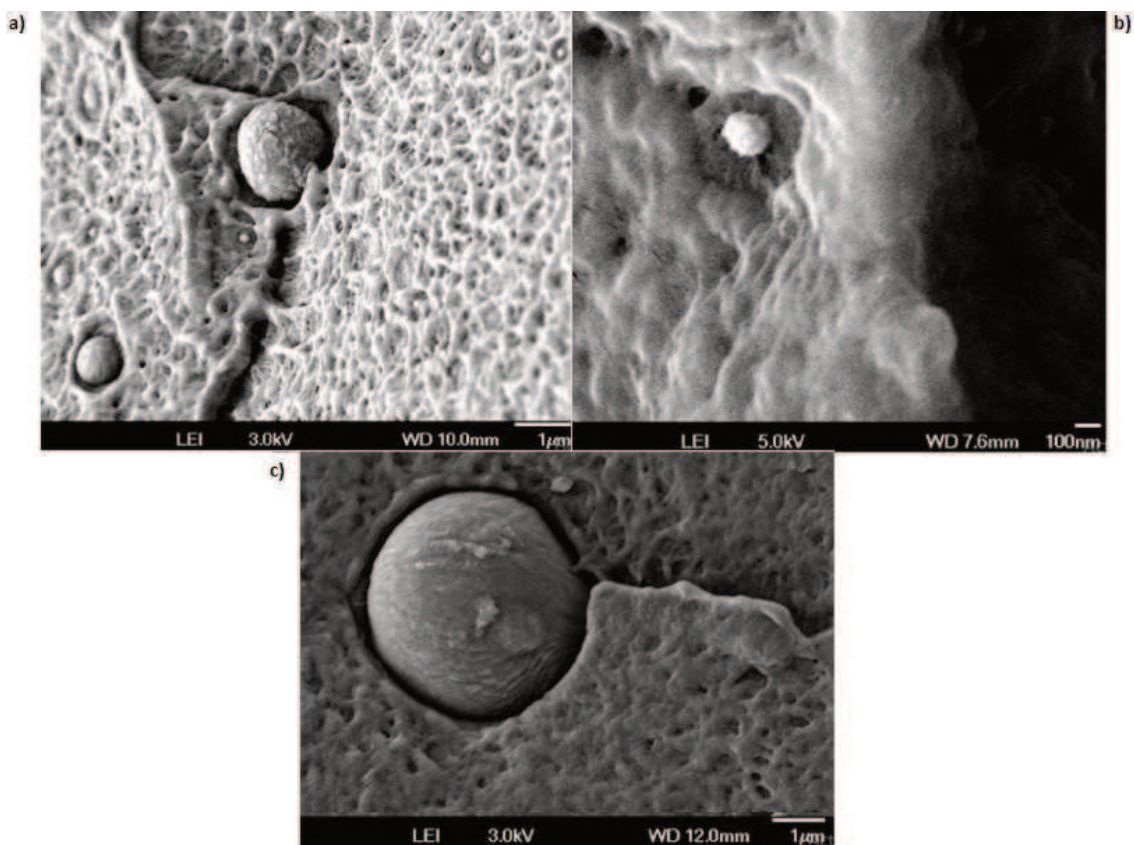
En la Figura 3.7 se muestran los resultados obtenidos de los análisis mediante SEM. Como era de esperar, la morfología superficial de todas las mezclas de PELBD-lignina es heterogénea con esferas de lignina dispersas en la matriz polimérica en todas las composiciones. Las partículas originales de lignina de aproximadamente 38-75  $\mu\text{m}$  de tamaño se rompen durante la mezcla en estado fundido y el procesamiento térmico, formando partículas más pequeñas dispersas en la matriz. El tamaño promedio de las

esferas de lignina es de alrededor de 4  $\mu\text{m}$ , 1,5  $\mu\text{m}$  y 200 nm para IND, SUZ y VIX, respectivamente. Cuanto más pequeñas sean las partículas, más fuertes serán las interacciones y la miscibilidad entre PELBD y lignina. Según la Figura 3.7, las interacciones entre PELBD y VIX son más fuertes (partículas esféricas de lignina más pequeñas y una interfase más gruesa) que entre las ligninas Kraft y PELBD. El tamaño final de las partículas depende de los efectos termodinámicos y cinéticos (Dehne, 2017). Para las mismas condiciones de mezcla (esfuerzo cortante y tiempo) y procesamiento térmico (presión y tiempo), el tamaño de las partículas depende estrictamente de las características superficiales de los materiales involucrados. Estas características incluyen la energía superficial, la tensión interfacial y la compatibilidad química, que influyen en la estabilidad y dispersión de las partículas en el sistema. El bajo peso molecular promedio (bajas fuerzas de entrelazamiento) y la baja polidispersidad (alta homogeneidad) hacen que SUZ esté mejor dispersa que IND en la matriz polimérica. A pesar del alto peso molecular promedio y la Tg de VIX, las partículas se rompen en fragmentos más pequeños debido a las fuerzas de repulsión de Coulomb entre cargas similares redistribuidas por fricción durante la mezcla en estado fundido y el procesamiento térmico.

**Tabla 3.2.** Propiedades térmicas de las mezclas obtenidas

Nombre	Composición	T5% (°C)	T50% (°C)	Residuos (%)	TMR (°C)
PELBD	100% PELBD	285	415	0,10	440
SUZ-2.5	97,5% PELBD – 2,5% SUZ	315	418	0,38	441
SUZ-5	95% PELBD - 5% SUZ	328	434	0,13	443
SUZ-10	90% PELBD - 10% SUZ	334	437	0,84	446
IND-2.5	97,5% PELBD – 2,5% IND	300	452	0,76	467

IND-5	95% PELBD - 5% IND	345	445	0,77	457
IND-10	90% PELBD - 10% IND	344	446	0,89	453
VIX-2.5	97,5% PELBD - 2,5% VIX	340	454	0,68	456
VIX-5	95% PELBD - 5% VIX	341	447	0,61	457
VIX-10	90% PELBD - 10% VIX	339	450	0,98	455



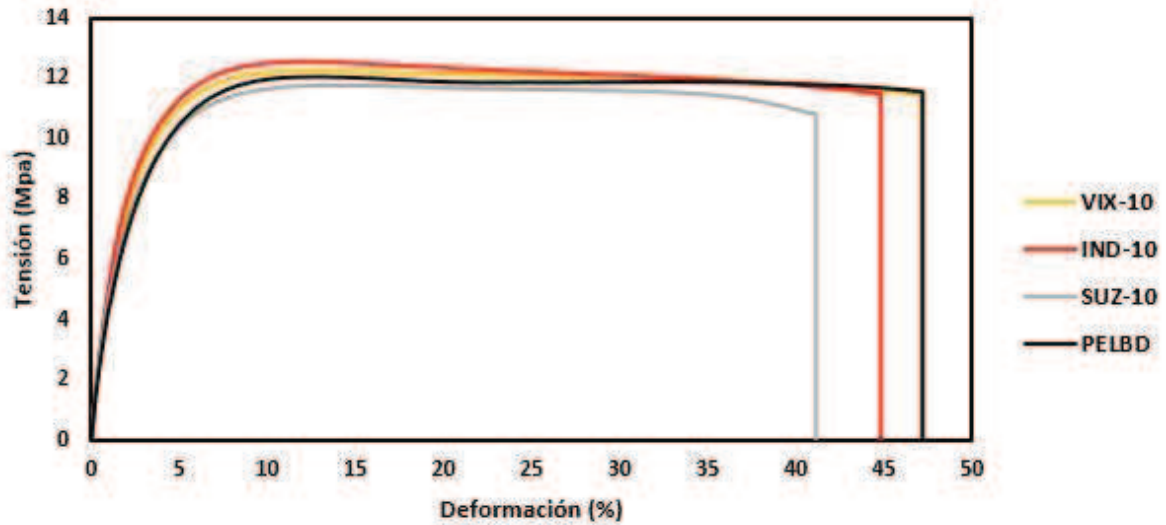
**Figura 3.7.** Imágenes SEM de a) SUZ-10, b) VIX-10 y c) IND-10.

### 3.4. Ensayos Mecánicos

En la Figura 3.8 se presentan las curvas de esfuerzo-deformación a tracción para las mezclas de PELBD con un 10% de lignina. Las propiedades mecánicas de las mezclas de PELBD-lignina para todas las composiciones se encuentran en la Tabla 3.3:

**Tabla 3.3.** Propiedades mecánicas de las mezclas obtenidas

Nombre	Composición	Resistencia a la rotura (Mpa)	Elongación a la rotura (%)	Modulo de Young (MPa)
PELBD	100% PELBD	11,55 ± 0,9	47,18 ± 0,7	683,32 ± 20,1
SUZ-2.5	97,5% PELBD – 2,5% SUZ	10,83 ± 0,9	44,31 ± 1,1	690,21 ± 15,6
SUZ-5	95% PELBD - 5% SUZ	10,94 ± 1,5	44,73 ± 0,9	692,44 ± 18,3
SUZ-10	90% PELBD - 10% SUZ	10,82 ± 1,2	41,14 ± 1,4	698,48 ± 20,6
IND-2.5	97,5% PELBD – 2,5% IND	11,58 ± 1,5	44,48 ± 0,8	700,12 ± 21,4
IND-5	95% PELBD - 5% IND	11,52 ± 1,7	43,71 ± 1,9	696,32 ± 13,3
IND-10	90% PELBD - 10% IND	11,40 ± 1,0	44,82 ± 1,5	710,33 ± 23,2
VIX-2.5	97,5% PELBD – 2,5% VIX	11,27 ± 1,2	44,31 ± 1,1	739,21 ± 10,9
VIX-5	95% PELBD - 5% VIX	11,40 ± 0,8	46,15 ± 1,7	764,13 ± 19,2
VIX-10	90% PELBD - 10% VIX	11,44 ± 1,3	47,14 ± 1,8	744,22 ± 20,2



**Figura 3.8.** Ensayos mecánicos para las mezclas de PELBD con un 10% de lignina

Con el fin de obtener comparaciones entre los materiales, las variables de respuesta (resistencia a la tracción en el punto de quiebre, elongación en el punto de quiebre, módulo de Young) se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA), y los resultados se compararon mediante la prueba de Fisher a un nivel de significancia de 0,05. Se utilizó el software estadístico INFOSTAT (versión 2017) para el tratamiento estadístico. Los resultados se presentan en la Tabla 3.4:

**Tabla 3.4.** Comparación entre las propiedades de los materiales

<b>Resistencia a la tracción</b>	$PELBD = IND-2.5 = IND-5 = IND-10 = VIX-5 = VIX-10 = VIX-2.5 > SUZ-2.5 = SUZ-5 = SUZ-10$
<b>Elongación a la rotura</b>	$PELBD = SUZ-2.5 = SUZ-5 = IND-2.5 = IND-5 = IND-10 = VIX-2.5 = VIX-5 = VIX-10 > SUZ-10$
<b>Modulo de Young</b>	$VIX-2.5 = VIX-5 = VIX-10 > SUZ-10 = IND-2.5 = IND-5 = IND-10 > PELBD = SUZ-2.5 = SUZ-5$

La resistencia a la tracción en el punto de rotura permite evaluar la capacidad del material para soportar esfuerzos mecánicos antes de la falla, siendo un parámetro relevante para estimar el desempeño del producto moldeado final. En las mezclas de PELBD con lignina VIX e IND hasta un 10%, la resistencia a la tracción y la elongación no presentaron diferencias estadísticamente significativas respecto del PELBD puro, lo que indica que la incorporación de estas ligninas no deterioró de manera relevante la integridad mecánica de la matriz. Este comportamiento puede asociarse a una dispersión suficientemente adecuada de las partículas de lignina y a una interacción interfacial que, aunque limitada por la naturaleza polar de la lignina y apolar del PELBD, no generó defectos críticos capaces de actuar como concentradores de tensión.

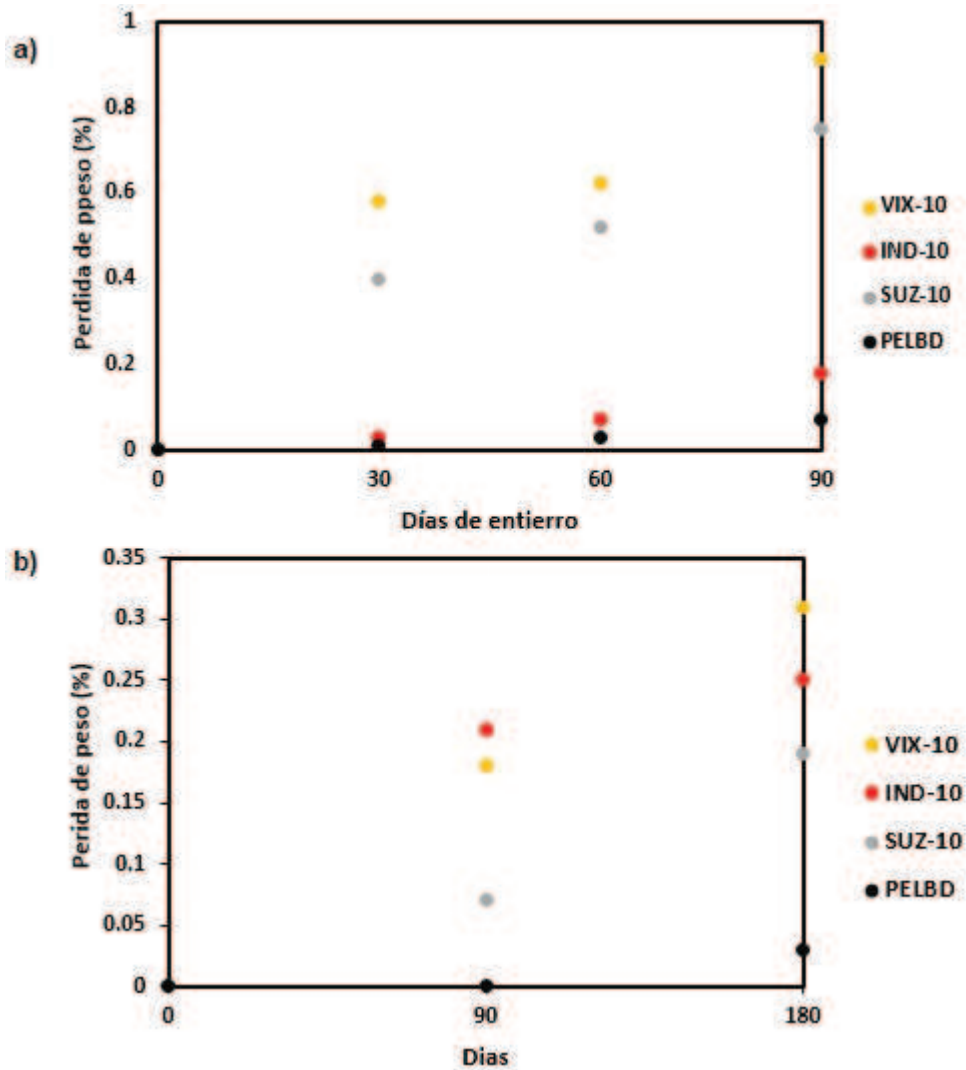
Por otra parte, el módulo de Young aumentó en el orden PELBD < IND < VIX, evidenciando un incremento de la rigidez del material con la incorporación de lignina. Este efecto puede atribuirse al carácter más rígido de las partículas lignínicas respecto de la matriz poliolefínica, que restringen parcialmente la movilidad de las cadenas del PELBD. En particular, el mayor módulo observado para las mezclas con VIX podría relacionarse con una dispersión más fina de esta lignina, lo que permitiría una distribución más homogénea de tensiones dentro de la matriz.

En el caso de la lignina SUZ, se observó una disminución de la resistencia a la tracción, posiblemente asociada a su menor peso molecular promedio y a una menor capacidad para actuar como fase rígida efectiva dentro del compuesto. A bajos contenidos, hasta aproximadamente 5%, la incorporación de SUZ produjo un aumento de la elongación y una disminución del módulo de Young, lo que sugiere un efecto plastificante asociado a una mayor movilidad de las cadenas poliméricas. Sin embargo, a contenidos iguales o superiores al 10%, este comportamiento se revierte, observándose una reducción de la ductilidad y un aumento de la rigidez. Esto podría explicarse por la mayor tendencia a la aglomeración de la lignina y por la formación de dominios dispersos que actúan como defectos estructurales, reduciendo la capacidad de deformación del material. En consecuencia, el efecto de la

lignina SUZ depende fuertemente de su concentración, pudiendo comportarse como agente plastificante a bajos contenidos y como fase rígida o concentradora de tensiones a mayores proporciones.

### **3.5. Biodegradabilidad**

La biodegradabilidad de los materiales se evaluó mediante ensayos de enterramiento en suelo en condiciones aeróbicas, siguiendo lineamientos generales de normas internacionales tales como ASTM D5988, que describe la determinación de la biodegradación de materiales plásticos en suelo a partir de su mineralización. Este método, ampliamente utilizado, permite simular condiciones ambientales reales, incluyendo la acción de microorganismos presentes en el suelo. La Figura 3.9 (a) muestra la pérdida de peso de las diferentes formulaciones, cada una compuesta por un 10% de lignina en matriz de PELBD, así como del polímero puro, luego de 90 días de exposición. No obstante, es importante señalar que la pérdida de masa observada no puede atribuirse exclusivamente a procesos de biodegradación, ya que también pueden contribuir fenómenos como la solubilización parcial de componentes de la lignina, la lixiviación de compuestos de bajo peso molecular o la fragmentación física del material. En este sentido, si bien los resultados sugieren una mayor susceptibilidad a la degradación en las mezclas que contienen lignina, la confirmación de biodegradación efectiva requeriría análisis complementarios, tales como la medición de CO<sub>2</sub> liberado (mineralización) o cambios en la estructura química del material. Por lo tanto, los ensayos realizados permiten establecer tendencias comparativas en la degradabilidad de los sistemas estudiados, más que una cuantificación absoluta de su biodegradación



**Figura 3.9.** Biodegradabilidad a) Entierro en suelo b) in vitro *Aspergillus niger*

Para la prueba in vitro con *Aspergillus niger* los porcentajes de pérdida de peso después de 180 días fueron del 0,03%, 0,19%, 0,25% y 0,31% para LDPE, SUZ-10, IND-10 y VIX-10, respectivamente (Figura 3.9 - b). Como era de esperar, la lignina mejoró la biodegradación de las mezclas y las tasas de biodegradación en el suelo son mayores que en la prueba in vitro, como resultado de un efecto sinérgico de los microorganismos. A pesar del alto peso molecular promedio de VIX, la tasa de biodegradación es mayor que para las ligninas Kraft. Este comportamiento puede deberse al mayor carácter hidrofílico de los lignosulfonatos y al mayor contenido de azufre disponible para los microorganismos. Para las ligninas Kraft, los resultados de degradación en el suelo difieren de los experimentos in vitro. La tasa de

biodegradación fue mayor para IND que para SUZ en el experimento in vitro con hongos, demostrando que las unidades de azufre son más difíciles de degradar que las unidades de guayacilo (Lu, 2022). En cambio, se observó un comportamiento opuesto en la prueba de enterramiento en suelo, probablemente como resultado de una mejor disolución de SUZ (alta solubilidad en agua) que favorece su disponibilidad para otros microorganismos.

#### **4. CONCLUSIONES**

Las mezclas de PELBD con un 10% de lignina se obtuvieron mediante un proceso de extrusión seguido de moldeo por inyección. Entre las formulaciones evaluadas, aquellas que incorporaron lignina tipo VIX presentaron una mayor estabilidad térmica, así como una resistencia a la tracción comparable tanto al PELBD puro como a las mezclas formuladas con ligninas Kraft. Este comportamiento se atribuye a una dispersión más fina y homogénea de las partículas de lignina en la matriz polimérica, lo que favorece una mejor distribución de tensiones y reduce la presencia de defectos estructurales. Si bien la lignina presenta un carácter polar, su adecuada fragmentación y distribución durante el procesamiento permiten minimizar los efectos de incompatibilidad con la matriz apolar. En este sentido, la mejora observada no se asocia a interacciones electrostáticas directas con la matriz, sino principalmente a factores morfológicos, como el tamaño de partícula y la estabilidad de la dispersión alcanzada.

Esta dispersión se traduce en partículas descompuestas en esferas diminutas, con un diámetro inferior a los 200 nanómetros, lo que promueve una interacción interfacial más efectiva. Sin embargo, es importante señalar que altos contenidos de grupos alifáticos e impurezas pueden limitar la movilidad de las partículas, como se observa en el caso de SUZ, cuya Tg es más baja que la de IND. Aunque SUZ presenta una mejor compatibilidad con el PELBD, con un tamaño de partícula de 1-1,5  $\mu\text{m}$  en comparación con los aproximadamente 4  $\mu\text{m}$  de IND, su resistencia a la tracción se ve afectada negativamente por el bajo peso molecular de la lignina.

Los grupos funcionales y las impurezas presentes en las ligninas Kraft ejercen un impacto significativo en las propiedades térmicas de las mezclas de PELBD, mientras que el peso molecular influye principalmente en la dispersión y en las propiedades mecánicas. Por otro lado, las fuerzas de Coulomb presentes en los lignosulfonatos contribuyen a una dispersión e interacción interfacial mejoradas, aunque los grupos sulfonato también promueven la adsorción de agua y la biodegradación.

Además de evaluar las propiedades finales de los materiales, es crucial adoptar un enfoque holístico al diseñar productos basados en lignina, considerando aspectos como la sostenibilidad de los recursos y la energía, la durabilidad, la circularidad, los aspectos económicos y la biodegradabilidad. Antes de que las mezclas de poliolefina/lignina puedan implementarse eficazmente en aplicaciones del mundo real, se necesita más investigación para comprender mejor las relaciones entre la estructura y las propiedades, así como para optimizar los procesos de fabricación.

# Capítulo 4

Películas de PELBD  
conteniendo lignina para  
aplicaciones de acolchado  
agrícola

## **1. INTRODUCCIÓN**

### **1.1. PELÍCULAS PARA ACOLCHADO AGRÍCOLA**

Las películas para acolchado, conocidas como “mulch films”, son láminas delgadas fabricadas con materiales plásticos que se colocan sobre la superficie del suelo en prácticas agrícolas. Su principal objetivo es optimizar las condiciones de crecimiento de los cultivos, brindando una serie de beneficios tanto para el desarrollo de las plantas como para la gestión de los recursos agrícolas (Jones, 2021).

El acolchado con película implica cubrir el suelo alrededor de las plantas con una película plástica, generalmente hecha de PE u otros materiales. Este método crea una barrera física entre el suelo y la atmósfera, lo que modifica el microclima del suelo (Somanathan, 2022).

El uso de películas plásticas para acolchado ofrece múltiples beneficios en la agricultura, entre los que destacan el control efectivo de malezas por bloqueo de la luz solar, reduciendo así la competencia por nutrientes y agua y disminuyendo la necesidad de herbicidas. Además, estas películas crean un microclima favorable que eleva la temperatura del suelo, mejorando las condiciones de crecimiento y promoviendo un desarrollo más rápido y saludable de los cultivos, lo que se traduce en un mayor rendimiento. También ayudan a conservar la humedad al actuar como una barrera impermeable, reduciendo la evaporación y la frecuencia de riego. Al mismo tiempo, protegen los cultivos al prevenir la erosión del suelo, minimizar el riesgo de enfermedades transmitidas por el contacto con el suelo y evitar daños por salpicaduras de agua. Finalmente, al acelerar el crecimiento y la maduración de las plantas, permiten cosechas más tempranas y prolongan la temporada de cultivo. El uso de acolchado con película plástica ha demostrado ser una práctica crucial en la agricultura, particularmente por su capacidad para mejorar los rendimientos de los cultivos de cereales y la eficiencia en el uso del agua (Sun, 2020).

Sin embargo, a pesar de los beneficios asociados con la tecnología de cobertura con película plástica, su implementación ha dado lugar a una serie de desafíos medioambientales

significativos asociados a su amplio uso (Kasirajan y Ngouajio, 2012). Para mitigar los impactos ambientales negativos derivados de los residuos plásticos persistentes de PE, se han desarrollado películas plásticas biodegradables como una alternativa prometedora, ofreciendo una solución más sostenible y respetuosa con el medio ambiente.

En la actualidad, la mayoría de las películas de mulch se fabrican a partir de plásticos derivados del petróleo, especialmente PE. Dentro de las variantes de PE, el polietileno de PEBD y el PELBD son los más comúnmente utilizados en la producción de películas de mulch debido a sus excepcionales características. Estos materiales son altamente apreciados por su resistencia al desgarro e impacto, así como por su flexibilidad y versatilidad.

El PELBD se destaca por su notable transparencia y brillo, atributos que lo hacen especialmente adecuado para aplicaciones donde la claridad visual es importante. Además, su estructura molecular con ramificaciones de cadena larga y una distribución de peso molecular más estrecha contribuyen a su mejor procesabilidad, lo que facilita su transformación en películas de alta calidad (Kurniati, 2020).

Por otro lado, el PELBD sobresale por su excelente resistencia a la tracción y al impacto, lo que lo convierte en una opción ideal para aplicaciones que requieren una mayor resistencia mecánica. Además, el PELBD presenta mejores propiedades de sellado térmico en comparación con el PEBD lo que lo hace preferido en aplicaciones donde se requiere un sellado hermético, como en el envasado de alimentos (Mueller, 1998).

Ambos tipos de PE ofrecen excelentes propiedades de barrera contra la humedad y los gases, lo que los hace adecuados para proteger los cultivos de la humedad excesiva y proporcionar un entorno de crecimiento óptimo. Además, su bajo costo los convierte en una opción económica y accesible para una amplia gama de aplicaciones agrícolas. Sin embargo, debido a las preocupaciones ambientales asociadas con la persistencia de residuos plásticos en el suelo, se están explorando y desarrollando alternativas más

biodegradables que puedan ofrecer beneficios similares mientras minimizan el impacto negativo en el medio ambiente (Maraveas, 2020). Estas alternativas buscan mantener la eficiencia y el rendimiento de los acolchados plásticos tradicionales, pero con una menor huella ecológica.

## **1.2. OBTENCIÓN DE FILMS**

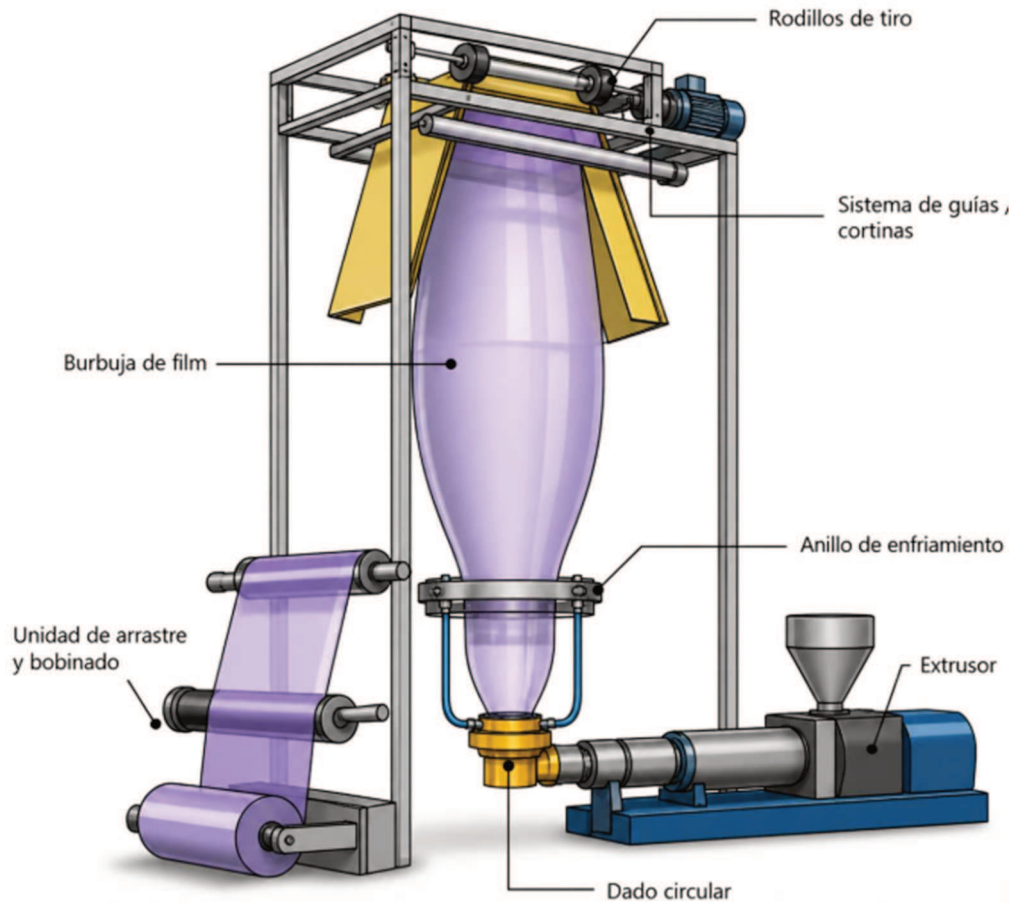
Para la obtención de películas flexibles o films de termoplásticos, es fundamental llevar a cabo un proceso previo de extrusión para producir pellets del material deseado. Estos pellets sirven como materia prima en la posterior fabricación de películas flexibles. En el Capítulo 3 de esta tesis se describió detalladamente el correspondiente proceso de extrusión. Este proceso puede llevarse a cabo mediante dos técnicas principales: extrusión por soplado y extrusión plana.

### **1.2.1. Extrusión de Film Soplado**

La extrusión de film soplado, también conocida como extrusión de film tubular, constituye un proceso continuo de fabricación que implica el paso forzado de material fundido a través de una boquilla anular (Vlachopoulos, 2012). Este proceso se inicia con el extrusor, que suministra material fundido hacia la boca de aire a presión, donde comienza a enfriarse. Durante este proceso de enfriamiento, el material adquiere una forma anular cuando se aplica aire en las direcciones adecuadas.

A medida que el film adopta esta configuración circular, asciende verticalmente rodeado de rodillos estáticos que lo guían. En la parte superior de la máquina, un rodillo tira de la burbuja para mantenerla tensa, lo que permite la transición del film de una forma inflada a una forma plana. Una vez que el film adquiere esta forma plana, desciende nuevamente y pasa a través de una serie de rodillos dispuestos en zigzag para su estabilización final. Posteriormente, el film se enrolla en una bobina para su posterior uso o ensayo. Durante este proceso de extrusión, la orientación molecular del polímero se logra tanto en la

dirección de la máquina como en las direcciones transversales, lo que resulta en una película flexible con propiedades biaxiales (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Máquina de extrusión para film tubular

### 1.2.2. Extrusión de Film Plano

La extrusión de film plano, también conocida como cast film, constituye otro proceso continuo de fabricación que implica el paso forzado del material fundido a través de una boquilla plana. Una de las características más distintivas de este proceso es la presencia de un rodillo denominado "chill roll", sobre el cual el material fundido se enfría una vez que sale de la boquilla plana (Barborik, 2020).

El material fundido pasa a través de un cabezal plano equipado con labios ajustables. Posteriormente, una cuchilla de aire genera una corriente uniforme a lo largo del film, que entra en contacto con un sistema de tres o cinco rodillos refrigerados con agua, enfriando así el material por ambas caras. Durante este proceso, el film avanza por los rodillos mientras se estira para evitar la formación de arrugas. Al igual que en el caso anterior, el último paso de la extrusión plana consiste en el bobinado del material para su posterior almacenamiento o uso.

Es importante destacar que este tipo de extrusión orienta a las moléculas únicamente en la dirección de la máquina, lo que resulta en una marcada diferencia entre las propiedades del film en dirección a la máquina y las propiedades transversales a la misma (Figura 4.2).

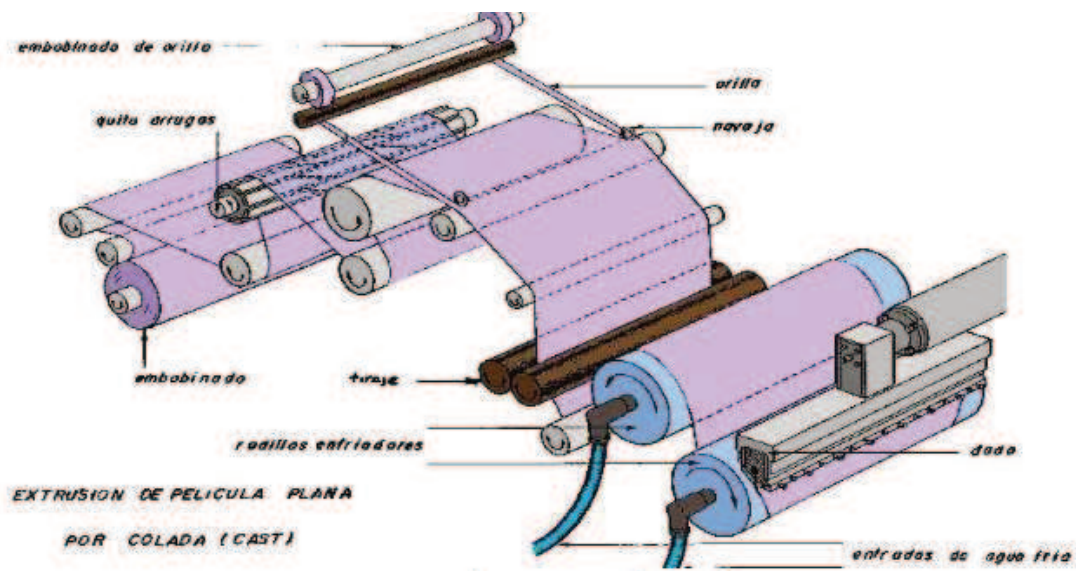


Figura 4.2. Máquina de extrusión para film cast

### 1.3. USO DE RELLENOS EN MATERIALES TERMOPLÁSTICOS

Una alternativa para optimizar costos y mejorar las propiedades de los materiales termoplásticos es incorporar partículas tales como carbonato de calcio, de sílice y de vidrio. La selección del tamaño de estas partículas, la calidad de la adhesión entre el relleno y la

matriz polimérica, así como la cantidad de relleno utilizado son los factores más importantes que determinan las propiedades mecánicas finales de las mezclas (Rothon, 2017). Estas adiciones permiten ajustar las características del material para cumplir con los requisitos específicos de diferentes aplicaciones, mejorando su rendimiento y eficiencia en el uso de recursos.

En la actualidad, se observa un renovado interés en el uso de rellenos orgánicos. Estos, en comparación con los rellenos inorgánicos, presentan ventajas notables, como su baja densidad, menor abrasión y, en algunos casos, su capacidad para ser reutilizados o reciclados. (Chan, 2021). Un ejemplo destacado de relleno orgánico es la lignina, que no solo ofrece propiedades antioxidantes y protección contra los rayos UV, sino que también muestra un potencial prometedor para aplicaciones industriales por las propiedades que confiere.

Se ha llevado a cabo una extensa investigación sobre la incorporación de lignina en matrices poliméricas. Numerosos trabajos recientes han destacado el desarrollo de polímeros termoplásticos basados en lignina, lo que refleja el creciente interés en esta área. La adición de lignina a los termoplásticos no solo ofrece beneficios ambientales al utilizar un recurso renovable, sino que también puede generar ventajas económicas y de performance (Bula, 2019). Este enfoque en la aplicación de lignina en polímeros representa un paso significativo hacia una producción más sostenible y rentable.

En cuanto a la obtención de materiales compuestos de matrices termoplásticas conteniendo partículas de lignina, la temperatura de procesamiento y los procesos de fricción y corte pueden provocar el sobrecalentamiento de la lignina, lo que conduce a su degradación y a la formación de carbono negro. Por ello, es crucial seleccionar las condiciones de procesamiento adecuadas durante la fabricación a fin de evitar estos efectos no deseados. Sin embargo, estudios recientes han revelado que la combinación de lignina con otros compuestos termoestables, como óxidos inorgánicos (como MgO, SiO<sub>2</sub> y ZnO)

abre la puerta al desarrollo de nuevos compuestos con aplicaciones avanzadas (Klapiszewski, 2021). La lignina, cuando se combina con rellenos inorgánicos que poseen una buena resistencia mecánica y térmica, actúa como un relleno híbrido o dual, evitando la agregación y la degradación térmica.

Como se ha mencionado en capítulos previos, la lignina es uno de los componentes más abundantes de la biomasa y presenta una estructura molecular altamente compleja y variable, influida tanto por la especie vegetal de origen como por los procesos de extracción o pretratamiento aplicados. Esta diversidad estructural se traduce en una amplia variedad de propiedades y comportamientos, lo que la posiciona como un material con gran potencial en múltiples aplicaciones industriales, que abarcan desde el envasado hasta la producción de biocombustibles. En este sentido, comprender la relación entre su estructura y las propiedades resultantes es fundamental para optimizar su aprovechamiento y desempeño en sistemas materiales.

Sin embargo, tal como también se ha señalado anteriormente, al considerar su incorporación en matrices termoplásticas como el PE, surgen desafíos derivados de la distinta naturaleza química de ambos componentes: mientras el PE es esencialmente no polar, la lignina es marcadamente polar. Esta diferencia se traduce en una miscibilidad limitada y, en consecuencia, en un deterioro de las propiedades mecánicas de los materiales compuestos obtenidos. Frente a esta limitación, que ha sido ampliamente discutida en la literatura y retomada en este trabajo, se han diseñado diversas estrategias orientadas a mejorar la compatibilidad entre ambas fases.

#### **1.4. ESTRATEGIAS PARA MEJORAR LA COMPATIBILIDAD TERMOPLÁSTICOS-LIGNINA**

Una de las estrategias más comunes empleadas en las mezclas de PELBD/lignina implica la adición de agentes de acoplamiento, como EVA, o la combinación de PP y PE con anhídrido maleico injertado (Atuesta, 2023). Estos agentes de acoplamiento actúan como

intermediarios, facilitando la unión entre la lignina y el PE y mejorando así la compatibilidad entre los materiales. Esta mejora en la compatibilidad se traduce en una mejora de las propiedades mecánicas del material final, como la resistencia y la tenacidad (Bass, 2021).

Otra estrategia ampliamente utilizada para mejorar la compatibilidad entre el termoplástico y la lignina implica la modificación química de esta última. La lignina contiene grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos en posiciones específicas de su estructura molecular. Mediante la funcionalización de estos grupos hidroxilo a través de reacciones de esterificación, eterificación, injerto y copolimerización, es posible modificar las propiedades de la lignina para hacerla más compatible con el PE. Esta modificación química altera la estructura y la superficie de la lignina, facilitando su interacción con el polímero y mejorando así la adhesión entre ambos materiales (Dehne, 2016).

Entre los diferentes métodos disponibles, la esterificación se destaca como un procedimiento relativamente sencillo de llevar a cabo, teniendo en cuenta las condiciones de reacción y los reactivos utilizados. Este proceso implica la introducción de grupos éster en la estructura de la lignina, lo que aumenta su hidrofobicidad y, en consecuencia, mejora su solubilidad en solventes orgánicos (Laurichesse, 2014).

Lewis y Brauns (1947) informaron sobre la modificación de los grupos hidroxilo de la lignina con anhídridos del ácido carboxílico, variando la longitud de la cadena de C2 a C18. Se observó una reducción del punto de fusión y la polaridad de la lignina al aumentar la longitud de la cadena de carbono del éster. Glasser y Jain (1993) sintetizaron acetato, butirato, hexanoato y laurato de lignina y encontraron que la Tg de los ésteres de lignina disminuyó linealmente a medida que la longitud de la cadena de los sustitutos de acilo aumentó. Kazzaz (2018) presenta un resumen detallado de las diferentes condiciones y reactivos utilizados en trabajos donde se ha realizado esterificación de lignina.

En general, la lignina se mezcla con diferentes anhídridos (anhídridos succínico, ftálico, acético y maleico) en presencia de catalizadores tales como piridina, tetrahidrofurano, dimetilformamida, acetona, dioxina y 1-metilimidazol, en el rango de temperatura de 25–120 ° C durante un período de entre 5 min y 48 h. Después de la reacción, se utiliza la acidificación o la adición de disolvente (por ejemplo, acetona o etanol) y diálisis mediante membranas como método de estrategia de purificación del producto.

La esterificación ya ha demostrado su eficacia para mejorar la compatibilidad de la lignina con el PEAD (Dehne,2016), ácido poliláctico (PLA) (Gordobil, 2016), PP (Maldhure, 2017) y látex de caucho natural (NR) (Barana, 2018). La esterificación aumentó en todos los casos la hidrofobicidad de la lignina, así como su solubilidad en los disolventes orgánicos. Los autores de los trabajos citados mencionaron varias ventajas en el uso de este método, tales como condiciones de reacción moderadas, tiempo de reacción corto, pequeña cantidad de productos de desecho y posibilidad de evitar solventes peligrosos.

Hasta la fecha, no se han reportado trabajos donde se utilice lignina modificada por esterificación para la producción de mezclas PELBD/lignina.

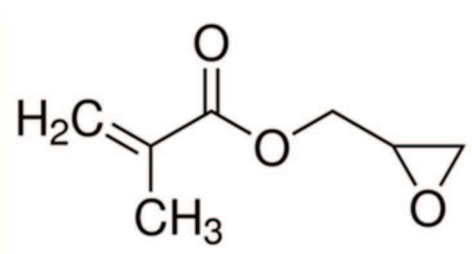
Además de su aplicación en la mejora de la compatibilidad entre lignina y diferentes polímeros, la esterificación también ofrece la ventaja de ser un proceso relativamente económico y fácil de escalar a nivel industrial (Torres, 2020). Este método se ha utilizado con éxito en la industria para la producción de una amplia gama de productos compuestos, desde películas y recubrimientos hasta materiales compuestos avanzados (Kazzaz, 2018).

Por otro lado, la copolimerización por injerto mediante polimerización radicalaria de la lignina puede ser inducida por radiación de alta energía (radiación gamma) o iniciada químicamente. Sin embargo, estas técnicas difieren en muchos aspectos. El injerto por radiación tiene muchas ventajas sobre el otro método convencional porque no requiere el uso de catalizadores o aditivos para iniciar la reacción. Por lo tanto, a diferencia del método

de iniciación química, el proceso inducido por radiación está libre de contaminación, no deja residuos químicos, por lo que se puede mantener la pureza de los productos procesados. En la mayoría de los casos de injertos iniciados por radiación de alta energía, las reacciones no dependen de la temperatura, los procesos son homogéneos y fáciles de controlar (Barsbay y Güven, 2009; Barsbay, 2014).

La modificación superficial de polímeros naturales mediante copolimerización por injerto ha permitido el desarrollo de nuevos materiales con propiedades diferenciadas. En estos sistemas, las propiedades superficiales del polímero injertado difieren de las del polímero original (Casenave, 1996). En este contexto, esta técnica se propone como una estrategia para mejorar la dispersión de la lignina en matrices poliméricas, así como las interacciones entre ambos componentes. El fundamento radica en la elevada densidad de grupos hidroxilo reactivos presentes en la estructura de la lignina, que permiten su funcionalización y posterior compatibilización con la matriz.

La naturaleza versátil del glicidil metacrilato (GMA) en los procesos de injerto lo ha convertido en el monómero de elección para diversos estudios de modificación de superficie (Güven, 2016). La doble funcionalidad del GMA, debido a la presencia de grupos acrílicos y epoxi hacen que este monómero sea extremadamente adecuado para su uso como injerto. La estructura del GMA se observa en la Figura 4.3.



**Figura 4.3.** Glicidil Metacrilato (GMA)

En cuanto al uso de GMA como monómero para injerto, se pueden mencionar los siguientes trabajos: Sharif (2013) prepararon fibras de kenaf injertadas con GMA (GMA-g-Kenaf). Las fibras tratadas de kenaf se copolimerizaron por injerto a través de la técnica de preirradiación. Se establecieron las condiciones óptimas para la copolimerización. La formación de copolímero de injerto fue confirmada por SEM, FTIR y DRX.

Por otro lado, Madridy y colab. (2013) funcionalizaron fibras de jacinto con GMA usando polimerización por injerto inducida por radiación mediante rayos gamma de fuente de  $^{60}\text{Co}$ . Se empleó la técnica de injerto simultáneo en la que las fibras de jacinto de agua se irradiaron en atmósfera de  $\text{N}_2$  en presencia de GMA disuelto en agua/ metanol.

En el trabajo de Barsbay (2014), el GMA se injertó en celulosa mediante la combinación de iniciación inducida por radiación y la técnica de polimerización reversible por transferencia de cadena de adición-fragmentación (RAFT), lo que condujo a superficies funcionalizadas con epoxi que permiten modificaciones adicionales. Se emplearon diversos agentes RAFT. Se investigaron los efectos de la dosis absorbida, las concentraciones de monómero y agente RAFT y la elección del disolvente sobre el rendimiento del injerto.

Bartolomei (2020) estudió el efecto de la copolimerización por injerto inducido por radiación gamma de GMA sobre la superficie de dos tipos distintos de nanorellenos:  $\text{TiO}_2$  y arcillas, para su posterior uso en matriz polimérica de EVA. Como resultado, se obtuvo una mejor dispersión de los rellenos en la matriz y propiedades mecánicas mejoradas.

Respecto al uso de GMA en modificaciones de lignina, en el trabajo de Tay (2013), lignina tipo Alcell fue tratada químicamente con GMA en diferentes proporciones (1: 1, 1: 2 y 1: 3) y se utilizó como compatibilizador en la preparación de composites de PP en diferentes proporciones. Los resultados mostraron que la incorporación de lignina tratada con GMA mejoró las propiedades mecánicas y aumentó la hidrofobicidad de los compuestos.

Sin embargo, a la fecha, no hay trabajos en la literatura sobre la modificación de lignina por injerto de GMA inducido por radiación con rayos gamma.

### **1.5. DESARROLLO Y SOSTENIBILIDAD DE PELÍCULAS DE MULCH PLÁSTICO CONTENIENDO LIGNINA**

Las películas de mulch plástico basadas en lignina deben cumplir con varios requisitos importantes para garantizar su eficacia en aplicaciones agrícolas. En primer lugar, deben conservar la capacidad de ser procesadas por extrusión mediante calor, lo que facilita su fabricación y aplicación en el campo. Además, es crucial que estas películas mantengan buenas propiedades mecánicas, como resistencia a la tracción y elongación en el punto de ruptura, para resistir las tensiones y el estrés a las que están expuestas durante su uso. Además, se requieren buenas propiedades térmicas para garantizar la estabilidad y durabilidad del material en condiciones ambientales variables.

Otro aspecto importante a considerar es la biodegradabilidad de las películas de mulch plástico. La capacidad de descomposición natural de estos materiales es altamente deseable para reducir la acumulación de residuos en el medio ambiente y abordar el problema de la contaminación. La utilización de lignina como componente principal en estas películas puede ofrecer una solución prometedora debido a su origen natural y su potencial para degradarse de manera segura y eficiente.

A pesar del potencial de la lignina en la fabricación de películas de mulch plástico, existe una notable falta de información sobre su uso en combinación con PELBD, especialmente cuando la lignina ha sido previamente esterificada. Se necesitan estudios detallados y exhaustivos para comprender mejor la relación entre la estructura de estos materiales y sus propiedades finales. Esta investigación podría proporcionar información valiosa para optimizar la formulación y el proceso de fabricación de películas de mulch plástico basadas en lignina y PELBD, abriendo nuevas oportunidades para aplicaciones agrícolas más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente.

## **1.6. OBJETIVOS DEL CAPÍTULO**

En este capítulo se describe la fabricación de películas flexibles mediante el proceso de extrusión de film soplado, empleando como matriz polimérica PELBD y como fase dispersa las ligninas seleccionadas en el Capítulo 3 (SUZ, IND y VIX), incorporadas en forma de partículas de 38 a 75  $\mu\text{m}$ . El propósito de esta etapa es obtener películas que conserven la procesabilidad y flexibilidad propios del PELBD, integrando al mismo tiempo las funcionalidades de la lignina, tales como su aporte a la estabilidad y potencial degradabilidad, con el fin de desarrollar materiales que reúnan características adecuadas para su uso en aplicaciones tipo mulch films agrícolas, donde se demandan resistencia mecánica, facilidad de procesamiento y un desempeño ambientalmente más sostenible.

Particularmente, se estudia la lignina SUZ, cuyo alto contenido de hidroxilos fenólicos, bajo peso molecular y elevada polaridad le confieren solubilidad en agua y la convierten en una candidata adecuada para ser funcionalizada con el fin de mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica. Para ello, se implementan estrategias de modificación química, incluyendo reacciones de esterificación y copolimerización por injerto, seguidas de una caracterización completa de los productos obtenidos.

Las mezclas resultantes se someten a análisis espectroscópicos, térmicos y morfológicos con el objetivo de comprender su estructura y composición, y se evalúan propiedades clave como la resistencia a la tracción, la opacidad y la absorción de agua de las películas. Finalmente, se lleva a cabo un ensayo de biodegradación en suelo para explorar la degradación natural de los materiales, aportando información relevante sobre su impacto ambiental y su potencial aplicación en entornos agrícolas.

## **2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

### **2.1 MATERIALES UTILIZADOS**

Se utilizaron las siguientes ligninas:

IND = lignina tipo Kraft proveniente de pino (Indulin-AT, EEUU),

VIX = Lignosulfonato de sodio proveniente de Eucalipto (Vixilex, Brasil) y

SUZ = lignina tipo Kraft alcalina proveniente de Eucalipto (Suzano, Brasil).

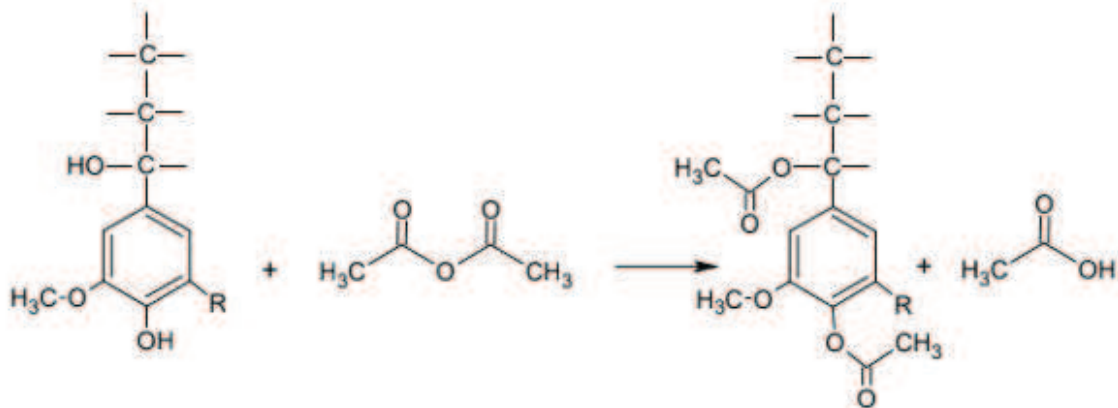
SUZ fue sometida a dos reacciones distintas: una de esterificación y otra de copolimerización por injerto. Los productos obtenidos a partir de estas reacciones fueron denominados SUZ-E y SUZ-G, respectivamente.

Para la reacción de esterificación se utilizaron Anhídrido Acético (100%, Cicarelli) y 1-metilimidazol (99%, Merck). Para la copolimerización por injerto se utilizaron: GMA grado analítico (97 %, Aldrich), dimetilformamida (99,8 %, Aldrich), Alcohol etílico (Merck) y Alcohol metílico (Merck). El polímero utilizado fue Polietileno lineal de baja densidad (PELBD) de Braskem (Brasil) en forma de pellets con Índice de fluidez = 29 g/10 min a 190 °C, densidad = 0,931 g/cm<sup>3</sup> y Temperatura de fusión (T<sub>m</sub>) = 122 °C (según especificaciones del fabricante)

## **2.2. MODIFICACIÓN DE LA LIGNINA**

### **2.2.1. Esterificación**

La esterificación de la de lignina SUZ se realizó según el procedimiento descrito por Dehne (2016). La lignina se disolvió en anhídrido acético con una relación en peso anhídrido acético/lignina = 2, añadiendo 0,01 ml de 1-metilimidazol como catalizador por gramo de lignina. La reacción se llevó a cabo a 50 ° C durante 3 h en un reactor agitado. Posteriormente, la solución se vertió en agua desionizada fría para detener la reacción y precipitar la lignina esterificada. La mezcla se centrifugó y se lavó con agua. El sólido obtenido se dejó secar por 12 h al vacío en una estufa a 50 ° C. El producto obtenido se denominó SUZ-E. La reacción esperada se muestra en la Figura 4.4:



**Figura 4.4.** Esterificación de la lignina

### 2.2.2. Copolimerización Por Injerto

La copolimerización por injerto de la lignina SUZ se realizó según el siguiente procedimiento: se preparó una solución de 400 mL compuesta por 70% de dimetilformamida (DMF) y 30% de alcohol etílico, a la cual se agregó un 10% m/m de lignina. Posteriormente, la suspensión se agitó durante 1 h. Luego, se incorporó un 15% m/m de GMA, continuando la agitación, y la mezcla se desoxigenó mediante burbujeo con nitrógeno (N<sub>2</sub>) de alta pureza durante 20 min. La mezcla desoxigenada se irradió con rayos gamma provenientes de una fuente de <sup>60</sup>Co, a una dosis de 10 kGy, a temperatura ambiente.

Tras la irradiación, se obtuvo el copolímero PGMA/lignina en solución. La solución se lavó tres veces con DMF y se centrifugó a 3000 rpm durante 5 min en cada etapa. Posteriormente, se realizaron cuatro lavados con alcohol metílico, seguidos de centrifugación en las mismas condiciones. A continuación, la suspensión de PGMA/lignina se presecó en un horno con circulación de aire a 60 °C durante 5 h, con el objetivo de reducir el contenido de alcohol etílico. Finalmente, la suspensión se liofilizó para evitar la reaglomeración del material. El producto obtenido se denominó SUZ-G.

### 2.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS MODIFICADAS

Para la identificación de los grupos funcionales presentes en la lignina SUZ (original) y las ligninas SUZ-E y SUZ-G (modificadas), se utilizó Espectroscopia Infrarroja por Transformada

de Fourier (FTIR), cuyo equipo se describe en el Capítulo 2. Los espectros FTIR también fueron empleados para determinar el rendimiento de esterificación de la lignina y confirmar ambas modificaciones. La estabilidad térmica se evaluó utilizando una balanza termogravimétrica Mettler Toledo 812e, y la Tg se determinó mediante un calorímetro Mettler Toledo DSC 822 (equipos también descritos en el Capítulo 2). Por último, el pretratamiento de lignina se realizó tal como se describe en el Capítulo 3.

#### **2.4. SÍNTESIS DE PELÍCULAS PELBD/LIGNINA**

El procesamiento de las mezclas de PELBD y lignina se llevó a cabo en dos etapas.

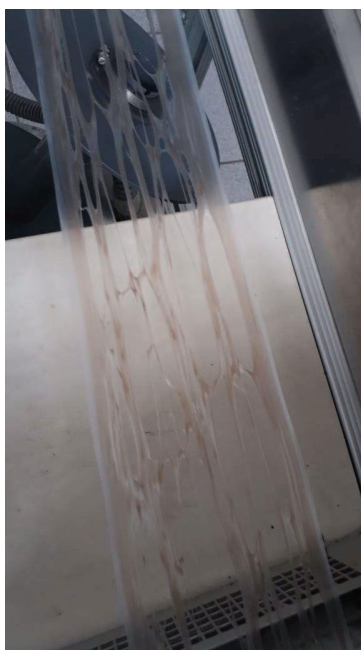
En la primera etapa, se realizó una extrusión en fusión utilizando el equipo y las condiciones descritas previamente en el Capítulo 3. Las ligninas utilizadas fueron SUZ, IND, VIX, SUZ-E, SUZ-G en proporciones de 2,5, 5 y 10%.

En la segunda etapa, las mezclas de PELBD/lignina en forma de pellets se introdujeron en un extrusor de cabezal simple de película soplada HAAKE Rheomex, 16 mm y relación lignina/D = 25 Thermo Scientific y se obtuvieron películas flexibles. El perfil de temperatura utilizado durante la producción de películas flexibles fue 175/175/180/185/190/190 ° C.

La procesabilidad de las mezclas PELBD/SUZ, PELBD/VIX y PELBD/SUZ-G en la obtención de films presentó importantes limitaciones debido a la baja compatibilidad de la lignina con la matriz polimérica. Este problema se manifestó en la formación de desgarros y rupturas durante el proceso de elaboración, lo que impidió la producción de films con una calidad adecuada para aplicaciones prácticas. En particular, la falta de interacción efectiva entre la lignina y el polímero matriz dificultó la cohesión estructural del material, resultando en defectos críticos que comprometieron tanto la integridad como las propiedades mecánicas de los films. Como consecuencia de estas dificultades, se decidió no continuar con los

análisis posteriores de estos materiales, ya que no cumplían con los estándares mínimos requeridos para evaluar su desempeño.

La modificación de la lignina mediante copolimerización por injerto no resultó efectiva para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica. A pesar de los esfuerzos realizados para incorporar grupos funcionales que favorecieran la interacción entre la lignina y el polímero, los resultados indicaron que esta estrategia no fue suficiente para mejorar significativamente las propiedades de interacción entre ambos componentes.



**Figura 4.5.** Baja procesabilidad de films

En contraste, las mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E mostraron una notable mejora en la procesabilidad, lo que permitió la obtención de películas flexibles con características prometedoras. Estas mezclas lograron formar films con un espesor uniforme y comparable al obtenido con PELBD puro, lo que sugiere una mayor compatibilidad entre los componentes en estas formulaciones. Esta compatibilidad mejorada podría atribuirse a una interacción más efectiva entre lignina y la matriz polimérica, favorecida por las propiedades específicas de la lignina modificada por esterificación (SUZ-E) y por la lignina IND. Gracias a

estas propiedades, los films resultantes presentaron una calidad adecuada para avanzar en su caracterización, abriendo la posibilidad de evaluar su desempeño en términos de propiedades mecánicas, térmicas y estructurales. Estos resultados destacan el potencial de estas combinaciones para aplicaciones prácticas, subrayando la importancia de la esterificación de lignina para mejorar su integración en matrices poliméricas.

La Tabla 4.1 muestra un resumen de los films obtenidos, a los cuales se los caracterizará de diversas formas.

**Tabla 4.1.** Materiales obtenidos

<b>Nombre</b>	<b>Composición</b>
PELBD	100% PELBD
IND-2.5	97,5% PELBD – 2,5% IND
IND-5	95% PELBD - 5% IND
IND-10	90% PELBD - 10% IND
SUZ-E-2.5	97,5% PELBD – 2,5% SUZ-E
SUZ-E-5	95% PELBD - 5% SUZ-E
SUZ-E-10	90% PELBD - 10% SUZ-E

## **2.5. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS OBTENIDAS**

Las mezclas obtenidas fueron caracterizadas mediante una serie de técnicas específicas para evaluar sus propiedades. La identificación de grupos funcionales se realizó mediante Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), siguiendo el procedimiento descrito en el Capítulo 3. La estabilidad térmica de los materiales fue analizada empleando el mismo protocolo. Los patrones de difracción de rayos X (DRX) para PELBD y sus mezclas con lignina (PELBD/lignina) se obtuvieron utilizando un difractor Philips XPERT-MPD con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ nm}$ ), operado a 40 kV y 40 mA, en un rango de  $2\theta$  de  $2^\circ$  a  $50^\circ$ . El análisis morfológico de los materiales se llevó a cabo mediante el mismo Microscopio

Electrónico de Barrido (SEM) Phenom Pure utilizado en el Capítulo 3, operando a un voltaje de aceleración de 5 kV. Adicionalmente, se evaluó la biodegradabilidad de las mezclas a través de dos ensayos: entierro en suelo y resistencia a hongos, ambos realizados conforme a los procedimientos detallados en el Capítulo 3.

## **2.6. CARACTERIZACIÓN DE FILMS OBTENIDOS**

Los films obtenidos fueron sometidos a una amplia caracterización mediante diversas técnicas, las cuales se describen a continuación.

### **2.6.1. Absorción de Agua**

La absorción de agua de las películas se midió de acuerdo con Pichaiyut (2018). Las muestras se sumergieron en agua destilada a temperatura ambiente. La prueba se realizó midiendo periódicamente el aumento de peso de la muestra en función del tiempo de inmersión que fue de hasta 35 días. La absorción de agua se calculó como:

$$\% \text{ Absorción de agua} = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100 \text{ (Ecuación 4.1)}$$

donde  $m_2$  es el peso de la muestra después de la inmersión en agua, y  $m_1$  es su peso inicial.

### **2.6.2. Opacidad**

La opacidad de los films se midió con un espectrofotómetro GRETAG SPM 50 (Gretag Data and Image Systems, Suiza). El valor de luminosidad se obtuvo para películas de espesor constante sobre un fondo blanco ( $L^*$ blanco) y sobre un fondo negro ( $L^*$ negro). La opacidad se calculó a través de la siguiente ecuación, según Pires (2013):

$$\% \text{ Opacidad} = \frac{L^*_{Negro}}{L^*_{Blanco}} \times 100 \text{ (Ecuación 4.2)}$$

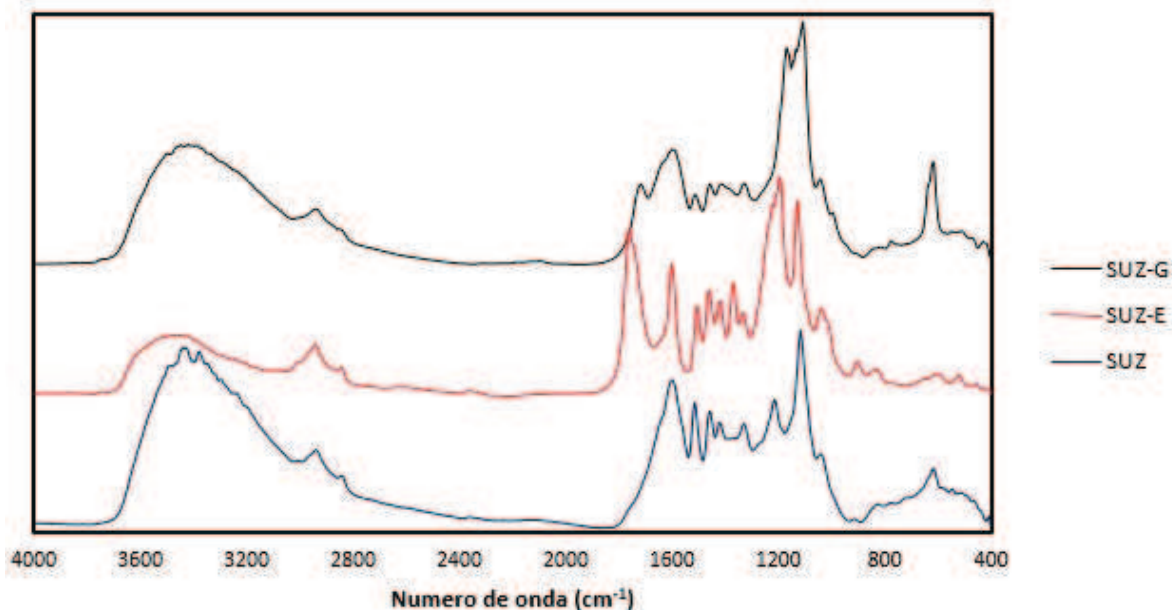
### **2.6.3. Ensayos Mecánicos**

Las propiedades tensiles de los films obtenidos fueron evaluadas utilizando una máquina de prueba universal INSTRON Modelo 4467, siguiendo la norma ASTM D 882. Para ello, se prepararon probetas de cada película flexible con dimensiones de 25,4 mm x 130 mm, con el fin de evaluar su comportamiento mecánico. La distancia de agarre se estableció en 50 mm y la velocidad de movimiento de la máquina fue de 50 mm/min. Todas las muestras fueron acondicionadas a una temperatura de 23°C y una humedad relativa del 50% durante al menos 48 horas antes de realizar las pruebas. Durante los ensayos, se midieron las siguientes propiedades: resistencia a la rotura, elongación a la rotura y módulo de Young. Los resultados obtenidos corresponden a valores promedio calculados a partir de cinco muestras para cada tipo de film.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. CARACTERIZACIÓN DE LIGNINAS MODIFICADAS**

En la Figura 4.6 se presentan los espectros correspondientes a SUZ, SUZ-E y SUZ-G. En los tres casos se reconocen los grupos característicos de la lignina ya descritos en el Capítulo 2, como la banda ancha en el rango de 3500–3100  $\text{cm}^{-1}$  asociada a la presencia de grupos hidroxilos alcohólicos y fenólicos involucrados en enlaces de hidrógeno, así como las bandas entre 3100–2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . También se observan las señales en la zona de 870–850  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas con las vibraciones de deformación C–H del anillo aromático. Si bien estos patrones confirman la estructura típica de lignina, se advierten diferencias en las intensidades y anchos de las bandas de absorción, reflejo de las modificaciones químicas introducidas en SUZ-E y SUZ-G respecto a la lignina original SUZ.



**Figura 4.6.** Espectros FTIR de lignina y lignina modificadas

Al comparar los espectros de la lignina no modificada (SUZ) y la lignina modificada por esterificación (SUZ-E) se puede confirmar que la reacción de esterificación ha ocurrido, ya que se observan algunas diferencias particulares. Una de las diferencias más notorias es la disminución en el pico de aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$ , que representa los grupos hidroxilo fenólicos y alifáticos. Otra diferencia es el gran aumento del pico de carbonilo (C=O), a aproximadamente  $1730\text{ cm}^{-1}$ , que se origina a partir de los ésteres formados cuando los anhídridos reaccionan con los grupos hidroxilo de lignina. Ambas diferencias están de acuerdo con estudios previos (Lisperguer, 2009; Gordobil, 2014; Dehne, 2016).

El rendimiento de la reacción de acetilación se calculó según el procedimiento descrito por Gordobil (2014) de la siguiente manera:

$$\alpha = 1 - \left[ \frac{\left( \frac{A_{34}}{A_{2921}} \right)_{SUZ-E}}{\left( \frac{A_{3440}}{A_{292}} \right)_{SUZ}} \right] \times 100 \text{ (Ecuación 4.3)}$$

donde A3440 y A2921 son las absorbancias obtenidas del espectro a  $3440\text{ cm}^{-1}$  y a  $2921\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente. El rendimiento alcanzado fue del 63,9%. Este resultado obtenido fue similar al reportado por Sameni (2018) para una lignina Kraft de madera dura.

En el caso de SUZ-G, se pueden resaltar algunas diferencias con el espectro de la lignina no modificada. En particular, el pico de  $1720\text{ cm}^{-1}$  perteneciente a la vibración de estiramiento de C=O. Además, se observa también un pico más pequeño de  $1145\text{ cm}^{-1}$ , que se le asigna al grupo éster (acrilato) (Madrid, 2013). Estas observaciones indican que el GMA se injertó con éxito en la lignina. Además, la intensidad máxima a  $3400\text{ cm}^{-1}$ , perteneciente a los grupos hidroxilos de la lignina se reduce, lo que ilustra que algunos de los grupos -OH en la superficie de lignina han participado en la reacción química. En cuanto a los grupos epoxi, cuyos picos característicos son  $1253\text{ cm}^{-1}$ ,  $903\text{ cm}^{-1}$  y  $842\text{ cm}^{-1}$ , al haber reaccionado no se pueden identificar en el espectro

Los resultados del análisis termogravimétrico y temperaturas de transición vítrea obtenidas mediante DSC se presentan en la Tabla 4.2. Se busca comparar la estabilidad térmica de las ligninas modificadas con la lignina sin modificar.

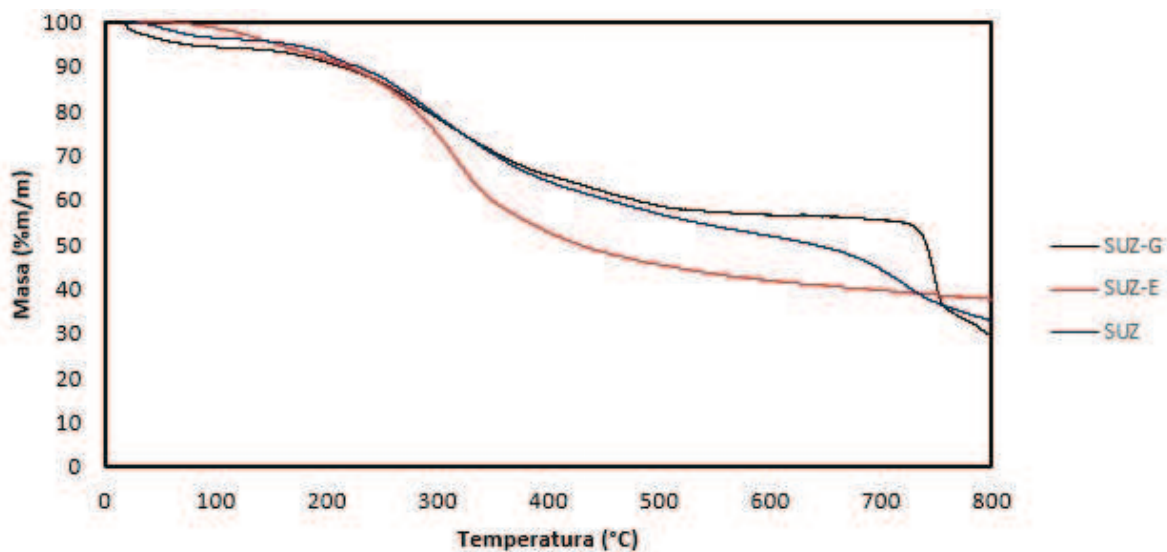
**Tabla 4.2.** TGA de lignina SUZ, SUZ-E y SUZ-G

	T 10% (°C)	T 50% (°C)	Residuos (%)	DTG max (°C)	Tg (°C)
<b>SUZ</b>	228	639	32.81	209/288	162
<b>SUZ-E</b>	219	427	37.66	316	133
<b>SUZ-G</b>	212	741	29.32	747	137

Se observan diferencias significativas entre los termogramas de SUZ-E en comparación con la lignina original. Se puede ver en la Tabla 4.2 que la lignina SUZ-E se descompone más rápido que la lignina no modificada. El valor de T 10% es ligeramente inferior, mientras que el valor de T 50% es notablemente menor. La principal etapa de degradación ocurre en el rango de temperatura entre  $200\text{-}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y está asociada con la fragmentación del enlace  $\beta\text{-O-4}$  entre unidades (Chu, 2013).

A pesar de esto, se observa que la temperatura en donde la tasa de degradación es máxima (DTG max) correspondiente a SUZ-E es 9,7 % mayor que en SUZ y se presenta en una etapa mucho más definida. En el caso de SUZ, se observan pérdidas de masa importantes a diferentes temperaturas, lo que refleja una degradación más heterogénea. Esto indica que la reacción de esterificación mejora la estabilidad térmica de la lignina, probablemente al aumentar su peso molecular promedio y reducir la cantidad de grupos funcionales reactivos. Por esta razón, la DTG max no se reduce, ya que la lignina modificada requiere mayor energía para alcanzar su máxima tasa de degradación. Además, el residuo correspondiente a SUZ-E es 15 % mayor que en el caso de SUZ, lo que también se atribuye al incremento en el peso molecular promedio de la lignina modificada, que genera productos más resistentes a la descomposición térmica.

Las curvas TGA y DTG correspondientes a la lignina sin modificar, y a las dos ligninas modificadas por diferentes procedimientos se observan en las figuras 4.7 y 4.8 respectivamente:



**Figura 4.7.** TGA de lignina y lignina modificadas

En el análisis del termograma de la lignina SUZ-G se observa una alta similitud con la curva correspondiente a la lignina SUZ hasta aproximadamente 400 °C, con algunas diferencias menores. El perfil de descomposición es comparable en ambos casos; sin embargo, la

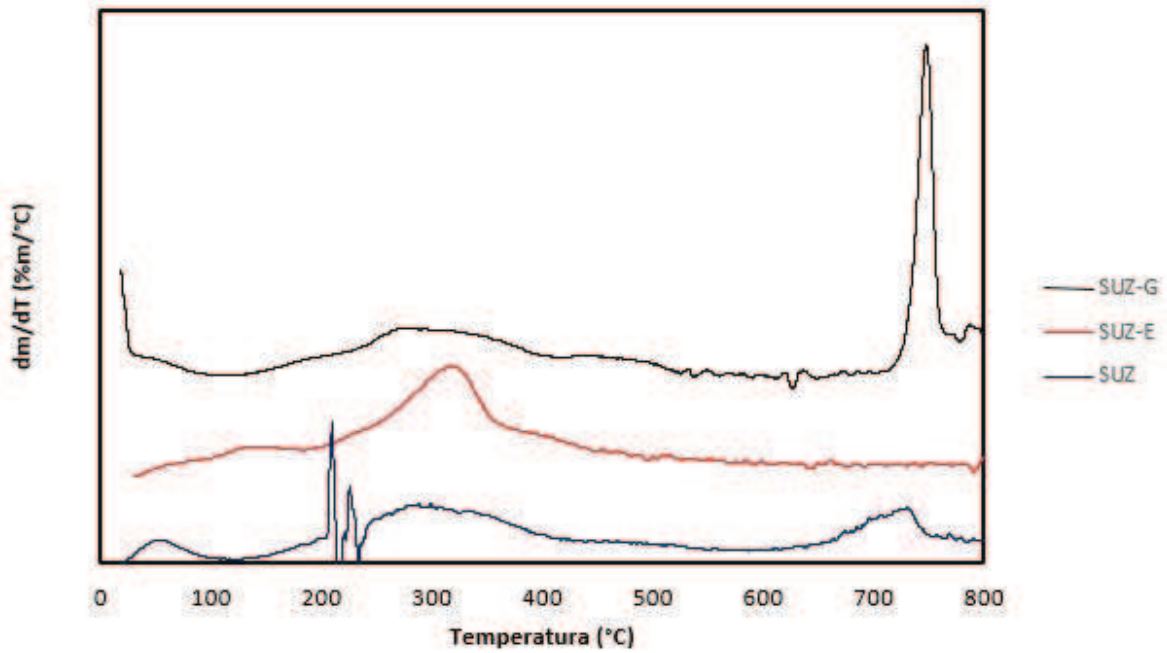
lignina modificada presenta valores de T10% inferiores, lo que indica un inicio de degradación a temperaturas más bajas respecto a la lignina sin modificar.

Después de los 400 °C, los termogramas comienzan a diferenciarse. Como se puede apreciar mejor en las curvas DTG, entre 400 y 450°C existe una pérdida de peso en SUZ-G, que es debido a la presencia del PGMA. Se sabe que el PGMA presenta un proceso de descomposición de dos pasos. El primer paso de degradación se atribuye a la despolimerización que comienza en los extremos de la cadena (imperceptible en la curva), seguida de escisiones de cadena aleatorias a un rango de temperatura más alto con una tasa de pérdida de peso máxima a 420 ° C, lo que constituye la segunda etapa (Barsbay, 2014).

La temperatura T50% es superior en el caso de SUZ-G, lo que indica que se descompone más lentamente.

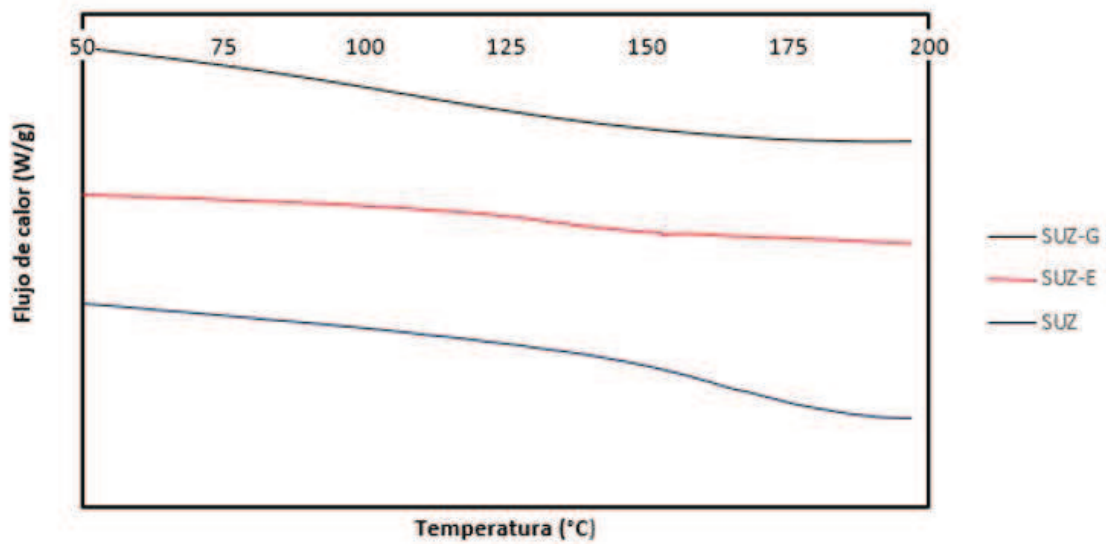
Asimismo, si bien se observa una pérdida de masa significativa alrededor de 290 °C —a una temperatura similar a la de la lignina original—, en la lignina modificada se destaca la presencia de un pico predominante en el rango de 725 a 760 °C, asociado a una descomposición intensa. Este evento también se identifica en la lignina original, aunque con una magnitud considerablemente menor.

Finalmente, a diferencia de lo observado para SUZ-E, esta lignina presenta un menor contenido de residuo al finalizar el análisis (800 °C). Este comportamiento podría atribuirse a una menor formación de estructuras carbonosas estables durante la degradación térmica, posiblemente asociada a la introducción de grupos funcionales más lábiles que favorecen la volatilización de los productos de descomposición.



**Figura 4.8.** DTG de lignina y lignina modificadas

En la Figura 4.9 se muestran las curvas DSC correspondientes a la lignina original y a las dos ligninas modificadas.



**Figura 4.9.** DTG de lignina y lignina modificadas

Se han realizado varios estudios previos donde se discutió sobre la termoplasticidad de la lignina, concluyendo que la molécula amorfa de lignina presenta un punto de ablandamiento térmico. Los valores de Tg están expresados en la Tabla 4.2. Este parámetro térmico proporciona información importante para el uso de lignina en aplicaciones de polímeros termoplásticos y de su posterior procesamiento mediante distintas técnicas. Como se mencionó en el Capítulo 2, la Tg de las ligninas a menudo es muy difícil de determinar debido a la heterogeneidad de la química de la lignina y a las amplias distribuciones de peso molecular, en este caso sumado a las modificaciones químicas a las que fue sometida.

En la representación del termograma, el flujo de calor (W/g) se muestra en función de la temperatura (°C), indicando la dirección endotérmica hacia abajo. La Tg de la lignina se observa en los termogramas analizados y se define como el punto medio del rango de temperatura en el que se produce un cambio en la capacidad calorífica. Esta transición generalmente ocurre entre temperaturas de 120 y 190°C para lignina no modificadas, como se puede observar en todas las ligninas analizadas en el Capítulo 2. De hecho, en este caso, el valor de Tg para SUZ fue de 162°C.

Sin embargo, SUZ-E presentó un cambio interesante en su comportamiento térmico, ya que su valor disminuye sustancialmente 29°C respecto a SUZ. La disminución de Tg se puede atribuir a que la sustitución de los grupos hidroxilos por el sustituyente éster produce una reducción en el número de enlaces de hidrógeno en la molécula de lignina e implica un aumento del volumen libre en la molécula y, por lo tanto, de la movilidad de las cadenas.

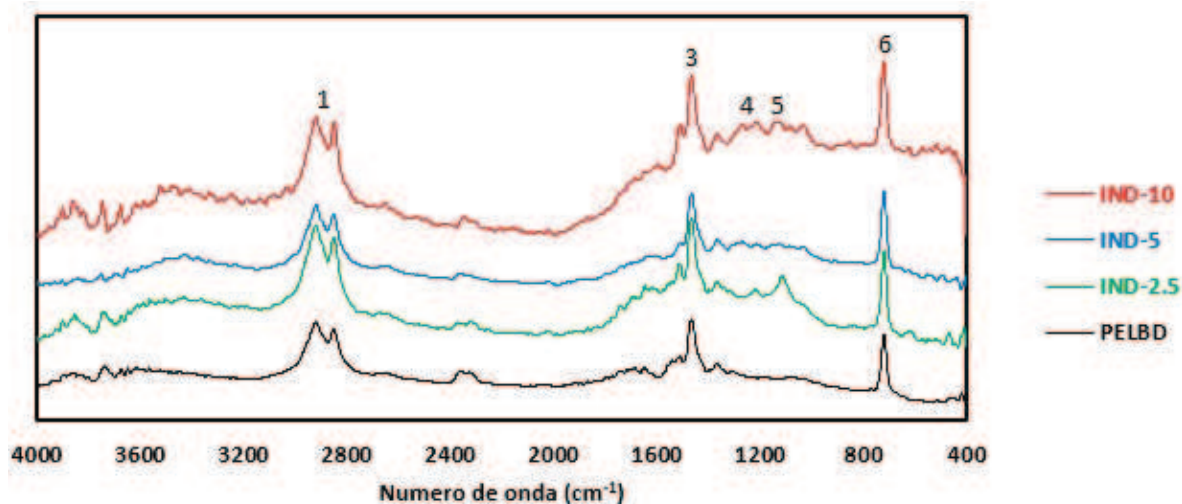
Por otro lado, la Tg de SUZ-G también redujo su valor, en este caso a 137 °C. El cambio en Tg se puede atribuir a la presencia de cadenas de polímeros de PGMA en el esqueleto de lignina. Según lo reportado por Ganewatta (2019), se puede lograr una mayor disminución de la Tg en la lignina aumentando la longitud de la cadena injertada.

El efecto plastificante que producen ambas reacciones de modificación, tanto la esterificación como la copolimerización por injerto, resulta adecuado para el uso de estas ligninas modificadas en la obtención de nuevos materiales.

También se observan diferencias en sus apariencias físicas entre la SUZ y las ligninas modificadas, que se deben principalmente al cambio en su punto de ablandamiento. SUZ es un polvo fino de color marrón mientras que la SUZ-E exhibe una apariencia diferente, modificando su color a un marrón notablemente más suave. Por su lado, SUZ-G adoptó un color marrón grisáceo.

### 3.2. CARACTERIZACIÓN DE MEZCLAS OBTENIDAS

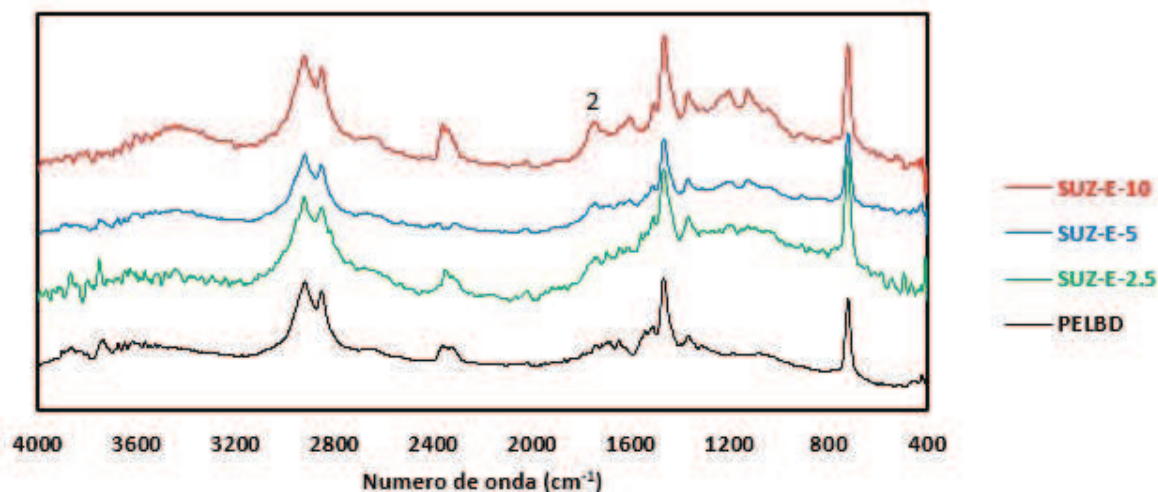
Se utilizó FTIR para estudiar los cambios estructurales químicos entre el PELBD y las mezclas de PELBD y lignina. Los espectros se muestran en las Figuras 4.10 y 4.11.



**Figura 4.10.** Espectros FTIR PELBD/IND

El espectro FTIR del PELBD muestra una banda característica de estiramiento C-H dentro de la región de 3000 - 2840 cm<sup>-1</sup> (pico 1), bandas de flexión C-H relativamente fuertes dentro de la región de 1465 - 1450 cm<sup>-1</sup> (pico 3) y flexiones C-H fuera del plano dentro de la región de 740 - 719 cm<sup>-1</sup> (pico 6). Los espectros del PELBD/IND son similares y, además, muestran

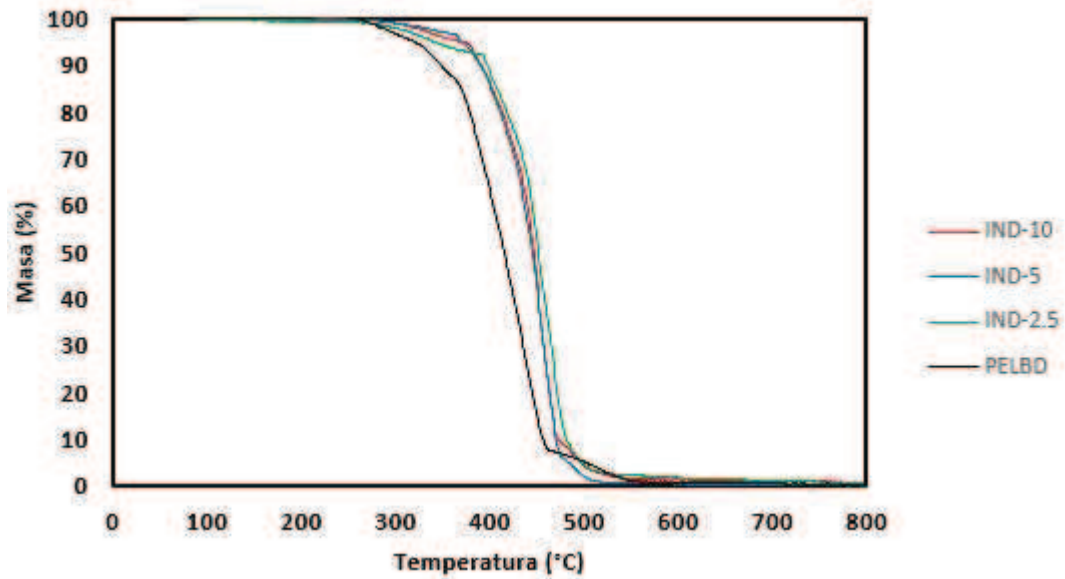
bandas correspondientes a la absorción característica G y S a  $1268\text{ cm}^{-1}$  (pico 4) y  $1114\text{ cm}^{-1}$  (pico 5) respectivamente.



**Figura 4.11.** Espectros FTIR PELBD/SUZ-E

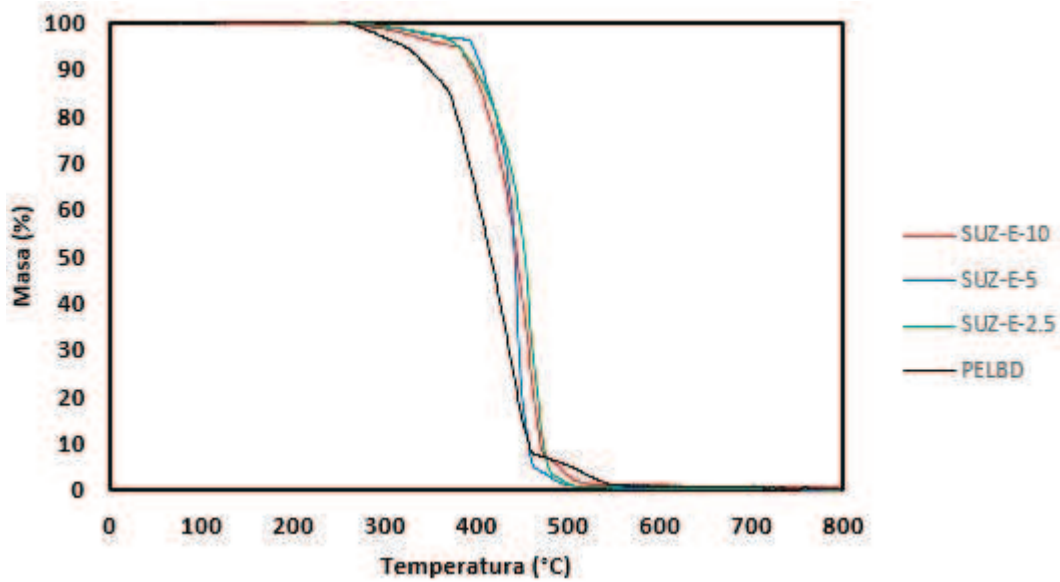
Los picos de absorción a números de onda de  $1730\text{ cm}^{-1}$  (pico 2) para las mezclas PELBD/SUZ-E indican la presencia del grupo C=O derivado de la lignina esterificada (Figura 4.11). La presencia de los picos mencionados en los materiales, indican una correcta mezcla entre el PELBD y la lignina.

Se utilizó TGA para investigar el comportamiento térmico, en particular la resistencia térmica, del polímero puro y de las mezclas bajo atmósfera de nitrógeno ( $\text{N}_2$ ). Las figuras 4.12 y 4.13 muestran las curvas del TGA de las mezclas de PELBD/IND, PELBD/SUZ-E, respectivamente. Además, la Tabla 4.3 resume las temperaturas para una pérdida de masa del 50% y el porcentaje de residuos obtenidos.



**Figura 4.12.** TGA PELBD/IND

Para el PELBD puro, la descomposición térmica tiene lugar en una etapa entre 350 °C y 480 °C. Esto es atribuible a la descomposición de los enlaces entre los átomos de carbono (C-C) en la cadena principal del polímero (Cromtom, 2012).



**Figura 4.13.** TGA PELBD/SUZ-E

La incorporación de lignina en las mezclas provoca una descomposición más gradual en comparación con el PELBD, lo que se traduce en valores más altos de T50%. Este fenómeno se observa de manera consistente, independientemente de la concentración de lignina en la mezcla.

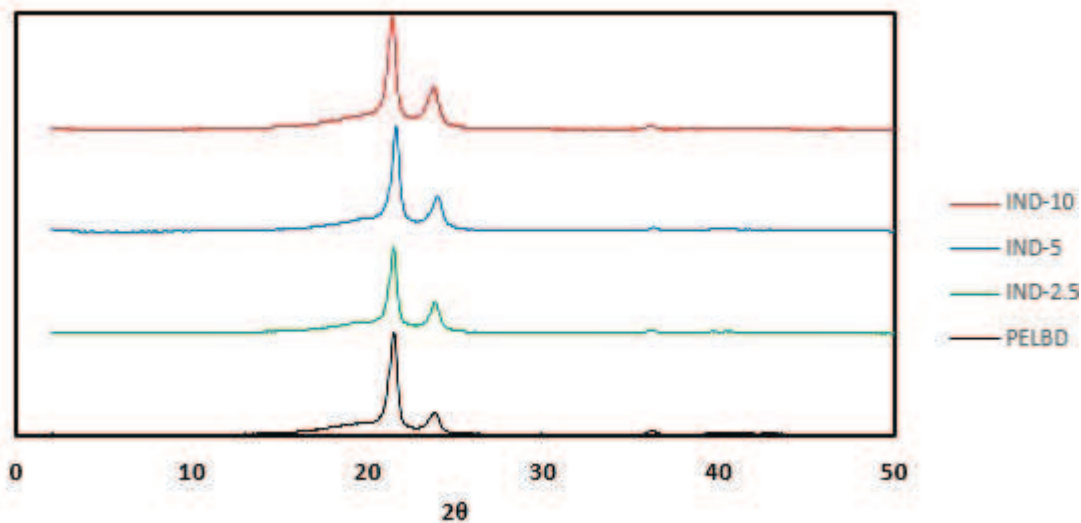
La mejora en la estabilidad térmica de las mezclas se atribuye a la compleja estructura fenilpropano de la lignina. Este componente, al incorporarse en la matriz polimérica, actúa como un retardante de la descomposición térmica, prolongando la vida útil de los materiales compuestos. Además, la lignina puede formar puentes intermoleculares con las cadenas poliméricas circundantes, aumentando así la cohesión y la resistencia térmica de la mezcla.

La cantidad de residuos aumenta con el aumento de la lignina (Tabla 4.3). Las mezclas de PELBD/IND muestran un mayor residuo que las de PELBD/SUZ-E debido a su estructura más condensada, en concordancia con los resultados observados para IND y SUZ-E.

**Tabla 4.3.** Análisis termogravimétrico de mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E

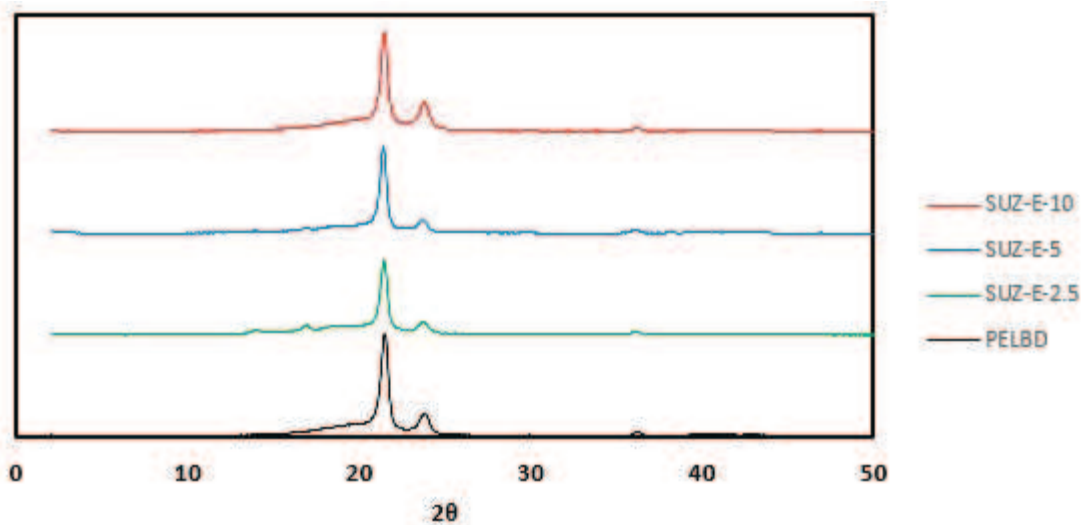
<b>Nombre</b>	<b>T 50% (°C)</b>	<b>Residuos (%)</b>
PELBD	415	0,10
IND-2.5	452	0,76
IND-5	445	0,77
IND-10	446	0,89
SUZ-E-2.5	453	0,11
SUZ-E-5	442	0,18
SUZ-E-10	444	0,45

Las figuras 4.14 y 4.15 muestran los patrones de DRX de las mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E. La principal difracción de los cristales de PELBD aparece en tres picos, y cada célula unitaria del cristal es ortorrómbica, en concordancia con la literatura.



**Figura 4.14.** Patrones DRX PELBD/IND

Para las mezclas, los tres picos aparecen en ángulos similares a los del polímero original, pero sus intensidades son ligeramente diferentes. De acuerdo con la literatura, estos resultados sugieren que la tasa de crecimiento de los cristales se ve afectada por la adición de lignina que afecta a la forma y el tamaño de los cristales.



**Figura 4.15.** Patrones DRX PELBD/IND

La Tabla 4.4 muestra el grado de cristalinidad. El grado de cristalinidad se calculó a partir de la relación entre el área bajo los picos y el área total bajo la curva de difracción en el rango del ángulo de Bragg de 0° a 50°.

**Tabla 4.4.** Grado de cristalinidad de mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E

<b>Muestra</b>	<b>Grado de cristalinidad (%)</b>
PELBD	41,37
IND-2.5	38,45
IND-5	39,34
IND-10	39,51
SUZ-E-2.5	39,41
SUZ-E-5	40,33
SUZ-E-10	40,23

El PELBD es un polímero termoplástico semi-cristalino que experimenta un proceso de fusión al ser sometido a calor, lo que resulta en la destrucción de su estructura cristalina. Sin embargo, con la incorporación de lignina, se observa una reducción en el grado de cristalización.

La adición de lignina introduce una nueva interfase en el sistema, asociada a la baja compatibilidad entre la lignina y el PELBD. Esta limitada interacción interfacial reduce el efecto nucleante de la lignina sobre la matriz polimérica. Dado que la lignina es de naturaleza amorfa, su incorporación interfiere en las interacciones entre las cadenas de PELBD, afectando el proceso de cristalización. En consecuencia, se reduce la movilidad segmentaria de las cadenas y se dificulta su organización en estructuras cristalinas.

En particular, se ha observado que el índice de cristalinidad es ligeramente inferior en el caso de IND. Esto podría atribuirse a su mayor peso molecular, que dificulta que las cadenas de PELBD se plieguen y formen regiones ordenadas de cristalización. Este fenómeno sugiere

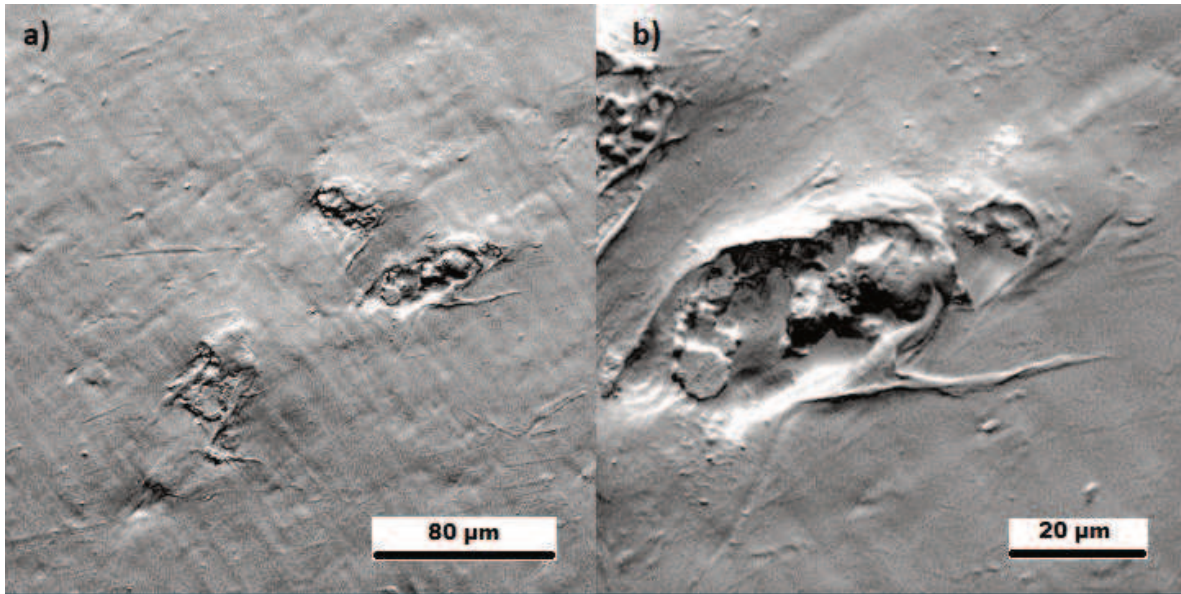
que IND tiene un impacto especialmente notable en la inhibición de la cristalización del PELBD, lo que podría ser beneficioso en ciertas aplicaciones donde se busque reducir la cristalinidad del material final.

No obstante, al analizar los resultados y considerando los errores esperados en la determinación experimental, se observa que el grado de cristalinidad del PELBD se mantiene relativamente constante en presencia de lignina, independientemente de su tipo.

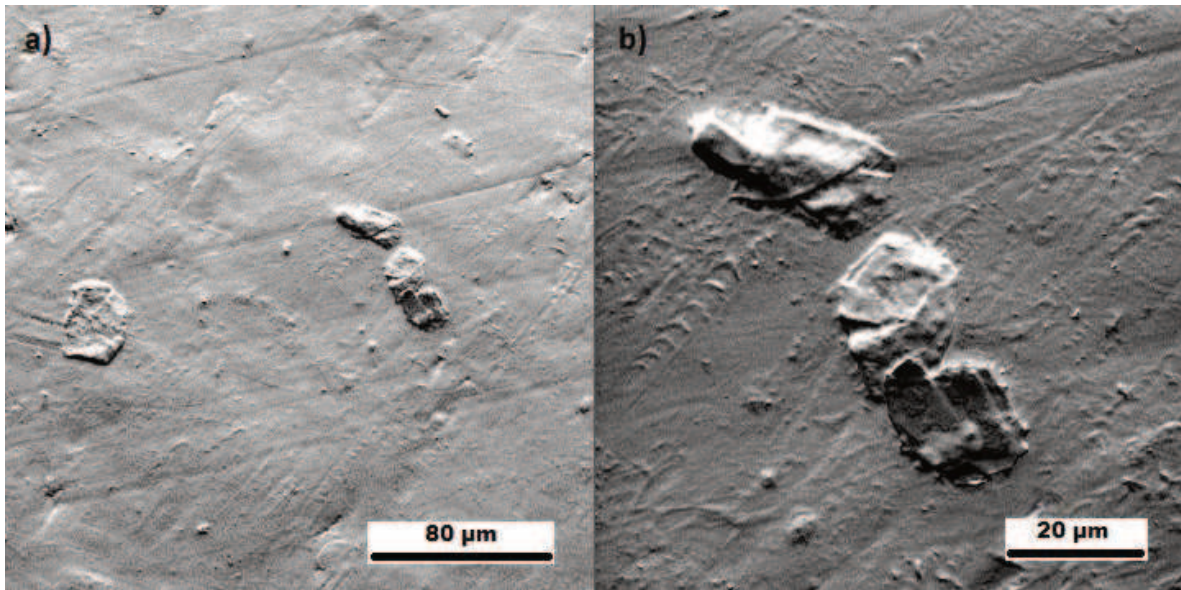
Las micrografías SEM de la superficie fracturada para las mezclas PELBD/IND con 5% y 10% de lignina se muestran en las figuras 4.16 y 4.17. La Figura 4.18 y la Figura 4.19 muestran la morfología de la superficie de las mezclas de PELBD/SUZ-E con el 5% y el 10% de lignina, respectivamente.

La inclusión de lignina IND no modificada en el PELBD produce una textura rugosa en las mezclas, en contraste con SUZ-E, que exhibe una superficie más lisa, tal como se muestra en las figuras. Este contraste en la morfología de la superficie se atribuye a una mejor compatibilidad entre los dos compuestos en el caso de SUZ-E.

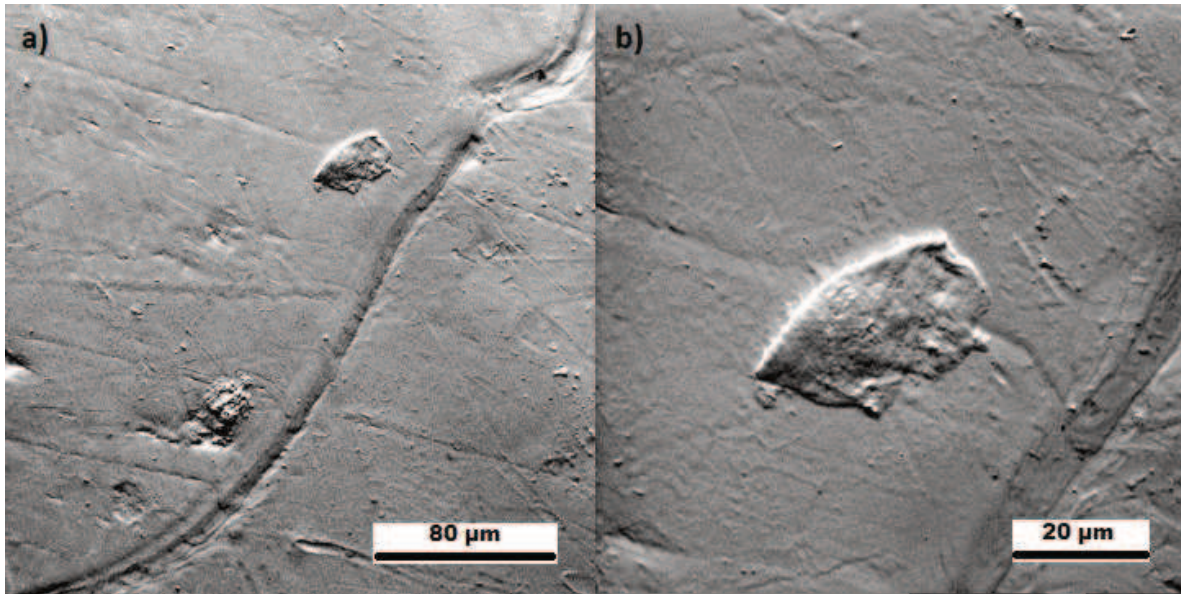
El comportamiento de agregación-dispersión de la lignina está influenciado principalmente por su tamaño de partícula inicial y su capacidad de agregación en estado seco. En las mezclas PELBD/IND y PELBD/SUZ-E, se observan auto-agregados de lignina con un tamaño aproximado de 20-30  $\mu\text{m}$ , lo que sugiere una reducción en su tamaño original (30 - 75  $\mu\text{m}$ ) después del procesamiento. Sin embargo, se observa que la lignina SUZ-E parece estar ligeramente mejor dispersa que la IND en las mezclas, lo que indica una distribución más homogénea de las partículas de lignina en la matriz de PELBD. Esta mejor dispersión puede atribuirse a la modificación química realizada en la lignina SUZ-E, que podría haber mejorado su afinidad con el PELBD y reducido su tendencia a la agregación.



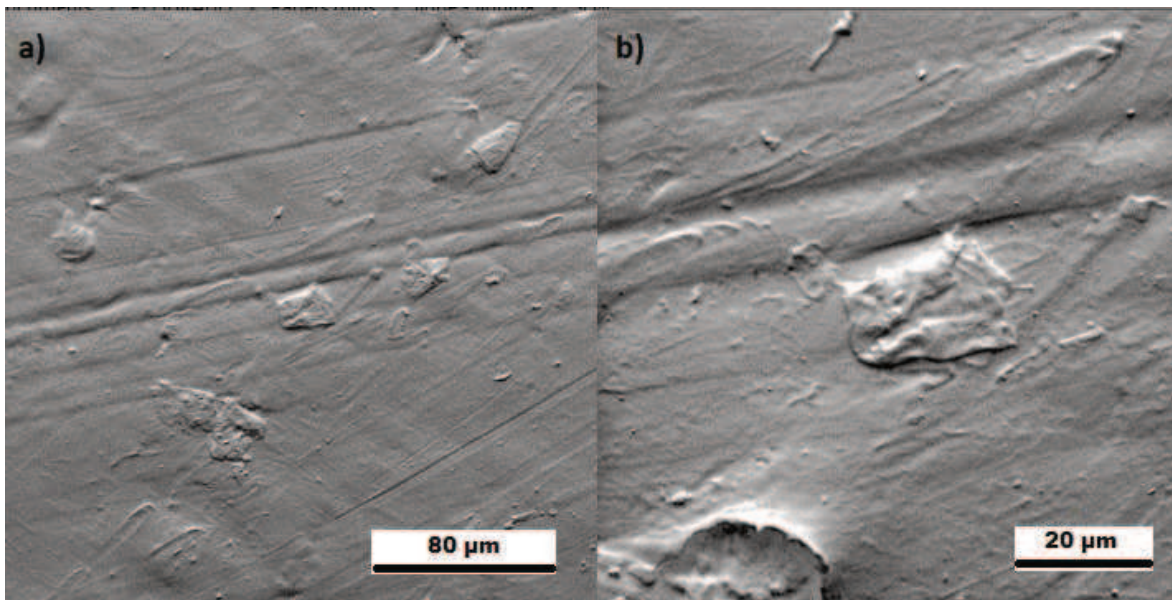
**Figura 4.16.** Imágenes SEM PELBD/IND-5 a)1000X b)3000X.



**Figura 4.17.** Imágenes SEM PELBD/IND-10 a)1000X b)3000X.



**Figura 4.18.** Imágenes SEM PELBD/SUZ-E-5 a)1000X b)3000X.



**Figura 4.19.** Imágenes SEM PELBD/SUZ-E-10 a)1000X b)3000X.

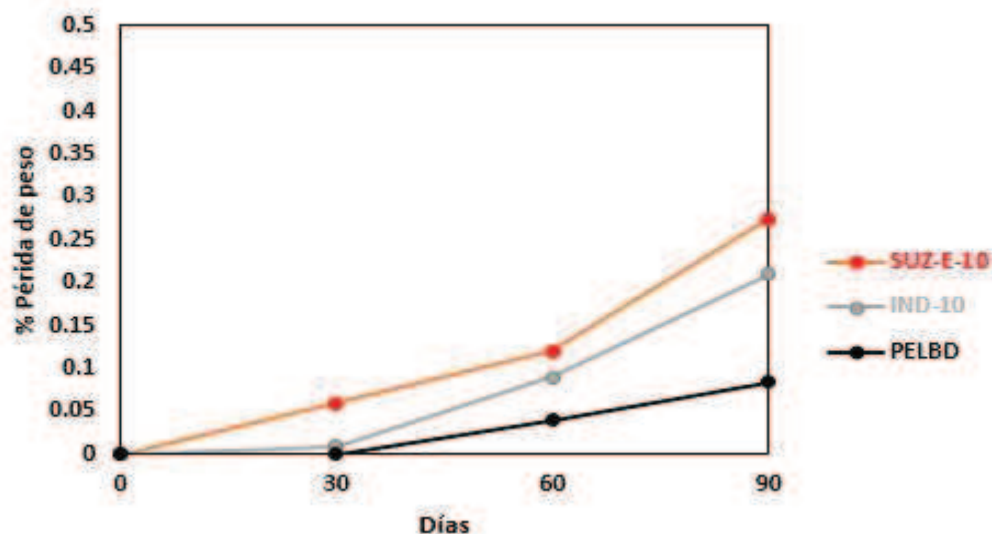
Mediante la modificación química por esterificación se introdujeron grupos éster en la lignina SUZ, los cuales afectan la movilidad de la cadena macromolecular. Como

consecuencia, se observa una disminución de la  $T_g$  y una modificación en el comportamiento de agregación–dispersión de la lignina en la matriz de PELBD durante el procesamiento térmico. Esto sugiere una mejor dispersión de SUZ-E en la matriz de PELBD. Por el contrario, los enlaces de hidrógeno entre las moléculas de SUZ-E y la diferencia de polaridad entre la SUZ-E y la matriz de PELBD no polar promueven la autoagregación de la lignina. Se sabe que los enlaces de hidrógeno formados por grupos hidroxilo alifáticos son más fuertes que los formados por grupos hidroxilo fenólicos (Zhao, 2017). Además, las interacciones no covalentes  $\pi$ - $\pi$  entre los anillos fenilos de la lignina también contribuyen a su agregación. La compatibilidad de la lignina/PELBD depende de la competencia entre la autoagregación de la lignina y la interacción lignina-PELBD.

Los conjuntos de agregados observados en las mezclas de PELBD/IND (Figura 4.16 y Figura 4.17) evidencian una menor dispersión de la lignina, atribuida al elevado peso molecular de la lignina IND, lo cual limita su movilidad y favorece la formación de dominios de mayor tamaño. Asimismo, la mayor aglomeración sugiere la presencia de interacciones intermoleculares más intensas entre las partículas de lignina. En relación con los ensayos de biodegradación, es importante destacar que la pérdida de peso registrada no puede atribuirse exclusivamente a procesos biológicos. En efecto, pueden intervenir otros mecanismos, tales como la solubilización parcial de fracciones de lignina de bajo peso molecular, la lixiviación de compuestos solubles hacia el medio y la fragmentación física del material, particularmente en sistemas con baja adhesión interfacial. Adicionalmente, aunque en menor medida, puede ocurrir degradación superficial del PELBD bajo condiciones prolongadas de exposición. En este sentido, la morfología heterogénea y la presencia de dominios débilmente integrados a la matriz favorecen estos procesos, contribuyendo a la pérdida de masa sin implicar necesariamente una biodegradación completa del sistema.

En relación a los estudios de biodegradación realizados, se evaluó el comportamiento de diferentes materiales frente a la prueba de entierro en suelo, obteniéndose resultados que

evidencian distintos niveles de degradación. En este contexto, los materiales PELBD, IND-10 y SUZ-E-10 mostraron porcentajes de degradación de 0,08, 0,21 y 0,27, respectivamente, como se puede observar en la Figura 4.20. Estos datos permiten concluir que la adición de lignina al material genera un incremento significativo en el porcentaje de degradación. Esto se debe a que la lignina, al poseer numerosos grupos funcionales hidrófilos, actúa como un promotor de la biodegradación, facilitando la interacción con microorganismos y acelerando el proceso de descomposición en el medio natural.



**Figura 4.20.** Prueba de entierro de suelo

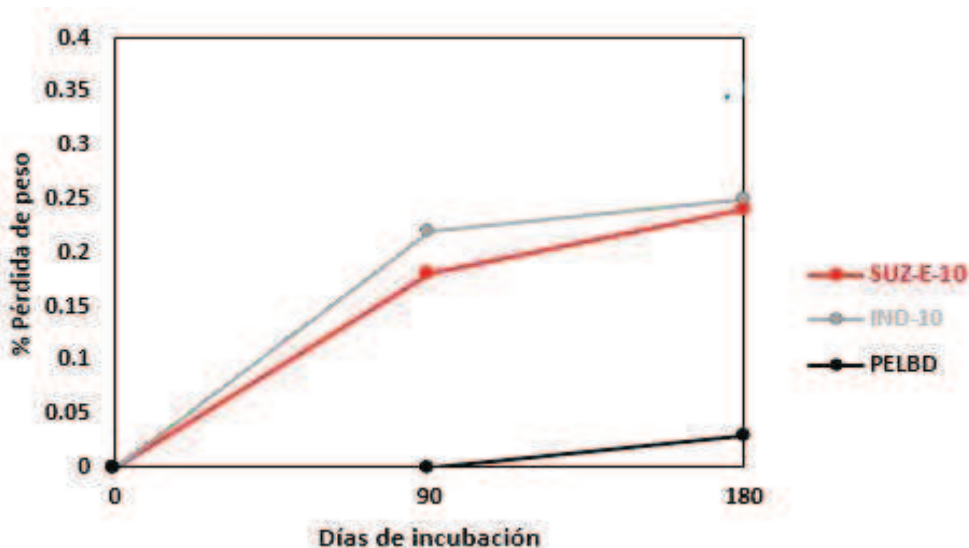
Cuando un polímero posee una superficie hidrofílica, los microorganismos tienden a adherirse a ella con mayor facilidad. Sin embargo, la naturaleza hidrófoba del PELBD puro dificulta esta adhesión, lo que resulta en un menor porcentaje de pérdida de peso en comparación con las mezclas. En contraste, la superficie hidrófila de la lignina facilita el proceso de biodegradación al permitir la adhesión sencilla de los microorganismos a la superficie del polímero. Esta adherencia acelerada promueve el crecimiento microbiano y, en consecuencia, el proceso de degradación.

Una vez que los microorganismos se han adherido a la superficie del polímero, inician su crecimiento utilizando el polímero como fuente de carbono. Este proceso conduce a la ruptura de las cadenas del polímero y a su conversión en fragmentos de bajo peso

molecular. Esencialmente, la afinidad hidrófila de la lignina facilita el acceso de los microorganismos al polímero, lo que aumenta la velocidad de degradación y promueve una mayor eficiencia en la descomposición del material polimérico.

Se observan diferencias significativas entre los valores de pérdida de peso de los materiales compuestos.

Resultados similares se observan para en ensayo de resistencia a hongos (Figura 4.21). La incorporación de lignina hace que el porcentaje de pérdida de peso sea claramente mayor.



**Figura 4.21.** Ensayo de resistencia a hongos

Es importante destacar que, aunque las mediciones realizadas tienen ciertas limitaciones, se observa una diferencia significativa en las tendencias de degradación entre las pruebas de entierro en suelo y las de resistencia a hongos.

En el caso del entierro en suelo, la tendencia muestra un comportamiento exponencial, lo que sugiere que, con el paso del tiempo, la tasa de degradación del material polimérico aumenta de manera notable. Este fenómeno podría estar influenciado por factores como la actividad microbiológica del suelo, la disponibilidad de nutrientes y la exposición a la

humedad, los cuales favorecen la descomposición progresiva del polímero. Cabe mencionar que estas mediciones se realizaron durante un periodo de 90 días, lo que podría influir en la observación de esta tendencia.

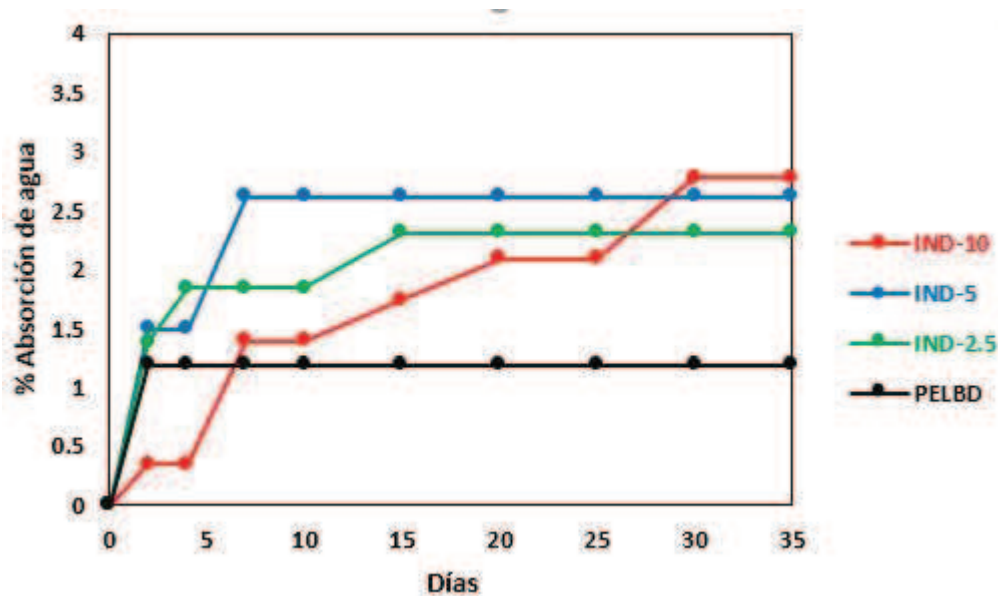
Por otro lado, en la prueba de resistencia a hongos, que se llevó a cabo durante 180 días, la tendencia observada es logarítmica. Esto indica que la degradación del material por acción de los hongos ocurre de manera más gradual y sostenida. A medida que avanza la prueba, la tasa de degradación disminuye progresivamente, lo que podría deberse a que los hongos enfrentan dificultades para penetrar completamente el material o porque el proceso de colonización fúngica alcanza un equilibrio en el tiempo.

Es importante considerar que las diferencias en las escalas de tiempo entre ambas pruebas podrían contribuir a las variaciones observadas en las tendencias de degradación. Estos resultados subrayan la relevancia de tener en cuenta tanto los factores ambientales como biológicos al evaluar la biodegradabilidad de materiales polimérico.

### **3.3. CARACTERIZACIÓN DE FILMS OBTENIDOS**

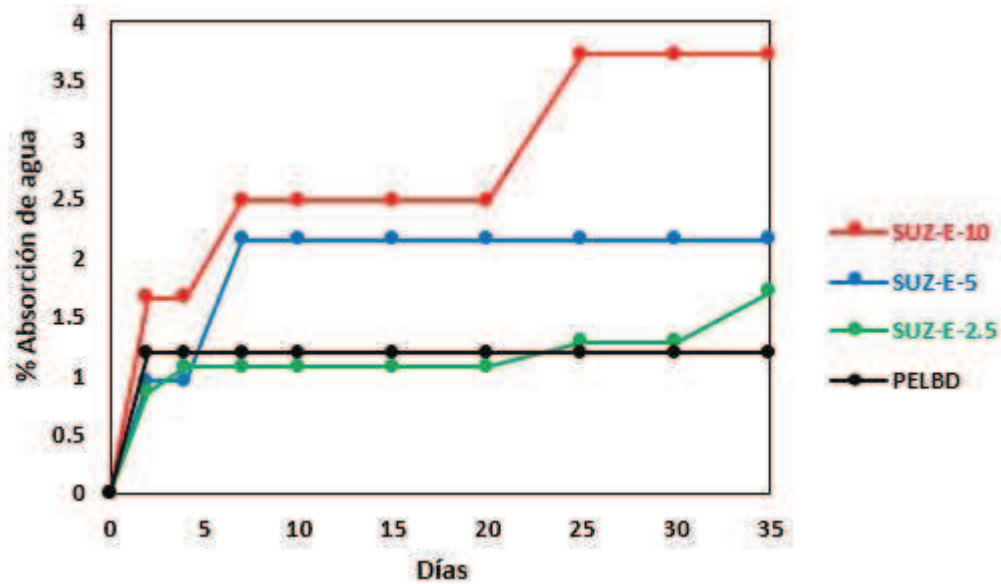
La absorción de agua es una característica importante durante la vida útil y al final de la vida de cualquier material. Los materiales obtenidos están destinados a ser hidrofóbicos para sus aplicaciones y a absorber agua al final de su período útil a fin de promover la biodegradación.

En la Figura 4.22 se muestra la absorción de agua durante 35 días para las películas de PELBD/IND. Existe una relación directa entre la cantidad de lignina añadida y el porcentaje de agua absorbida. Para las películas que contienen 2.5%, 5% y 10% de IND, el porcentaje de absorción final de agua es 2,30%, 2,61% y 2,77% respectivamente. Esto puede atribuirse a los grupos OH de la lignina que la hacen más hidrófila que el PELBD puro. Además, como se ha encontrado en la literatura, se podría suponer que la estructura amorfa de la lignina promueve la flexibilización de la estructura de red de la mezcla.



**Figura 4.22.** Absorción de agua en films (PELBD/IND)

Con respecto a las mezclas PELBD/SUZ-E, de acuerdo con la Figura 4.23, la absorción de agua también aumenta con un contenido de SUZ-E en mayores proporciones. La absorción de agua aumenta lentamente en un período de 35 días. El PELBD puro y las mezclas que contienen 2,5%, 5% y 10% de lignina esterificada absorbieron 1,18%, 1,71%, 2,13% y 3,71% de agua, respectivamente. Para un contenido de lignina inferior al 5%, la absorción de agua es mayor para PELBD/IND en comparación con PELBD/SUZ-E, pero por encima del 5% la absorción de agua es menor. Estos resultados sugieren un mayor efecto de la polaridad sobre el peso molecular para las mezclas con bajas proporciones de lignina y viceversa. Durante los primeros 23 días, la absorción de agua para la SUZ-E-2,5 es casi similar a la del correspondiente PELBD puro, lo que garantiza la hidrofobicidad para las aplicaciones industriales y promueve su degradabilidad al final de su vida útil.



**Figura 4.23.** Absorción de agua en films (PELBD/SUZ-E)

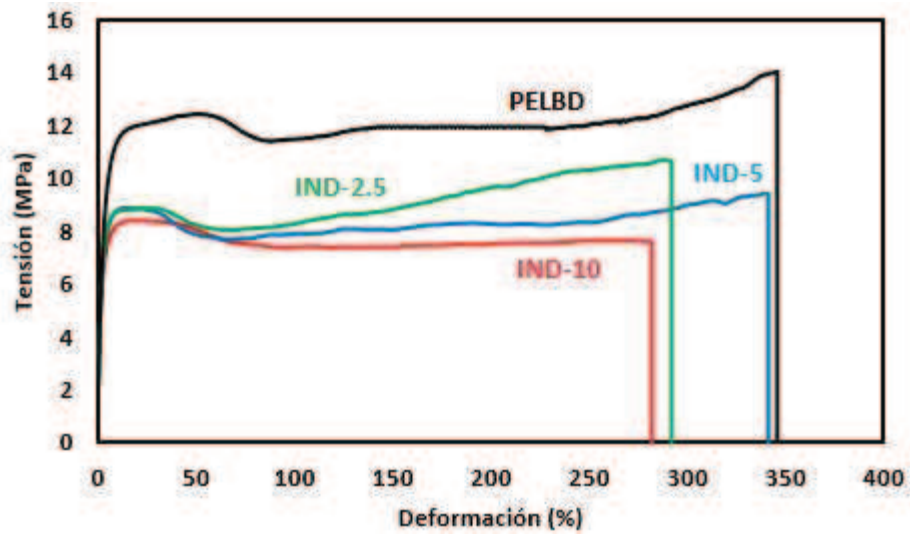
Los procesos de extrusión fuerzan el polímero fundido a través de la boquilla de una extrusora a altas velocidades antes del enfriamiento y la cristalización. Esto conduce a una cristalización inducida por el flujo. Así, se promueve la generación de pequeños cristales que confieren transparencia y rigidez. El valor de luminosidad se registró como L\*blanco cuando se utilizó un fondo blanco, y como L\*negro cuando se utilizó un fondo negro. Con estos valores, se calcula la opacidad. Los valores de L\*negro, L\*blanco y opacidad de las películas obtenidas se presentan en la Tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Opacidad de films

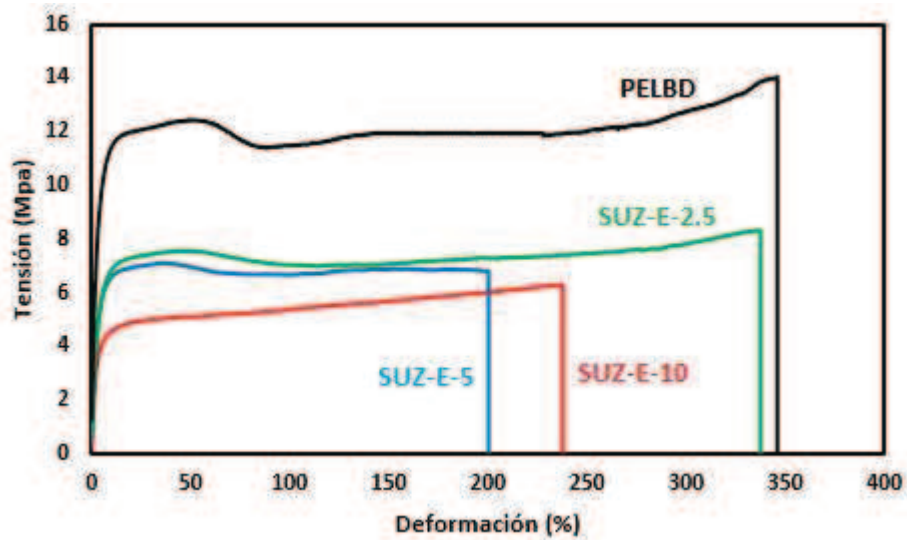
	<b>L*Negro</b>	<b>L*Blanco</b>	<b>% Opacidad</b>
PELBD	44,04	97,92	44,97
IND-2.5	42,55	91,26	46,62
IND-5	42,33	90,54	46,75
IND-10	40,40	84,90	47,58
SUZ-E-2.5	43,46	94,74	45,10
SUZ-E-5	42,73	93,27	45,81
SUZ-E-10	41,23	88,03	46,83

Nótese que después de la extrusión la opacidad de películas PELBD/IND es ligeramente mayor que las de PELBD/SUZ-E probablemente a la menor dispersión del IND en las mezclas como se observa en las micrografías SEM. A medida que se añaden mayores cantidades de lignina, la opacidad de las películas aumenta.

Las curvas de tensión–deformación de las diferentes películas se muestran en las Figuras 4.24 y 4.25, tomando como referencia el PELBD puro. En dichas curvas se distinguen cuatro regiones características. En primer lugar, se observa una región aproximadamente lineal, cuya pendiente corresponde al módulo elástico del material. La segunda región se asocia con el punto de fluencia. A partir de este punto, se produce una reorientación de las fases cristalinas, dando lugar a una etapa de deformación con tensión aproximadamente constante (tercera región). Finalmente, en la cuarta región, las cadenas poliméricas tienden a alinearse progresivamente, lo que provoca un aumento de la tensión hasta la rotura.



**Figura 4.24.** Curvas de tensión-deformación (PELBD/IND)



**Figura 4.25.** Curvas de tensión-deformación (PELBD/SUZ-E)

Las principales propiedades mecánicas de las películas de PELBD, PELBD/IND y PELBD/SUZ-E derivadas de las curvas tensión-deformación se muestran en la Tabla 4.6.

**Tabla 4.6.** Propiedades mecánicas de los films

<b>Muestra</b>	<b>Resistencia a la rotura (MPa)</b>	<b>Elongación a la rotura (%)</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>
PELBD	14,06 ± 1,4	357,41 ± 15,3	323,45 ± 43,1
IND-2.5	9,75 ± 2,4	339,22 ± 43,1	369,52 ± 23,7
IND-5	9,45 ± 2,1	348,35 ± 23,7	352,66 ± 42,4
IND-10	7,51 ± 2,6	290,25 ± 28,5	342,70 ± 50,4
SUZ-E-2.5	9,42 ± 2,0	351,33 ± 21,5	221,27 ± 22,8
SUZ-E-5	8,69 ± 1,7	212,00 ± 16,0	226,34 ± 50,1
SUZ-E-10	7,31 ± 1,8	242,98 ± 19,9	192,86 ± 38,5

A fin de obtener comparaciones entre los materiales, las variables de respuesta (resistencia a la rotura, elongación a rotura, módulo de Young) se sometieron al análisis de varianza (ANOVA) y los resultados se compararon mediante la prueba de Fisher a un nivel de significación de 0,05. Para el tratamiento estadístico se utilizó el programa informático estadístico INFOSTAT (versión 2017). Las medias son significativamente diferentes si  $p < 0,05$ . Los resultados se presentan en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7.** Comparación entre las propiedades de los materiales

<b>Resistencia a la rotura (MPa)</b>	PELBD > SUZ-E-2.5= IND-2.5 = IND- 5 > SUZ-E-5> SUZ-E-10= IND-10
<b>Elongación a la rotura (%)</b>	PELBD = SUZ-E-2.5= IND-2.5 = IND-5 > IND-10 > SUZ-E-10> SUZ-E-5
<b>Módulo de Young (MPa)</b>	IND-2.5 > IND-5 = IND-10 > PELBD > SUZ-E-2.5= SUZ-E-5> SUZ-E-10

No se encontraron diferencias significativas en la elongación a la rotura entre las películas de PELBD y las mezclas PELBD/lignina con un 2,5% de SUZ-E y hasta un 5% de IND, pero la resistencia a la tracción disminuyó aproximadamente un 30%. Los auto-agregados y los

aglomerados conducen a una mala distribución de la tensión debido a la falta de adhesión interfacial causando el deterioro de propiedades. El módulo de Young es mayor para mezclas PELBD/IND que para PELBD/SUZ-E. Este resultado concuerda con muchos autores que han demostrado que la adición de lignina no modificada imparte rigidez a la matriz polimérica, pero una reducción de la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura (Anwer,2015).

La reducción de la rigidez para las mezclas PELBD/SUZ-E está de acuerdo con Dehne (2016) que evaluaron propiedades de mezclas de lignina de madera dura de Kraft esterificada/PEAD y con Luo (2017) para mezclas la lignina de madera blanda de Kraft esterificada/PP. La baja polaridad y el bajo peso molecular (baja Tg) de la SUZ-E promueve la movilidad de la lignina debido a la falta de interacción entre la lignina y la poliolefina, según Toriz (2002) y conlleva a una redistribución o una mejor compatibilidad en situaciones de tensión.

La ausencia de mejora en la tenacidad de las mezclas PELBD/lignina puede atribuirse principalmente a la formación de auto-agregados y aglomerados de lignina, cuyo tamaño promedio de 20-30  $\mu\text{m}$ , aunque reducido respecto a su tamaño inicial de 30-75  $\mu\text{m}$ , no permite una distribución uniforme en la matriz. En particular, los agregados no son uniformes: en las mezclas PELBD/SUZ-E, los agregados de lignina están más dispersos, lo que sugiere una distribución más homogénea gracias a la modificación química de la lignina SUZ-E, mientras que en las mezclas PELBD/IND los agregados son más grandes y forman aglomerados, indicando una menor dispersión y una distribución menos uniforme. Esta falta de homogeneidad genera áreas débiles donde la tensión no se distribuye adecuadamente, lo que afecta negativamente la resistencia a la tracción y la capacidad del material para absorber energía.

### **3.4. COMPARACIÓN DEL DESEMPEÑO DE LIGNINAS EN PIEZAS INYECTADAS (CAPÍTULO 3) Y PELÍCULAS FLEXIBLES (CAPÍTULO 4)**

Al comparar los resultados del Capítulo 3 (piezas moldeadas por inyección) con los del Capítulo 4 (películas flexibles), se advierten diferencias claras en el comportamiento de las mezclas.

En el moldeo por inyección, todas las ligninas en su forma original pudieron procesarse sin mayores inconvenientes, dando lugar a probetas con propiedades mecánicas aceptables e incluso con mejoras en la rigidez en algunos casos. En cambio, en la fabricación de películas las limitaciones fueron más marcadas: tanto la lignina SUZ sin modificar como VIX no lograron procesarse de manera adecuada, y lo mismo ocurrió con la versión injertada de SUZ (SUZ-G), lo que evidenció que la modificación por injerto no resultó eficaz para mejorar la compatibilidad con la matriz. En este caso, sólo la lignina IND sin modificar y la SUZ esterificada permitieron obtener películas uniformes, lo que demuestra que la esterificación fue clave para favorecer la procesabilidad y compatibilidad de la lignina con el PELBD.

En cuanto a las propiedades mecánicas, las piezas inyectadas mostraron un desempeño más equilibrado, donde la incorporación de ligninas no alteró de forma negativa la resistencia ni la ductilidad, e incluso aumentó la rigidez en algunos sistemas. En cambio, las películas fueron más sensibles: la resistencia disminuyó y aparecieron efectos asociados a la formación de aglomerados de lignina, aunque la ductilidad se mantuvo en niveles aceptables a bajas concentraciones. La rigidez también mostró un comportamiento distinto, aumentando con IND, pero reduciéndose con SUZ-E, lo que refleja la influencia de la modificación química en la respuesta bajo tensión.

Desde el punto de vista térmico, en ambos casos la lignina contribuyó a mejorar la estabilidad del polímero, aunque en las películas la esterificación de SUZ no sólo redujo su transición vítrea, facilitando el procesado, sino que también reforzó su resistencia a la

degradación. En cuanto a la dispersión, las piezas inyectadas mostraron partículas más finas y homogéneas, mientras que en las películas se observaron agregados más grandes, aunque con una ligera mejora en el caso de SUZ-E frente a IND, atribuida a su menor polaridad.

Finalmente, en términos de biodegradabilidad, en ambos capítulos la incorporación de lignina aceleró la descomposición en suelo y la acción de hongos.

En síntesis, mientras el moldeo por inyección toleró la incorporación de ligninas sin modificar con resultados positivos o neutros, la producción de películas requirió necesariamente una modificación química como la esterificación para alcanzar una procesabilidad aceptable, aunque con el costo de un desempeño mecánico algo más limitado.

#### **4. CONCLUSIONES**

No se lograron obtener películas procesables empleando lignina SUZ (sin modificar), VIX (sin modificar) y SUZ-G, lo que indica que la modificación de lignina mediante copolimerización por injerto no fue efectiva para mejorar su compatibilidad con la matriz polimérica.

Sin embargo, se logró desarrollar películas de mulching a base de PELBD y lignina con propiedades mejoradas en términos de opacidad, características térmicas y biodegradabilidad. Estas películas, formuladas con lignina IND (sin modificar) y SUZ-E (modificada por esterificación), demostraron un desempeño mecánico aceptable y una capacidad de absorción de agua adecuada, representando una alternativa económicamente viable y ambientalmente sostenible en comparación con las películas convencionales de PELBD.

El análisis estructural reveló la presencia de autoagregados de lignina en las películas procesables, lo que sugiere una tendencia a la aglomeración dentro de la matriz polimérica.

En términos mecánicos, se observó que la rigidez fue mayor en las mezclas de PELBD con lignina de madera blanda (IND) en comparación con las formulaciones que contenían lignina de madera dura esterificada (SUZ-E). No obstante, con el aumento del contenido de lignina en la matriz, se evidenció una disminución en la resistencia a la tracción y la elongación en el punto de ruptura, lo que podría deberse a una distribución heterogénea de la fase de lignina dentro de la matriz polimérica.

A pesar de esta reducción en la resistencia mecánica, los ensayos de deformación indicaron que las mezclas de PELBD con un 2,5% de SUZ-E y hasta un 5% de IND presentaron valores de elongación en el punto de ruptura estadísticamente comparables al PELBD puro. Estos resultados sugieren que la incorporación de estos modificadores en bajas concentraciones no compromete significativamente la ductilidad del material, lo que resulta prometedor para su aplicación en films agrícolas.

Por otro lado, el análisis de absorción de agua mostró que la formulación SUZ-E-2.5 exhibió un comportamiento similar al PELBD puro durante los primeros 23 días de exposición, lo que indica que su resistencia a la humedad no se ve afectada significativamente en dicho período. Este aspecto es crucial para garantizar la estabilidad y funcionalidad de las películas en condiciones de campo.

# Capítulo 5

Nuevas estrategias para mejorar las propiedades funcionales de películas flexibles: estudio preliminar

## 1. INTRODUCCIÓN

En el Capítulo 4 se presentó la obtención de películas flexibles a partir de mezclas de lignina SUZ-E con PELBD. En particular, estas formulaciones presentaron características térmicas superiores al PELBD virgen, con un incremento del 9,2 % en la temperatura de degradación al 50% (T 50%) para la mezcla SUZ-E-2.5. Además, mostraron un comportamiento mecánico estadísticamente comparable al del PELBD puro para las mezclas con 2,5 % de lignina (resistencia: 9,42 MPa, módulo de Young: 221,27 MPa), y una absorción de agua controlada durante los primeros días de exposición (con un valor de 1,71 % a los 35 días, muy próximo al 1,18 % del PELBD virgen). Estos resultados indican que la incorporación de SUZ-E permite obtener materiales más sostenibles sin comprometer significativamente la funcionalidad del film en aplicaciones tales como acolchados agrícolas.

A partir de estos resultados preliminares, surge la necesidad de profundizar en el estudio de estrategias que permitan optimizar dichas características, con especial énfasis en la resistencia mecánica, la estabilidad térmica, la absorción de agua de las películas y la biodegradabilidad. Si bien se observaron mejoras en biodegradabilidad, y elongación a bajas concentraciones de lignina, alcanzar niveles superiores en estas propiedades permitiría extender el uso de estos materiales a aplicaciones más exigentes, como films de acolchado en cultivos intensivos de terrenos irregulares o zonas con alta variabilidad térmica, donde el film debe adaptarse sin romperse. Además, una mayor resistencia de los materiales permitiría el desarrollo de envases biodegradables para productos agrícolas

El PE es un polímero ampliamente utilizado debido a su buena procesabilidad, flexibilidad y resistencia al impacto. Sin embargo, su origen fósil y su limitada biodegradabilidad han impulsado la búsqueda de alternativas que incorporen componentes más sostenibles, sin comprometer sus prestaciones técnicas (Siracusa, 2012; Rhim, 2013). Una de las estrategias más exploradas para mejorar el desempeño consiste en la incorporación de cargas funcionales, tanto orgánicas como inorgánicas, que favorezcan la interacción con la matriz y con posibles biocomponentes como la lignina (Arrieta, 2017; Tharanathan, 2003). En

particular, la adición de fibras vegetales, residuos agroindustriales y nanopartículas minerales ha demostrado ser efectiva para incrementar la rigidez, la resistencia mecánica y la estabilidad térmica de los materiales compuestos (Morales Escobar, 2023).

El estudio del efecto de estas cargas resulta especialmente relevante, ya que permiten modificar y optimizar de forma significativa diversas propiedades físicas, químicas y mecánicas de los polímeros. Entre los compuestos comúnmente utilizados se encuentran minerales, agentes de refuerzo, plastificantes, estabilizantes térmicos y antioxidantes, los cuales actúan mediante mecanismos a escala micro y nanoestructural. Su incorporación permite ajustar características como la resistencia a la tracción, la durabilidad, la rigidez y la estabilidad frente a condiciones ambientales, lo cual resulta clave para el desarrollo de materiales más eficientes y sostenibles (Dos Santos, 2022)

De forma complementaria, los tratamientos de modificación química, como la aplicación de radiación, han demostrado ser eficaces para incrementar la compatibilidad entre la matriz polimérica y lignina incorporada, favoreciendo una mejor dispersión y una mayor transferencia de esfuerzos mecánicos (Moad, 2006). Entre estas técnicas, la irradiación con haces de electrones se destaca como una herramienta física ampliamente utilizada para modificar las propiedades de los polímeros sin necesidad de añadir compuestos químicos. La exposición controlada a diferentes dosis de radiación puede inducir cambios significativos en la microestructura del material, promoviendo procesos como la reticulación, la degradación controlada o el refuerzo de la resistencia térmica y mecánica.

A pesar de los avances alcanzados mediante estas metodologías, persiste la necesidad de explorar nuevas combinaciones de materiales y tratamientos que potencien, de forma sinérgica, las propiedades de las películas flexibles. En particular, los sistemas basados en polímeros parcialmente renovables, como el compuesto PELBD/SUZ -E, representan una alternativa interesante por su equilibrio entre desempeño técnico y sostenibilidad. Sin

embargo, aún requieren ajustes y optimizaciones adicionales para cumplir con los requisitos de aplicaciones más exigentes.

En los últimos años, numerosos estudios han evidenciado que la incorporación de cargas inorgánicas de alta estabilidad térmica, como óxidos metálicos (MgO, SiO<sub>2</sub>, ZnO), a matrices poliméricas conteniendo lignina ha permitido el desarrollo de materiales compuestos con propiedades mejoradas para aplicaciones avanzadas (Jędrzejczak, 2021). Esta estrategia se sustenta en la capacidad de la lignina para interactuar a nivel molecular con estas cargas, generando estructuras híbridas que exhiben comportamientos sinérgicos. El elevado contenido de grupos funcionales de la lignina mejora la compatibilidad entre la matriz polimérica y las cargas inorgánicas, favoreciendo una dispersión homogénea y reduciendo la tendencia a la agregación de partículas. Entre los beneficios reportados, se destacan la mejora en la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad y la estabilidad térmica. Las cargas inorgánicas actúan como barreras frente a la difusión de calor y oxígeno, retrasando así el inicio de la degradación térmica (Hemath, 2020). Además, sus estructuras rígidas incrementan la rigidez del material final (Chandran, 2024)

Más allá de los óxidos metálicos, ha cobrado interés el uso de materiales alternativos como la ceniza de cascarilla de arroz, un subproducto agrícola de bajo costo y alta disponibilidad. En Argentina, la industria arroceras produce grandes cantidades de cascarilla como residuo, especialmente en las provincias del Litoral (Corrientes, Entre Ríos, Formosa), donde se concentra la mayor producción nacional de arroz. Esta biomasa, difícil de reutilizar en otras industrias por su bajo valor nutricional, representa una fuente accesible y sostenible para la obtención de cargas inorgánicas aplicables en materiales compuestos.

La ceniza de cascarilla de arroz se genera durante la combustión de la cascarilla, transformando un residuo orgánico en un material predominantemente inorgánico, con un alto contenido de sílice amorfa. Su obtención implica una etapa inicial de calentamiento a 300–350 °C por 40 minutos para volatilizar agua e hidrocarburos, seguida de una

combustión a 600 °C durante 1 hora para obtener la ceniza final (Alfaro, 2013). En promedio, por cada 1000 toneladas de arroz cosechado se generan cerca de 200 toneladas de biomasa residual. A través de procesos de pirólisis (descomposición térmica en ausencia de oxígeno), se obtienen subproductos gaseosos, líquidos y sólidos ricos en carbono. La cascarilla carbonizada, generada en hornos rotatorios a 500–700 °C, adquiere una estructura porosa de carbono debido a la descomposición térmica de celulosa y lignina [3]. Aunque estos dos componentes se descomponen térmicamente, generando subproductos volátiles y un residuo sólido rico en carbono (char), algunos análisis como TGA pueden evidenciar trazas de grupos funcionales remanentes. Por ello, en ciertos casos se hace referencia a “residuos lignocelulósicos” en el char, aunque estructuralmente ya no se conserve la lignocelulosa original. Esta denominación suele aludir más al origen del material que a su composición química actual.

Composicionalmente, la cascarilla de arroz está formada en su mayoría por materiales orgánicos (principalmente hemicelulosa, celulosa y lignina), junto con un 17–20 % de cenizas, en las que el principal componente es el dióxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) (Monteiro, 2019). Cuando la combustión se realiza en condiciones con mayor disponibilidad de oxígeno, típicamente en zonas más externas del montículo de quema, se obtiene ceniza negra, la cual contiene aproximadamente un 54 % de sílice y un 44 % de carbono no quemado (Arjmandi, 2015). Esta elevada proporción de carbono indica la presencia de residuos lignocelulósicos parcialmente pirolizados, lo que puede influir en las propiedades térmicas, químicas y mecánicas del material final.

La incorporación de cascarilla de arroz en matrices de PE, particularmente en PELBD, ha demostrado ser una estrategia efectiva para mejorar ciertas propiedades sin comprometer significativamente el desempeño global del material. Diversos estudios reportan que la ceniza de cascarilla de arroz actúa como un refuerzo rígido que incrementa el módulo de elasticidad, la rigidez y, en algunos casos, la resistencia a la tracción, especialmente a concentraciones moderadas (~10–20%) y con una adecuada compatibilización entre fases

(Ezenkwa, 2022). A su vez, su incorporación mejora la estabilidad térmica de las películas al aumentar la temperatura de degradación y el residuo carbonoso (Yiga, 2022). En cuanto a la absorción de agua, si bien la ceniza de cascarilla de arroz aporta cierta polaridad, los compuestos resultantes mantienen una baja absorción comparable al PE puro, lo cual es ventajoso en aplicaciones expuestas a humedad, como los films agrícolas (Ghazali, 2020). Por otro lado, aunque la CA no es biodegradable, su inclusión reduce la cantidad de polímero fósil por unidad de masa y, en matrices biodegradables, puede incluso favorecer la descomposición microbiana sin afectar las propiedades mecánicas (Beig, 2020).



**Figura 5.1.** Cenizas de cascarilla de arroz

Por otro lado, la incorporación de cargas orgánicas funcionales ha demostrado ser altamente efectiva como estrategia para mejorar las propiedades de mezclas poliméricas basadas en matrices termoplásticas y lignina. En particular, las nanoarcillas modificadas representan una opción prometedora por su capacidad para mejorar el rendimiento mecánico y térmico del sistema

Las nanoarcillas, estructuralmente formadas por silicatos de aluminio, poseen una naturaleza inorgánica que puede ser modificada para mejorar su compatibilidad con matrices poliméricas. A través de procesos de intercambio iónico, los cationes inorgánicos

presentes entre sus capas son reemplazados por cationes orgánicos, típicamente iones alquilamonio, lo que otorga a la arcilla un carácter organofílico. Esta modificación resulta clave para favorecer su dispersión y compatibilización, especialmente en matrices que contienen grupos polares (Usmani, 2021).

La montmorillonita (MMT), cuya fórmula general es  $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$ , es la nanoarcilla más estudiada. Se trata de una esmectita con estructura laminar, carga superficial negativa moderada y elevada capacidad de intercambio catiónico, propiedades que la hacen ideal para su funcionalización superficial (Idumah, 2022). Sin embargo, su naturaleza hidrofílica en estado natural limita su uso directo en polímeros, requiriendo previamente su transformación a formas organofílicas para lograr una buena interacción con la matriz (Hossain, 2023).

Las MMT modificadas ofrecen una elevada relación superficie-volumen y excelente capacidad de dispersión, lo que permite la formación de estructuras intercaladas o exfoliadas dentro de la matriz polimérica. Estas morfologías, que dependen del grado de penetración de las cadenas del polímero entre las capas de arcilla, permiten mejorar significativamente propiedades clave como la resistencia mecánica, la estabilidad térmica y la resistencia al agrietamiento (Buruga, 2019).

Las bentonitas, rocas sedimentarias ricas en minerales del grupo de las esmectitas y compuestas principalmente por MMT, son una fuente común de estas arcillas. Su estructura laminar, su capacidad de expansión y su superficie activa las convierten en un refuerzo eficaz en la fabricación de nanocompuestos. En particular, la modificación con sales de amonio cuaternario ha demostrado mejorar notablemente su compatibilidad con matrices termoplásticas, potenciando así las propiedades finales del material compuesto (Janeni, 2021).

La incorporación de MMT organomodificada en matrices de PE incluyendo PEAD, PEBD y PELBD, ha demostrado ser una estrategia eficaz para mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas, especialmente en aplicaciones como films agrícolas. Diversos estudios han reportado que contenidos bajos de MMT (~3–5 % p/p) pueden incrementar significativamente la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad del PE, con mejoras del orden del 40–50 % respecto al polímero puro, gracias a la formación de estructuras intercaladas o exfoliadas que refuerzan la matriz (Sinha, 2003). Además, se ha observado una mejora en la estabilidad térmica, evidenciada por un aumento en la temperatura de degradación del polímero, atribuible a la acción barrera de las capas silicatadas que dificultan la difusión de productos volátiles durante la pirólisis (Alexandre y Dubois, 2000). Para alcanzar estos beneficios es clave lograr una buena compatibilidad entre la nanoarcilla y la matriz polimérica, lo cual se logra mediante procesos de organofilización de la arcilla (con sales de amonio) y el uso de agentes compatibilizantes como PE-g-MA (Utracki, 2007). En cuanto a la absorción de agua, la incorporación de MMT puede generar un leve incremento debido a su carácter parcialmente hidrofílico, aunque este efecto es marginal y no compromete la estabilidad del material en condiciones húmedas (Prajapati, 2017). Por otro lado, dado que se trata de un silicato inorgánico, la nanoarcilla no confiere biodegradabilidad al sistema; sin embargo, puede facilitar la fragmentación superficial del polímero en presencia de agentes prodegradantes (Gao, 2011)



**Figura 5.2.** Nanoarcilla

Además de la incorporación de cargas funcionales, otra estrategia empleada para mejorar las propiedades de películas poliméricas con lignina es la modificación mediante radiación ionizante, como irradiación gamma o por haz de electrones (EB). Esta técnica ha demostrado ser eficaz para mejorar la compatibilidad entre fases, inducir entrecruzamiento de cadenas y modificar la microestructura, incluso en ausencia de compatibilizantes tradicionales (Kumar, 2019; Loretto, 2012). En sistemas como PLA/lignina, la irradiación controlada favoreció la formación de enlaces cruzados, mejorando la cohesión interfacial y la resistencia mecánica. Estos efectos dependen fuertemente de la dosis, el tipo de matriz y la atmósfera del proceso. Si bien la mayoría de los trabajos se han realizado sobre matrices biodegradables, los mecanismos observados son aplicables a otros termoplásticos, evidenciando el potencial de la radiación como herramienta de compatibilización en compuestos con lignina.

Diversos estudios han abordado la aplicación de radiación sobre compuestos de PP con lignina u otros refuerzos lignocelulósicos. Sugano-Segura (2017) evaluaron la irradiación EB en mezclas de PP con lignina Kraft (0–10% p/p), aplicando dosis de 0, 50, 100 y 250 kGy.

Reportaron mejoras moderadas en las propiedades mecánicas, dependientes tanto del contenido de lignina como de la dosis de irradiación.

Asimismo, Shubhra y Alam (2011) investigaron el efecto de la radiación gamma en compuestos de PP con fibras de seda natural, identificando alteraciones estructurales que impactan en el comportamiento mecánico. Aunque este trabajo no incluye lignina como refuerzo, proporciona antecedentes relevantes sobre el efecto de la irradiación en matrices poliméricas con materiales de origen natural.

En el mismo sentido, Alfaro (2013) estudiaron compuestos de PP con ceniza de cascarilla de arroz irradiados con EB, observando mejoras térmicas y mecánicas. En resumen, el tratamiento con radiación ionizante de películas formuladas con matrices termoplásticas/lignina constituye una herramienta eficaz para la modificación de sus propiedades mecánicas y térmicas. Esta técnica permite mejorar la estructura del material y potenciar su rendimiento sin necesidad de incorporar otras fases dispersas, lo que la convierte en una opción versátil para el diseño de materiales.

### **1.1. OBJETIVOS DEL CAPITULO**

El objetivo de este capítulo es evaluar distintos enfoques orientados a optimizar las propiedades mecánicas, térmicas, de absorción de agua y biodegradabilidad de películas flexibles formuladas a partir de mezclas PELBD y lignina esterificada. Mejorar significativamente estas propiedades permitiría ampliar el rango de aplicaciones de estos materiales, haciéndolos viables no solo para usos convencionales (descritos en Capítulo 4), sino también para sistemas más exigentes. Entre ellos se incluyen los films de acolchado en cultivos intensivos, que requieren mayor resistencia mecánica; coberturas sometidas a radiación solar o condiciones ambientales extremas, donde la estabilidad térmica y la integridad estructural son fundamentales; y el desarrollo de envases biodegradables para productos agrícolas, en los que se busca combinar buen desempeño funcional con una menor huella ambiental.

En este contexto, se estudiará por un lado la incorporación de cargas inorgánicas, como la ceniza de cascarilla de arroz, con el fin de incrementar la rigidez, la resistencia y la estabilidad térmica del material. También se analizará la adición de cargas orgánicas, como MMT, que podrían favorecer una mejor dispersión dentro de la matriz polimérica y la formación de redes interfaciales, contribuyendo así a una mejora en la estructura interna y en las propiedades globales del compuesto.

De manera independiente, se investigará el efecto de la irradiación con haz de electrones, aplicando distintas dosis a temperatura ambiente mediante un acelerador de electrones. Este tratamiento busca inducir cambios en la microestructura del material a través de procesos de reticulación, con el objetivo de mejorar su integridad mecánica y su resistencia térmica.

En base a estos enfoques, se plantea la hipótesis de que tanto la incorporación de cargas funcionales (orgánicas e inorgánicas) como la irradiación con haz de electrones, aplicadas por separado, permitirán mejorar significativamente el desempeño del sistema PELBD-SUZ-E, generando materiales con propiedades optimizadas para aplicaciones donde se requiere mayor resistencia mecánica y térmica, sin comprometer los criterios de sostenibilidad.

## **2. TRABAJO EXPERIMENTAL**

### **2.1. MATERIALES UTILIZADOS Y PREPARACIÓN**

#### **2.1.1. Cenizas de Cascarilla de Arroz**

Los residuos de ceniza de cascarilla de arroz provenientes del proceso de combustión de la cascarilla de arroz utilizados para generar energía en calderas de procesamiento de arroz en Brasil (suministrados por agroindustrias locales del estado de Rio Grande do Sul, como Josapar Alimentos S.A., una de las principales exportadoras de arroz en la región), fueron lavados y limpiados para eliminar impurezas inorgánicas gruesas y residuos orgánicos

carbonosos superficiales, mediante enjuague con agua destilada y posterior decantación. Luego, se secaron en un horno con circulación de aire durante 24 horas a 60 °C.

Posteriormente, la ceniza de cascarilla de arroz seca fue molida hasta obtener un polvo fino con un tamaño de partícula igual o menor a 125 µm, utilizando un molino de cuchillas (Tecnal, TE650/1) y un molino de bolas (Chiarotti). Luego, el polvo fue secado nuevamente en un horno con circulación de aire durante 24 horas a 60 °C, con el fin de obtener una ceniza con un contenido de humedad inferior al 1% en peso.

### **2.1.2. Bentonita Natural Brasileña de Color Verde Claro**

La bentonita utilizada en este estudio es una arcilla de color verde claro, de origen brasileño, proveniente de la región de Boa Vista, en el estado de Paraíba (PB), al noreste de Brasil, compuesta principalmente por minerales del grupo de los filosilicatos y con carácter cálcico ( $\text{Ca}^{2+}$ ). Este material fue obtenido mediante extracción directa de yacimientos naturales. Con el objetivo de mejorar su compatibilidad con matrices poliméricas, especialmente en sistemas orgánicos, la bentonita fue sometida a un proceso de modificación superficial basado en la incorporación de una sal de amonio cuaternario.

El procedimiento comenzó con la dispersión de la arcilla en agua desionizada bajo agitación constante durante 30 minutos. A continuación, se transformó en una arcilla sódica mediante la adición de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), manteniéndola en agitación durante 1 hora para facilitar el intercambio de iones  $\text{Ca}^{2+}$  por  $\text{Na}^+$  en los espacios interlaminares. Luego se incorporó la sal de amonio cuaternario, continuando la agitación durante 30 minutos más. La organoarcilla obtenida fue filtrada, lavada con agua desionizada y secada a 60 °C durante 48 horas. Finalmente, se tamizó y caracterizó por difracción de rayos X (XRD) para verificar el incremento en la distancia interlaminar, confirmando así la eficacia del proceso de modificación. Esta transformación confiere a la arcilla propiedades organofílicas, adecuadas para su uso en materiales compuestos de base polimérica.

Existen trabajos que muestran resultados de caracterización correspondientes a las modificaciones realizadas sobre cenizas de cascarilla de arroz y nanoarcillas. En Souza (2024) se describen las propiedades estructurales y composicionales de la ceniza de cascarilla de arroz tras su tratamiento térmico, donde se observa una elevada proporción de sílice amorfa, acompañada de una reducción significativa de impurezas y un aumento en la estabilidad térmica del material. En Kodali (2021) se presentan los efectos de la organomodificación de nanoarcillas mediante intercambio iónico con sales de amonio cuaternario, lo que permitió aumentar la distancia interlaminar, mejorar su carácter hidrofóbico y favorecer la dispersión en matrices poliméricas.

## **2.2. AGREGADO DE CARGAS**

Las mezclas de PELBD/SUZ-E (con 2, 5 y 10% de lignina SUZ-E) en forma de pellets se introdujeron en un extrusor de cabezal simple de película soplada HAAKE Rheomex, 16 mm y relación lignina/D = 25 Thermo Scientific y se obtuvieron películas flexibles. A cada una de las formulaciones se le incorporó, de manera independiente, un 10% de ceniza de cascarilla de arroz y un 2% de nanoarcillas, con el objetivo de evaluar el efecto individual de cada carga añadida. La incorporación del 2% de nanoarcillas corresponde a su alta eficiencia a bajas cantidades debido a su estructura laminar y gran área superficial, mientras que la ceniza de cascarilla de arroz (10 %) se empleó en mayor proporción por tratarse de un relleno particulado con menor actividad superficial, siguiendo criterios similares a los utilizados en trabajos previos (Ortiz, 2014; Goyal, 2017).

El perfil de temperatura utilizado durante la producción de películas flexibles fue 175/175/180/185/190/190 °C.

La Tabla 5.1 presenta un resumen de los films desarrollados mediante la incorporación de nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz:

**Tabla 5.1.** Materiales obtenidos (agregado de nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz)

<b>Nombre</b>	<b>Composición</b>
PELBD	100% PELBD
SUZ-E-2.5-NA	97,5% PELBD – 2,5% SUZ-E + 2% nanoarcillas
SUZ-E-5-NA	95% PELBD - 5% SUZ-E + 2% nanoarcillas
SUZ-E-10-NA	90% PELBD - 10% SUZ-E+ 2% nanoarcillas
SUZ-E-2.5-CA	97,5% PELBD – 2,5% SUZ-E + 10% cenizas de cascarilla de arroz
SUZ-E-5-CA	95% PELBD - 5% SUZ-E + 10% cenizas de cascarilla de arroz
SUZ-E-10-CA	90% PELBD - 10% SUZ-E+ 10% cenizas de cascarilla de arroz

### **2.3. IRRADIACIÓN DE MUESTRAS**

Los films de PELBD y PELBD/SUZ-E (con 2,5, 5 y 10 % de SUZ-E) fueron sometidos a irradiación con haz de electrones (EB) para evaluar mejoras en las propiedades mecánicas. Las muestras fueron expuestas a dosis de 100 y 150 kGy en presencia de aire y a temperatura ambiente, utilizando un acelerador de electrones Dynamitron Job 188 en el Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares de la Universidade de São Paulo (IPEN/USP). Además, se evaluaron como referencia los films de PELBD y PELBD/SUZ-E sin irradiar, con el fin de comparar los efectos de la irradiación sobre sus propiedades.

La Tabla 5.2 presenta un resumen de los films irradiados que posteriormente fueron evaluados.

**Tabla 5.2.** Materiales obtenidos (sometidos a irradiación con haz de electrones)

<b>Nombre</b>	<b>Composición</b>
PELBD	100% PELBD
PELBD – 100 kGy	100% PELBD + 100 kGy
PELBD – 150 kGy	100% PELBD + 150 kGy
SUZ-E-2.5	97,5% PELBD - 2.5% SUZ-E
SUZ-E-2.5- 100 kGy	97,5% PELBD – 2,5% SUZ-E + 100 kGy
SUZ-E-2.5- 150 kGy	97,5% PELBD – 2,5% SUZ-E + 150 kGy
SUZ-E-5	95% PELBD - 5% SUZ-E
SUZ-E-5- 100 kGy	95% PELBD - 5% SUZ-E + 100 kGy
SUZ-E-5- 150 kGy	95% PELBD - 5% SUZ-E + 150 kGy
SUZ-E-10	90% PELBD - 10% SUZ-E
SUZ-E-10- 100 kGy	90% PELBD - 10% SUZ-E+ 100 kGy
SUZ-E-10- 150 kGy	90% PELBD - 10% SUZ-E+ 150 kGy

## **2.4. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES OBTENIDOS**

### **2.4.1 Materiales con Agregado de Cargas**

La estabilidad térmica y biodegradabilidad de las mezclas obtenidas fueron analizadas empleando los procedimientos descritos en el Capítulo 3. Los films obtenidos fueron caracterizados mediante absorción de agua y ensayos mecánicos, las cuales se describen de forma precisa en el Capítulo 4.

### **2.4.2. Materiales Irradiados**

En el caso de los materiales irradiados, fueron caracterizados a través de ensayos mecánicos. Esta decisión se fundamentó en el hecho de que la irradiación induce principalmente modificaciones estructurales a nivel de la red polimérica, a través de procesos de entrecruzamiento o escisión de cadenas. Dichos fenómenos impactan

directamente sobre el comportamiento mecánico del material, siendo este un indicador sensible de los efectos inducidos por la radiación. Por tal motivo, se priorizó la evaluación de propiedades como la resistencia y la elongación a la rotura, con el objetivo de establecer una primera aproximación al efecto de la irradiación sobre el desempeño de los films

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. MATERIALES CON AGREGADO DE CARGAS

Las curvas termogravimétricas para las mezclas con nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz se muestran en la Figura 5.3. y Figura 5.4 respectivamente mientras que los resultados de estabilidad térmica se resumen en la Tabla 5.3 y se comparan con los valores obtenidos previamente en el Capítulo 4

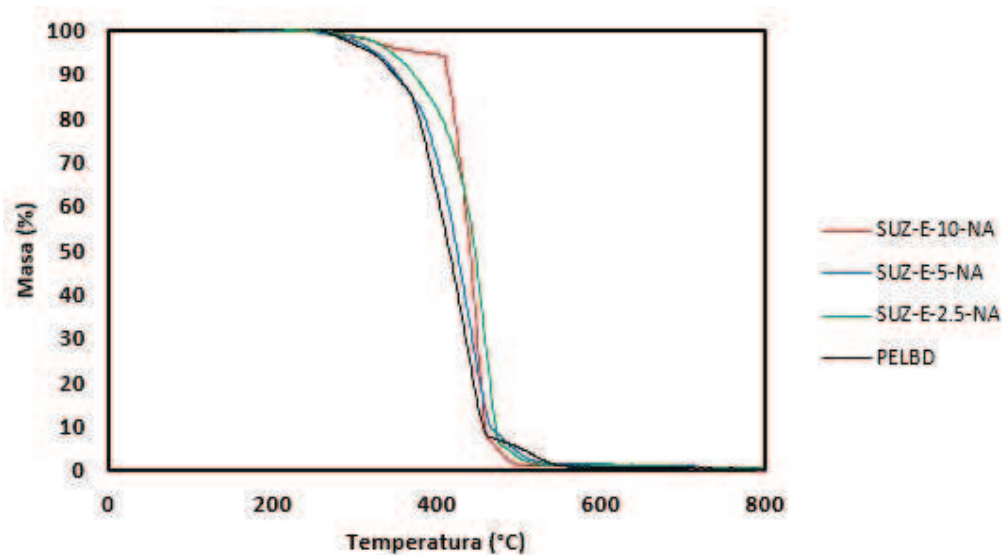
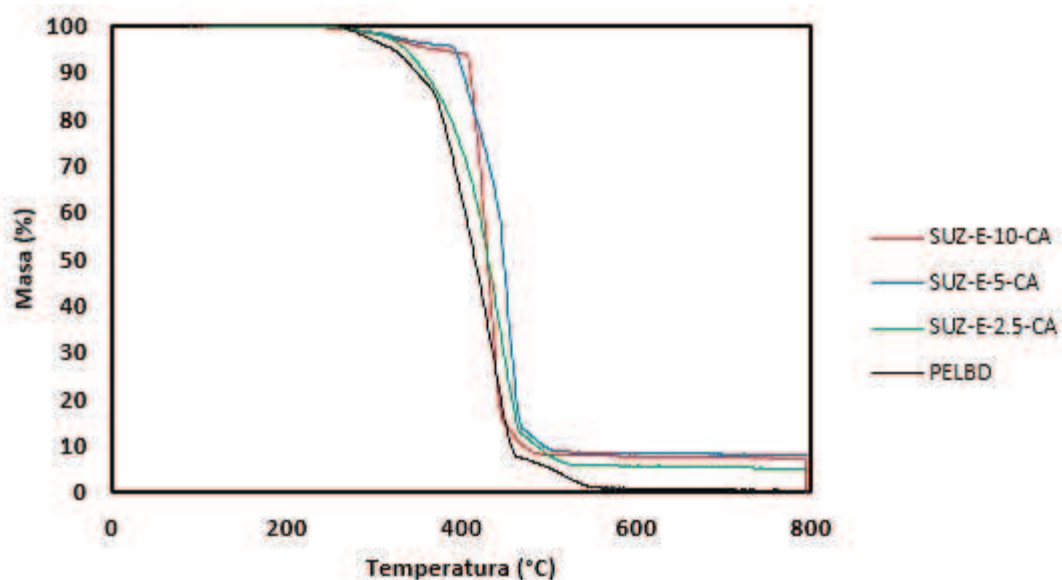


Figura 5.3. TGA SUZ-E-NA



**Figura 5.4.** TGA SUZ-E-CA

**Tabla 5.3.** Estabilidad térmica y absorción de agua (35 días) de los materiales con cargas

Nombre	T50% (°C)	Residuos (%)	Absorción de agua (%)
PELBD	415	0,10	1,18
SUZ-E-2.5	453	0,11	1,71
SUZ-E-5	442	0,18	2,13
SUZ-E-10	444	0,45	3,71
SUZ-E-2.5-NA	448	0,50	1,43
SUZ-E-5-NA	426	0,53	1,93
SUZ-E-10-NA	442	0,09	2,77
SUZ-E-2.5-CA	432	6,93	1,71
SUZ-E-5-CA	441	7,94	2,58
SUZ-E-10-CA	432	7,26	4,47

Tal como se discutió en el Capítulo 4, la incorporación de lignina esterificada en la matriz PELBD incrementó su estabilidad térmica, evidenciado por un aumento en la temperatura de degradación al 50% de pérdida de masa (T50%) (Tabla 5.3). El valor máximo se alcanzó con la formulación SUZ-E-2.5 (453 °C), mientras que concentraciones mayores generaron una leve disminución (444 °C para SUZ-E-10), posiblemente debido a un exceso de fase dispersa que limita las interacciones favorables con la matriz.

La adición de nanoarcillas a las formulaciones con lignina mostró una tendencia variable (Figura 5.3). Mientras que SUZ-E-2.5-NA y SUZ-E-10-NA presentaron valores comparables de T50% (448 °C y 442 °C, respectivamente) en comparación con las mezclas PELBD/lignina sin NA, la formulación SUZ-E-5-NA evidenció una disminución significativa hasta 426 °C. Esta variabilidad podría atribuirse a una dispersión no homogénea de la nanoarcilla o a interacciones diferenciadas entre la carga y la matriz polimérica. Por otra parte, La incorporación de nanoarcillas no tuvo un impacto significativo en la formación de residuos, con valores que oscilaron entre 0,09% y 0,53%, similares al material base.

Por su parte, la incorporación de ceniza de cascarilla de arroz tendió a reducir la temperatura de degradación del sistema PELBD/lignina (Figura 5.4). Se observaron valores de T50% de 432 °C para SUZ-E-2.5-CA y 441 °C para SUZ-E-10-CA, lo que indica que la presencia de residuos lignocelulósicos puede introducir sitios propensos a la degradación térmica anticipada (Tabla 5.3). La adición de ceniza de cascarilla de arroz generó un aumento sustancial en el residuo carbonoso, alcanzando valores de entre 6,93% y 7,94%, con un máximo en SUZ-E-5-CA. Este notable incremento puede atribuirse a la presencia de componentes inorgánicos, como la sílice, característicos de los residuos lignocelulósicos de la cascarilla de arroz, los cuales contribuyen a una mayor resistencia a la combustión y a la formación de carbón.

En resumen, la incorporación de nanoarcillas no produjo cambios significativos en la estabilidad térmica en comparación con las mezclas PELBD/SUZE-5 y PELBD/SUZE-10, mostrando valores comparables de T50%. En cambio, la adición de cenizas tendió a reducir la T50%. Esto indica que la lignina esterificada mejora la estabilidad térmica del PELBD (Capítulo 4), y su combinación con nanoarcillas mantiene dicha mejora, mientras que su combinación con cenizas la disminuye levemente. No obstante, incluso en este último caso, la estabilidad térmica sigue siendo superior a la del PELBD puro.

Por otra parte, los resultados de absorción de agua para las mezclas con nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz se muestran en la Figura 5.5 y Figura 5.6 respectivamente se comparan con los valores obtenidos previamente en el Capítulo 4 (Tabla 5.3)

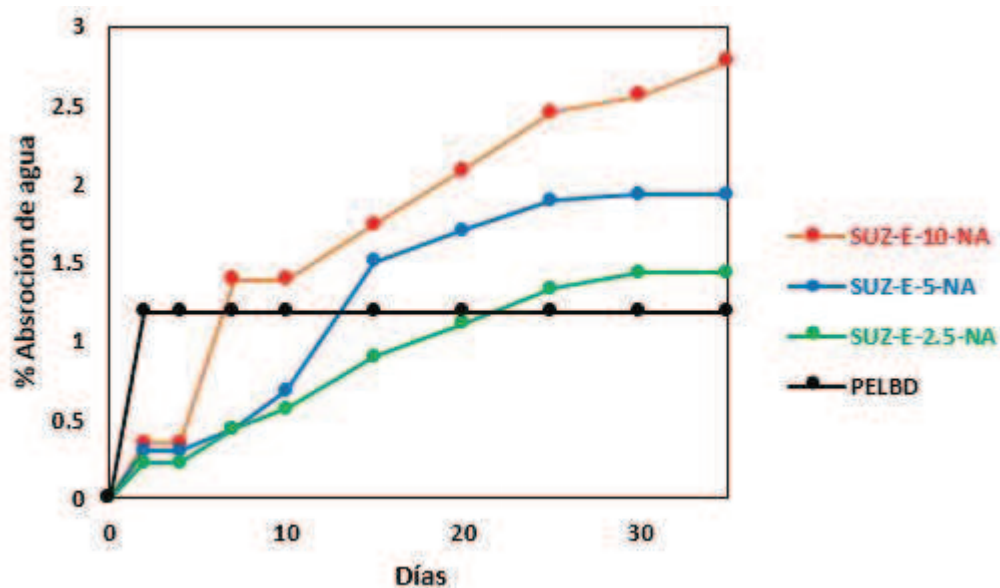


Figura 5.5. Absorción de agua en films (SUZ-E-NA)

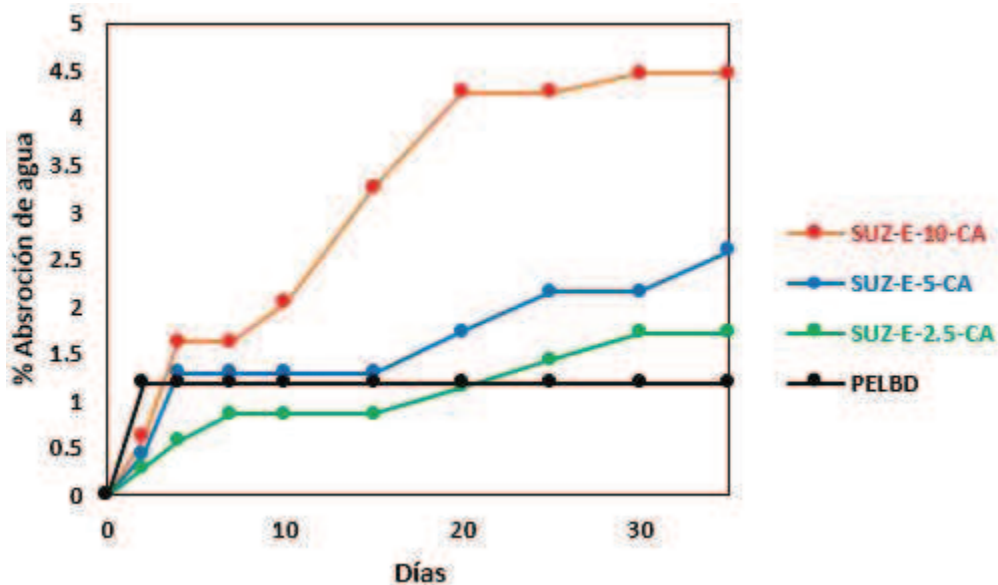


Figura 5.6. Absorción de agua en films (SUZ-E-CA)

La absorción de agua de los materiales PELBD/lignina, ya analizada en el Capítulo 4, mostró un comportamiento acorde a la composición de las formulaciones. El PELBD puro presentó una baja absorción (1,18%) debido a su naturaleza hidrofóbica, mientras que la incorporación de lignina esterificada incrementó progresivamente esta propiedad, alcanzando un valor máximo de 3,71% en SUZ-E-10, en relación con la mayor presencia de grupos funcionales polares.

Las formulaciones que incluyeron nanoarcillas mostraron una reducción en la absorción de agua en comparación con sus equivalentes sin esta carga, observándose esta tendencia en todas las concentraciones evaluadas (2,5, 5 y 10%). Por ejemplo, la muestra SUZ-E-2.5-NA registró un valor de 1,43% al final del ensayo, lo que sugiere que la adición de nanoarcillas puede contribuir a la formación de estructuras más compactas o menos permeables al agua, mejorando así la hidrofobicidad de la mezcla PELBD-SUZ-E. Esta mejora se atribuye a la modificación organofílica de la nanoarcilla utilizada, la cual reduce su afinidad por el agua al reemplazar los cationes sodio de su estructura natural, típicamente hidrofílica, por grupos orgánicos apolares.

En contraste, la incorporación de ceniza de cascarilla de arroz provocó un aumento notable en la absorción de agua, alcanzando un valor máximo de 4,47% en SUZ-E-10-CA. Esta tendencia está relacionada con la naturaleza hidrofílica de los residuos lignocelulósicos presentes en la ceniza de cascarilla de arroz, que tienden a retener humedad debido a su contenido de grupos hidroxilo y compuestos inorgánicos como la sílice.

En conjunto, se observa que la adición de SUZ-E tiende a aumentar la absorción de agua, mientras que la incorporación conjunta de nanoarcillas permite contrarrestar parcialmente este efecto. En todas las concentraciones evaluadas (2,5%, 5% y 10%), se registró una reducción en la absorción hídrica al incorporar nanoarcillas: en SUZ-E-2.5 la disminución fue del 16,37%, en SUZ-E-5 del 9,39%, y en SUZ-E-10 del 25,34%. Por otro lado, ceniza de

cascarilla de arroz incrementa significativamente la absorción de agua, limitando las aplicaciones de este material donde la humedad sea un factor crítico.

Las propiedades mecánicas de las distintas formulaciones fueron significativamente influenciadas por la incorporación de lignina esterificada y la adición de nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz. Los diagramas tensión-deformación representativos de las formulaciones con nanoarcillas y cenizas de cascarilla de arroz se ilustran en la Figura 5.7 y Figura 5.8, respectivamente.

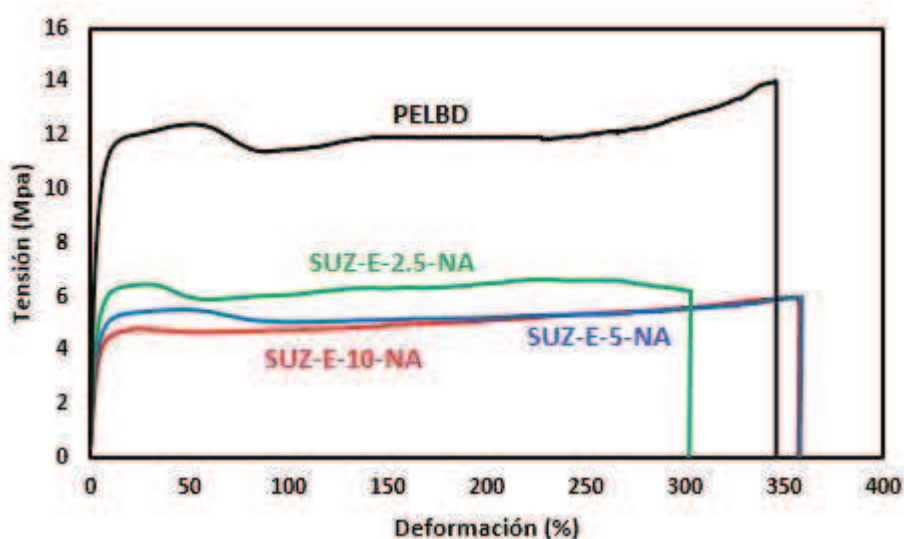
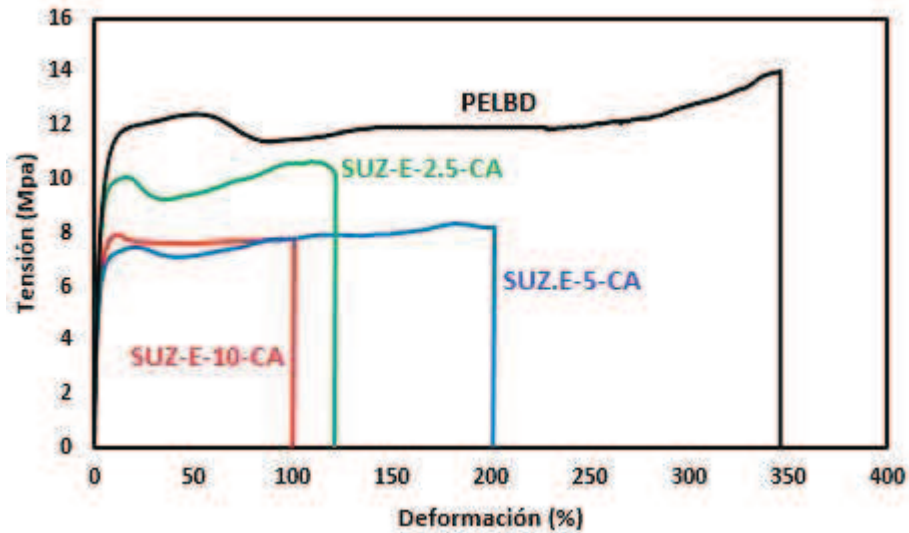


Figura 5.7. Curvas de tensión-deformación (SUZ-E-NA)



**Figura 5.8.** Curvas de tensión-deformación (SUZ-E-CA)

En tanto, los valores experimentales de resistencia a la rotura, elongación a la rotura y módulo de Young para todas las formulaciones evaluadas se presentan en la Tabla 5.4.

**Tabla 5.4.** Propiedades mecánicas de los materiales con cargas

Nombre	Resistencia a la rotura (MPa)	Elongación a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)
PELBD	14,1 ± 1,4	357 ± 15,3	323 ± 43,1
SUZ-E-2.5	9,42 ± 2,0	351 ± 21,5	221 ± 22,8
SUZ-E-5	8,69 ± 1,7	212 ± 16,0	226 ± 50,1
SUZ-E-10	7,31 ± 1,8	242 ± 19,9	192 ± 38,5
SUZ-E-2.5-NA	6,41 ± 1,5	310 ± 18,0	181 ± 30,0
SUZ-E-5-NA	6,60 ± 1,2	350 ± 20,5	185 ± 28,0
SUZ-E-10-NA	5,96 ± 1,3	359 ± 22,4	113 ± 26,0
SUZ-E-2.5-CA	10,6 ± 1,6	125 ± 11,0	306 ± 35,0
SUZ-E-5-CA	8,6 ± 1,9	201 ± 13,5	313 ± 40,2
SUZ-E-10-CA	8,4 ± 1,7	76 ± 9,2	388 ± 42,1

A fin de obtener comparaciones entre los materiales, las variables de respuesta (resistencia a la rotura, elongación a rotura, módulo de Young) se sometieron al análisis de varianza (ANOVA) y los resultados se compararon mediante la prueba de Fisher a un nivel de significación de 0,05. Para el tratamiento estadístico se utilizó el programa informático estadístico INFOSTAT (versión 2017). Las medias son significativamente diferentes si  $p < 0,05$ . Los resultados del análisis estadístico asociado a las mediciones de la Tabla 5.4 se muestran en la Tabla 5.5.

**Tabla 5.5.** Comparación entre las propiedades de los materiales

<b>Resistencia a la rotura (MPa)</b>	PELBD > SUZ-E-2.5-CA > SUZ-E-2.5 = SUZ-E-5 = SUZ-E-5-CA = SUZ-E-10-CA > SUZ-E-10 = SUZ-E-5-NA = SUZ-E-2.5-NA = SUZ-E-10-NA
<b>Elongación a la rotura (%)</b>	SUZ-E-10-NA = PELBD = SUZ-E-2.5 = SUZ-E-5-NA = SUZ-E-2.5-NA > SUZ-E-10 = SUZ-E-5 > SUZ-E-5-CA = SUZ-E-2.5-CA = SUZ-E-10-CA
<b>Módulo de Young (MPa)</b>	SUZ-E-10-CA = PELBD = SUZ-E-5-CA = SUZ-E-2.5-CA > SUZ-E-5 > SUZ-E-2.5 = SUZ-E-10 = SUZ-E-5-NA = SUZ-E-2.5-NA > SUZ-E-10-NA

De acuerdo al Capítulo 4, El PELBD puro presentó una resistencia a la tracción de 14,1 MPa. La adición de lignina redujo progresivamente esta propiedad, alcanzando un mínimo de 7,31 MPa en SUZ-E-10. Las formulaciones con nanoarcillas no lograron recuperar esta pérdida, de hecho, sus resultados fueron inferiores a los obtenidos por las mezclas SUZ-E. En cambio, el agregado de ceniza de cascarilla de arroz en general mejora la resistencia a la tracción en comparación a las formulaciones que contienen solamente PELBD/lignina esterificada, principalmente en concentraciones bajas de lignina (2,5%). A medida que se incrementa la proporción de lignina, el efecto positivo de la ceniza de cascarilla de arroz se atenúa, aunque sigue mostrando un leve efecto compensador respecto a las formulaciones que contienen solamente lignina esterificada.

El PELBD puro mostró un valor de elongación del 357%, reflejando su alta ductilidad. La adición de lignina, sumado al agregado de ceniza de cascarilla de arroz redujo

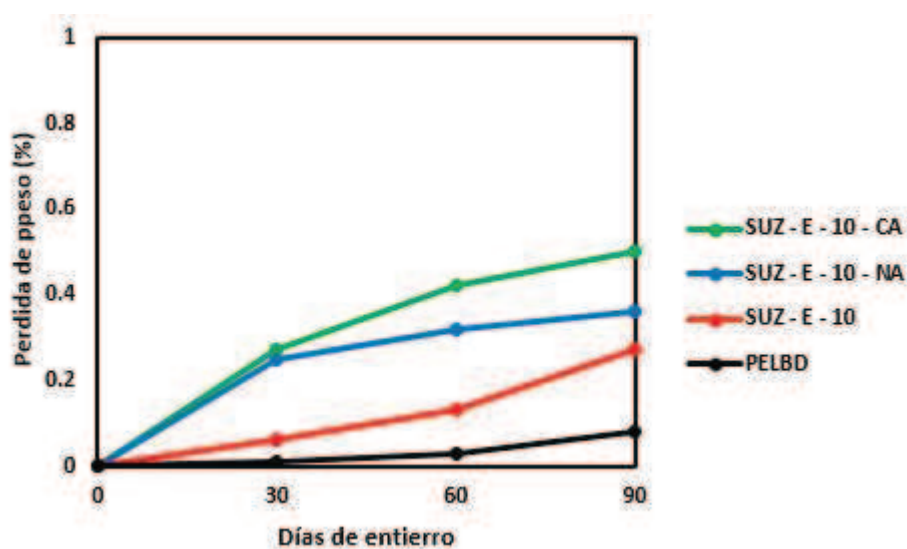
significativamente esta propiedad, con un valor mínimo de 76% en SUZ-E-10-CA, evidenciando el típico efecto de fragilización ("embrittlement") en materiales. Sin embargo, la presencia de nanoarcillas en todas sus proporciones permitió conservar la ductilidad, como se observó por ejemplo en SUZ-E-10-NA, que alcanzó un valor de 359%, comparable al del material base

La rigidez del material, medida mediante el módulo de Young, disminuyó levemente con la adición de lignina, indicando una pérdida de rigidez estructural (ver Capítulo 4). No obstante, la incorporación de ceniza de cascarilla de arroz provocó un aumento significativo de esta propiedad, alcanzando un valor máximo de 388 MPa en SUZ-E-10-CA. Este incremento sugiere que la ceniza de cascarilla de arroz actúa como un refuerzo estructural efectivo, probablemente debido a su naturaleza rígida y contenido inorgánico. En contraste, las formulaciones con nanoarcillas no mostraron mejoras en este parámetro, e incluso presentaron valores inferiores al PELBD puro.

En resumen, La incorporación de ceniza de cascarilla de arroz en las mezclas PELBD/lignina generó mejoras respecto a este material en la resistencia a la tracción y el módulo de Young, especialmente en formulaciones con bajo contenido de lignina, donde actuó como un refuerzo estructural efectivo gracias a su rigidez y naturaleza inorgánica. Comparativamente, estas propiedades fueron superiores a las obtenidas en las mezclas que contenían solo lignina esterificada. Aunque la elongación se redujo significativamente con el agregado de CA, evidenciando un efecto de fragilización, la resistencia mecánica global se vio compensada en parte. En contraste, la adición de nanoarcillas no logró recuperar la resistencia a la tracción perdida por efecto de la lignina, mostrando valores incluso inferiores a los de las formulaciones sin nanoarcillas. No obstante, la presencia de nanoarcillas permitió conservar la ductilidad del material, con valores de elongación comparativamente similares a los del PELBD puro, incluso en formulaciones con alto contenido de lignina. En cuanto a la rigidez, las nanoarcillas no mostraron mejoras significativas, y sus resultados fueron comparativamente inferiores a los del material base,

lo que indica una limitada capacidad de refuerzo estructural frente a la ofrecida por la ceniza de cascarilla de arroz.

Por otro lado, en el marco de ensayos de biodegradabilidad, se evaluó la pérdida de peso de PELBD puro, y sus mezclas con 10% de lignina esterificada -SUZ-E-10- previamente mostrados y analizados en el Capítulo 4, y con el agregado de nanoarcillas (SUZ-E-10-NA) y cenizas de cascarilla de arroz (SUZ-E-10-CA), tras períodos de enterramiento de 30, 60 y 90 días. Los resultados se presentan en Figura 5.9.



**Figura 5.9.** Prueba de entierro de suelo

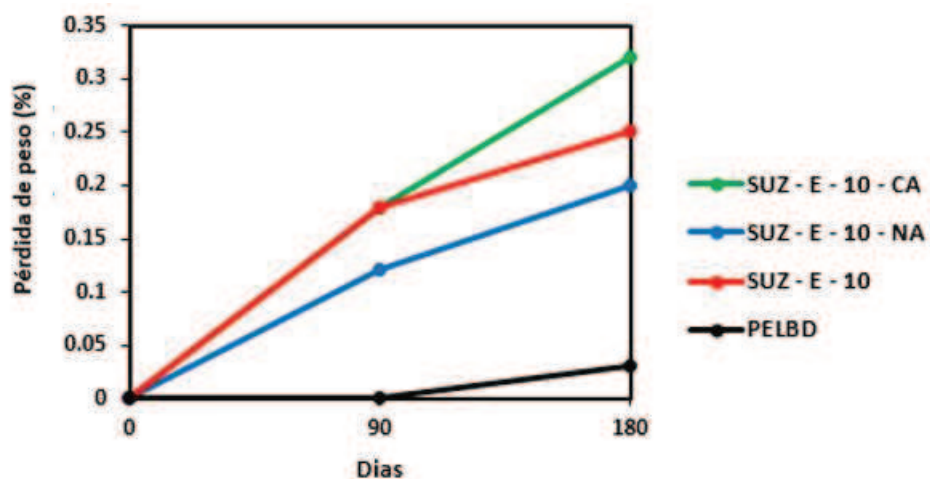
La incorporación de cenizas de cascarilla de arroz condujo a una pérdida de peso aún mayor que la correspondiente a SZ-E-10, superando el 45% tras 90 días. Este resultado sugiere que la ceniza de cascarilla de arroz introduce componentes inorgánicos porosos que podrían facilitar la penetración de agua y la acción de microorganismos, acelerando así el proceso de degradación.

Por otro lado, la incorporación de nanoarcillas también provocó un aumento en la pérdida de peso respecto a SUZ-E-10, aunque en menor medida que la ceniza de cascarilla de arroz. A los 90 días, SUZ-E-10-NA mostró una degradación intermedia, con valores próximos al

38%. Esto indica que las nanoarcillas, aunque no tan efectivas como la ceniza de cascarilla de arroz, contribuyen a aumentar la degradabilidad del material, posiblemente al modificar la morfología interna de la matriz y generar una estructura más accesible al ataque microbiano.

En conjunto, estos resultados demuestran que tanto la ceniza de cascarilla de arroz como las nanoarcillas potencian la biodegradabilidad de las mezclas PELBD/lignina, siendo más marcado el efecto en el caso de la ceniza de cascarilla de arroz.

Además, los resultados obtenidos del ensayo de degradación fúngica *in vitro* realizados con *Aspergillus niger* mostraron una clara diferencia en el comportamiento de los distintos materiales evaluados frente a la acción degradativa del hongo. Los resultados experimentales se presentan en la Figura 5.10.



**Figura 5.10.** Ensayo de resistencia a hongos

Tal como se evidenció en el Capítulo 4, el material SUZ-E-10 presentó una mayor susceptibilidad a la degradación fúngica en comparación con el PELBD puro.

Al adicionar cenizas de cascarilla de arroz, se observó un marcado incremento en la pérdida de peso, indicando que la ceniza de cascarilla de arroz actúa como un facilitador del

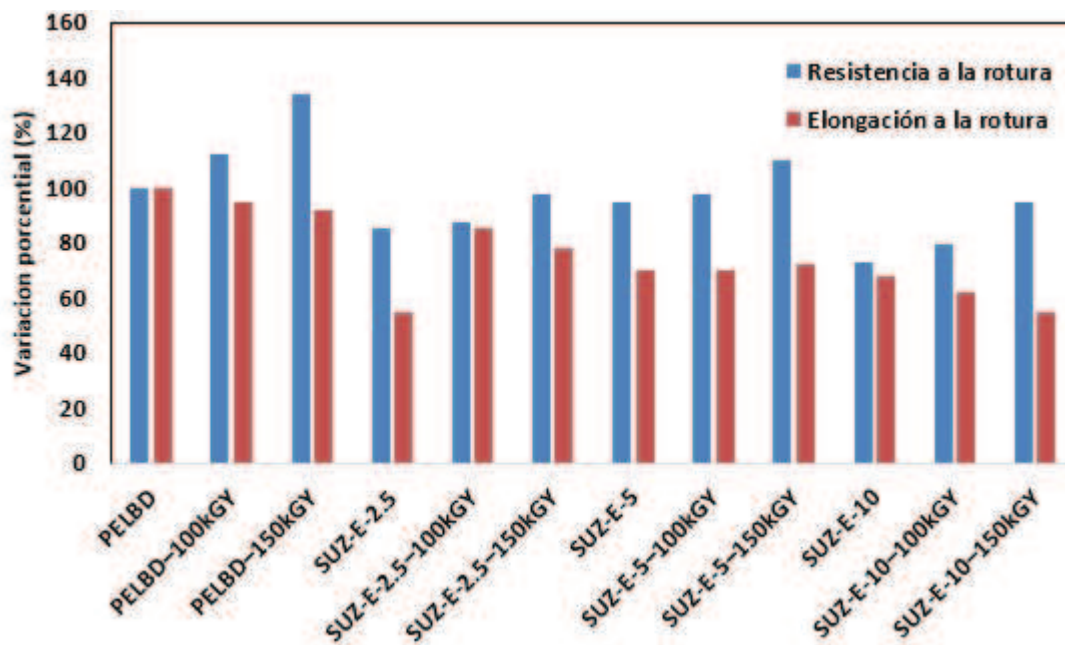
desarrollo fúngico. Esto puede atribuirse a su naturaleza porosa y mineral, que mejora la retención de humedad y la accesibilidad del material al ataque biológico.

En cambio, la formulación con nanoarcillas modificada mostró un comportamiento distinto. A diferencia de lo esperado, SUZ-E-10-NA presentó una pérdida de peso levemente inferior a la de SUZ-E-10, lo que sugiere que la presencia de nanoarcillas podría haber generado una ligera inhibición del crecimiento fúngico. Este resultado es coherente con el hecho de que las sales de amonio utilizadas en la modificación superficial de las nanoarcillas pueden poseer cierta actividad biocida, afectando la colonización microbiana. Aunque este efecto no fue completamente inhibitorio, sí parece haber limitado parcialmente la degradación fúngica.

### **3.2. MATERIALES IRRADIADOS**

La evaluación de las propiedades mecánicas de las películas desarrolladas permitió estudiar el efecto conjunto de la adición de lignina esterificada en distintas concentraciones (2,5 %, 5 % y 10 %) y la exposición a irradiación con haz de electrones a 100 y 150 kGy. Los parámetros considerados fueron la elongación a la rotura y la resistencia a la rotura.

La Figura 5.11 ilustra las variaciones porcentuales relativas en las propiedades mecánicas evaluadas —resistencia a la rotura y elongación a la rotura— en función de los tratamientos combinados de irradiación y del porcentaje de lignina esterificada incorporado. Para este análisis comparativo, se asignó un valor del 100% al material base (PELBD puro), permitiendo visualizar con mayor claridad las pérdidas o mejoras relativas en cada propiedad respecto a la referencia.



**Figura 5.11.** Variaciones relativas de resistencia a la rotura y elongación a la rotura

En el caso del PELBD la irradiación provocó un impacto marcado sobre ambas propiedades. A medida que la dosis aumentó de 100 a 150 kGy, la resistencia a la rotura se incrementó en más de un 30 %, como consecuencia del mayor grado de entrecruzamiento inducido por la radiación. Esta red polimérica más densa y cohesiva mejora la capacidad del material para resistir esfuerzos mecánicos. Sin embargo, este refuerzo estructural se tradujo también en una reducción cercana al 50 % en la elongación a la rotura, reflejando una pérdida significativa de ductilidad. Esta respuesta es característica de materiales altamente entrecruzados, cuya movilidad molecular se encuentra severamente restringida.

El comportamiento de los materiales compuestos con SUZ-E irradiados mostró una clara dependencia tanto del porcentaje de refuerzo como de la dosis aplicada. En los sistemas con 2,5 % de SUZ-E, la irradiación a 100 kGy permitió mantener un equilibrio mecánico adecuado, con una leve mejora en la resistencia y una reducción moderada en la elongación. Al aumentar la dosis a 150 kGy, se registró un nuevo incremento de aproximadamente 14 % en la resistencia, aunque acompañado de una disminución

adicional de la elongación del orden del 18 %, en comparación con la misma formulación a menor dosis.

Para los compuestos con 5 % de lignina, la irradiación también generó un refuerzo efectivo en la resistencia, de magnitud similar al observado en la formulación con 2,5 %, mientras que la elongación mostró una caída más pronunciada. Esto sugiere que la irradiación puede ser eficaz en reforzar la matriz aun ante la presencia de lignina, aunque comprometiendo progresivamente la capacidad de deformación.

En los materiales con 10 % de lignina, la resistencia a la rotura mejoró de forma destacada al incrementar la dosis de irradiación, con un aumento aproximado del 48 % respecto a la dosis menor. Esta mejora podría estar relacionada con una optimización de los entrecruzamientos en un sistema más heterogéneo. Sin embargo, la elongación continuó disminuyendo, alcanzando los valores más bajos del conjunto. Esta formulación puede considerarse un caso de comportamiento típicamente frágil, con propiedades mecánicas desequilibradas y fuertemente condicionadas por la rigidez inducida por la radiación y la elevada carga lignocelulosa

#### **4. CONCLUSIONES**

Los resultados obtenidos a lo largo del Capítulo evidencian que la incorporación de cargas funcionales como cenizas de cascarilla de arroz y nanoarcillas genera impactos diferenciados sobre las propiedades físico-químicas, mecánicas, térmicas, y de biodegradación de las mezclas PELBD/lignina.

Por un lado, la ceniza de cascarilla de arroz se consolidó como una carga multifuncional, capaz de mejorar la resistencia a la tracción y el módulo de Young en formulaciones con bajo contenido de SUZ-E, actuando como un refuerzo estructural efectivo. Si bien su presencia disminuyó la elongación a la rotura —por ejemplo, en SUZ-E-10-CA se redujo hasta un 76%, reflejando un comportamiento más frágil—, lo hizo en un contexto donde el

desempeño mecánico general se mantuvo compensado gracias al aumento en rigidez y resistencia. En términos de estabilidad térmica, la incorporación de cenizas de cascarilla de arroz indujo una reducción en la temperatura de degradación (T50%) de aproximadamente un 2,6% respecto a la formulación SUZ-E-2.5 (de 453 °C a 441 °C en SUZ-E-5-CA); sin embargo, esta sigue siendo un 6,3% superior al valor registrado para el PELBD puro (415 °C), indicando que el material mantiene una estabilidad térmica mejorada a pesar de la leve caída. En cuanto a la biodegradabilidad, la ceniza de cascarilla de arroz fue la carga que más favoreció el proceso, tanto en condiciones de entierro como en ensayos fúngicos, posiblemente debido a su morfología porosa y a su alta capacidad de retención de humedad, que promueven la colonización microbiana y aceleran la descomposición. Además, aunque la ceniza de cascarilla de arroz aumentó la absorción de agua en comparación con el PELBD puro, los valores fueron similares o incluso inferiores a los de las mezclas que contenían únicamente SUZ-E, lo que indica que también puede modular parcialmente la hidrofobicidad introducida por la lignina, especialmente en formulaciones con baja concentración.

En contraste, la nanoarcilla mostró un comportamiento más complejo y variable. No logró recuperar la resistencia mecánica perdida por la adición de lignina y no aportó mejoras en la rigidez del material. No obstante, permitió conservar la ductilidad incluso en formulaciones con alto contenido de lignina, lo que podría ser valioso en aplicaciones donde la flexibilidad es prioritaria. Desde el punto de vista térmico, su efecto fue poco consistente. En cuanto a la biodegradación, se observó una respuesta diferenciada: en suelo presentó una mejora apreciable, mientras que frente a *Aspergillus* mostró un efecto inhibitorio en comparación con la muestra sin nanoarcilla.

Entre las formulaciones evaluadas, SUZ-E-2.5-CA se destaca como una alternativa con buen balance entre rigidez, resistencia mecánica y contenido de residuo carbonoso, aunque con una capacidad de deformación reducida, propia del efecto de fragilización inducido por esta carga. En contraste, SUZ-E-10-CA presenta el mayor módulo entre las combinaciones

ensayadas, pero con una ductilidad fuertemente comprometida. Para aplicaciones donde se prioriza una respuesta mecánica integral sin sacrificar la estabilidad térmica, la formulación SUZ-E-2.5-NA surge como la más promisoría, gracias a su ductilidad conservada y comportamiento térmico aceptable.

Finalmente, el tratamiento con haz de electrones sobre matrices de PELBD permitió mejorar significativamente la resistencia mecánica, especialmente a altas dosis, como resultado del mayor grado de entrecruzamiento inducido. En los sistemas compuestos con lignina, la irradiación demostró un efecto compensatorio frente a las limitaciones mecánicas introducidas por su incorporación, en particular en concentraciones moderadas (2,5 % y 5 %), donde se logró mantener un equilibrio razonable entre resistencia y ductilidad. No obstante, a mayores concentraciones de lignina (10 %), el comportamiento se tornó más frágil, indicando que la capacidad de la irradiación para mejorar las propiedades mecánicas presenta un límite ante cargas elevadas. Estos hallazgos destacan el potencial de la irradiación como estrategia de compatibilización y refuerzo en materiales compuestos poliméricos.

En resumen, estos hallazgos aportan una base sólida para el diseño racional de materiales compuestos a base de PELBD, en los que la combinación adecuada de lignina modificada, cargas inorgánicas y tratamientos físicos como la irradiación permiten modular las propiedades térmicas, mecánicas, hidrofílicas y biodegradables del sistema, en función de las exigencias del uso final.

# Capítulo 6

Conclusiones y sugerencias  
para trabajos futuros

## 1. CONCLUSIONES

El presente trabajo de Tesis se centró en la valorización de ligninas como aditivos funcionales en mezclas con PELBD, con el objetivo de desarrollar materiales compuestos más sostenibles, con propiedades mejoradas y potencial para aplicaciones tanto industriales como agrícolas. A lo largo de los capítulos, se abordaron la caracterización estructural, el procesamiento, el comportamiento mecánico y térmico, así como diversas estrategias de modificación de distintos tipos de ligninas incorporadas en matrices termoplásticas, con el fin de evaluar su aplicabilidad práctica y sus limitaciones tecnológicas. Finalmente, se analizaron diferentes enfoques orientados a optimizar las propiedades de los materiales obtenidos.

En primer lugar, se realizó un estudio bibliográfico exhaustivo sobre los avances en el uso de ligninas en polímeros, identificando una importante área de desarrollo para estos residuos lignocelulósicos, especialmente en matrices de tipo poliolefínicas. No obstante, la literatura también revela una dificultad recurrente: la escasa compatibilidad entre la lignina y las matrices no polares, debido a su estructura rica en grupos hidroxilo, su polaridad y su heterogeneidad estructural. Esta situación motivó la necesidad de una caracterización profunda de diferentes tipos de ligninas, con el fin de seleccionar aquellas con mayor potencial de aplicación en mezclas con PELBD.

Se analizaron ligninas Kraft de madera dura y blanda, una lignina Kraft sulfonada, un lignosulfonato comercial y ligninas tipo Organosolv provenientes de distintas fuentes (algodón y arroz). Las propiedades evaluadas incluyeron el peso molecular promedio, la distribución de masas molares, la polaridad, el contenido de grupos funcionales, la T<sub>g</sub>, la estabilidad térmica, la disponibilidad a escala industrial y la posibilidad de modificación química. Este análisis permitió concluir que, si bien todas presentan propiedades interesantes, no todas resultaron adecuadas para su incorporación en mezclas con PELBD. Las ligninas Kraft y el lignosulfonato se destacaron por su buena estabilidad térmica y su mayor disponibilidad, lo que las convierte en candidatas viables para aplicaciones

comerciales. Por el contrario, las ligninas Organosolv de algodón y arroz, aunque más puras, presentan dificultades para su obtención a gran escala, mientras que la lignina Kraft sulfonada mostró propiedades más adecuadas para formulaciones de tipo resinoso que para materiales termoplásticos.

En el segundo eje del trabajo, se desarrollaron mezclas de PELBD con distintas ligninas para aplicaciones de moldeo por inyección, evaluando la influencia de la incorporación de estos aditivos en propiedades clave como el comportamiento térmico, la morfología, la procesabilidad y las propiedades mecánicas. Se logró incorporar ligninas en proporciones de hasta un 10% en peso sin la necesidad de compatibilizantes, obteniendo piezas moldeadas con propiedades estructurales aceptables para usos generales. El lignosulfonato (VIX) mostró una mejor dispersión dentro de la matriz y una mejora térmica asociada a su mayor estabilidad y carácter aniónico, lo que podría estar vinculado a interacciones electrostáticas con las cadenas del polímero. Las ligninas Kraft (SUZ e IND) también permitieron obtener compuestos moldeables, aunque con una dispersión menos homogénea y cierta fragilidad en concentraciones elevadas, posiblemente relacionada a su estructura más rígida y su menor grado de funcionalización. Estos resultados permitieron demostrar que la incorporación de lignina puede realizarse sin grandes modificaciones del proceso industrial, lo cual es una ventaja económica y operativa significativa.

Posteriormente, el trabajo se enfocó en la producción de películas flexibles de PELBD-lignina, orientadas a su posible uso como mulching biodegradable para la agricultura. Se abordaron aquí dos desafíos principales: lograr una adecuada dispersión y procesabilidad de la lignina en una matriz que requiere características específicas de flexibilidad, y mantener propiedades mecánicas y térmicas compatibles con el uso en ambientes exteriores. La incorporación de ligninas sin modificar mostró limitaciones importantes, tales como mala dispersión, fragilidad de la película y resistencia mecánica reducida. Sin embargo, al modificar químicamente la lignina SUZ mediante esterificación (SUZ-E), se logró mejorar significativamente su compatibilidad con la matriz, reducir su polaridad y favorecer

una mejor incorporación en el polímero fundido. Las películas con SUZ-E mostraron una mayor estabilidad dimensional, mejor resistencia a la absorción de agua y propiedades mecánicas aceptables en concentraciones de hasta un 5% en peso. Estas formulaciones permiten vislumbrar un camino hacia películas agrícolas parcialmente biodegradables, que puedan permanecer estables durante su vida útil y luego degradarse más rápidamente que los films tradicionales de PE, contribuyendo a la reducción de residuos plásticos en suelos agrícolas.

Finalmente, el capítulo 5 presentó una serie de estrategias para continuar mejorando las propiedades de los materiales desarrollados. Se propuso la incorporación de cargas inorgánicas (como cenizas de cascarilla de arroz) y nanocargas (como nanoarcillas) para reforzar la matriz y mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de las películas. Estas cargas, además de ser de bajo costo y renovables, pueden actuar como agentes de refuerzo y barrera, ayudando a mitigar los efectos negativos de la adición de lignina. Asimismo, se exploró el uso de tratamientos por radiación ionizante (haz de electrones) como herramienta para inducir entrecruzamiento o mejora de la interacción entre fases, lo que permitiría producir materiales con mayor cohesión y durabilidad sin recurrir a aditivos sintéticos. Aunque estos ensayos fueron preliminares, mostraron resultados prometedores que justifican futuras líneas de trabajo orientadas a la formulación de biocompuestos avanzados

En resumen, esta tesis contribuyó al conocimiento aplicado sobre el uso de ligninas en mezclas poliméricas termoplásticas, mostrando que, mediante una selección adecuada del tipo de lignina, su modificación química y la incorporación de cargas complementarias, es posible desarrollar materiales con propiedades competitivas para aplicaciones reales. Los resultados obtenidos abren el camino para el diseño de nuevos biocompuestos basados en subproductos de la biomasa, con bajo impacto ambiental, menor dependencia del petróleo y capacidad de ser procesados mediante tecnologías ya disponibles en la industria. Además, se generaron criterios claros para la elección de ligninas según el tipo de aplicación final

(moldeo vs. películas) y se propusieron rutas concretas para la mejora de los sistemas a través de tecnologías de refuerzo y funcionalización.

## **2. SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS**

A partir de los resultados obtenidos en el presente trabajo, se abren múltiples líneas de investigación orientadas a profundizar y ampliar el conocimiento sobre la incorporación de ligninas en matrices termoplásticas. Estas perspectivas no solo responden a la necesidad de optimizar las propiedades funcionales de los materiales desarrollados, sino también a la búsqueda de formulaciones más sostenibles, versátiles y adaptadas a distintas aplicaciones industriales.

Una primera línea de trabajo futuro se vincula con la ampliación del estudio a otras fuentes y tipos de lignina. El presente trabajo se concentró en la evaluación de distintos tipos de ligninas técnicas (Kraft, lignosulfonatos, Organosolv). Sin embargo, existen numerosas variantes adicionales que merecen ser exploradas. Las ligninas de tipo soda, por ejemplo, presentan una estructura menos condensada y mayor reactividad para modificaciones posteriores. También resulta de interés la caracterización y aplicación de ligninas fraccionadas o despolimerizadas mediante solventes eutécticos o técnicas de extracción selectiva, las cuales presentan menor dispersión de pesos moleculares y propiedades más reproducibles. Por otro lado, el uso de ligninas derivadas de biomasa no convencional permitiría una valorización localizada de residuos agroindustriales. Finalmente, las ligninas de alta pureza obtenidas por tecnologías emergentes, como la fraccionación catalítica reductiva, representan un campo prometedor por su menor heterogeneidad estructural y mayor afinidad con determinadas matrices poliméricas. El estudio de estas variantes, acompañado de caracterizaciones estructurales profundas permitirá trazar perfiles de aplicación específicos según el origen, la estructura y la funcionalidad de cada lignina.

Otra línea de investigación consiste en explorar otras matrices poliméricas termoplásticas, más allá del PELBD utilizado en este trabajo. El PP, por ejemplo, presenta desafíos similares en cuanto a compatibilidad por su naturaleza apolar, pero su mayor rigidez podría habilitar aplicaciones estructurales. El PEAD, por su parte, permitiría mejorar las propiedades mecánicas en productos de mayor exigencia. También es pertinente investigar la combinación de lignina con poliésteres biodegradables como PLA, Polibutileno succinato (PBS), Polibutileno adipato-co-tereftalato (PBAT) o Polihidroxicanoatos (PHA), donde la lignina puede actuar como plastificante, reforzante o agente de barrera, y donde la afinidad polar con la matriz sería mayor. Esta línea cobra especial importancia en el desarrollo de materiales compostables para aplicaciones agrícolas o de empaque descartable. Asimismo, el uso de copolímeros funcionales como Etileno-Vinil-Acetato (EVA), Estireno-Etileno-Butileno-Estireno (SEBS) o PE modificados con anhídrido maleico podría mejorar la compatibilidad sin necesidad de modificar químicamente la lignina. La investigación en esta dirección permitirá adaptar las formulaciones a los requerimientos de distintas industrias, como el empaque, la construcción, la automotriz o la agrícola.

En paralelo, resulta clave profundizar en las modificaciones químicas de la lignina. En este trabajo se abordó la esterificación de lignina Kraft con anhídrido acético, logrando reducir su polaridad y mejorar su procesabilidad. A partir de esta base, pueden ensayarse otras rutas, como la esterificación con anhídridos de cadena larga (butírico, hexanoico), cloruros de acilo o ácidos grasos, para modular la hidrofobicidad resultante. También pueden implementarse reacciones de eterificación mediante óxidos de alquilo o glicoles, así como funcionalizaciones con silanos o grupos epoxi que induzcan reactividad con la matriz durante el procesamiento. La injertación radicalaria, utilizando iniciadores térmicos o radiación, permitiría unir directamente cadenas poliméricas a la lignina. Otra vía interesante consiste en realizar una despolimerización controlada de la lignina antes de su incorporación, con el fin de mejorar su dispersión, reducir la coloración y generar estructuras más lineales y compatibles. Estas estrategias deben ir acompañadas de una

rigurosa evaluación de las propiedades térmicas, mecánicas, químicas y ambientales de las ligninas modificadas, así como de su estabilidad durante el procesamiento.

Complementariamente, se propone avanzar en la compatibilización física mediante técnicas accesibles a nivel industrial. El uso de compatibilizantes comerciales como PE-g-MA, PP-g-MA o EVA podría actuar como puente entre la matriz y la lignina sin necesidad de modificarla químicamente. El procesamiento por extrusión reactiva permitiría inducir reacciones in situ durante el mezclado fundido. También pueden ensayarse premezclas en solución, mezclado asistido por ultrasonido o microondas, o la incorporación de plastificantes como aceites vegetales modificados, que reduzcan la Tg de la lignina y faciliten su incorporación.

Otra vía relevante de investigación consiste en el desarrollo de materiales híbridos lignina-cargas inorgánicas. En este trabajo se propuso el uso de cenizas de cascarilla de arroz y nanoarcillas para mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos. También resulta prometedor el uso de residuos minerales industriales (zeolitas, carbonatos funcionalizados), que pueden actuar como refuerzos.

Finalmente, es imprescindible incorporar el estudio de la degradación y del ciclo de vida de los materiales desarrollados. Dado que uno de los objetivos de este tipo de desarrollos es su aporte a la sostenibilidad, se recomienda evaluar la degradación abiótica (fotooxidativa, térmica) en condiciones simuladas, la biodegradabilidad en suelo o compostaje, y el impacto ambiental general mediante análisis de ciclo de vida (ACV). También será necesario estudiar la toxicidad de posibles lixiviados, como compuestos fenólicos liberados durante la degradación, especialmente si se piensa en aplicaciones en contacto con suelo o alimentos.

En conjunto, estas propuestas de trabajos futuros buscan fortalecer la comprensión del comportamiento de la lignina como componente funcional en materiales termoplásticos, ampliando su rango de aplicaciones y mejorando su desempeño. La combinación de nuevas

fuentes de lignina, matrices poliméricas diversas, técnicas de modificación química y cargas complementarias ofrece un vasto espacio para la innovación. Este enfoque multidisciplinario es coherente con los objetivos de sostenibilidad y economía circular que guían la investigación actual en ciencia de materiales, y posiciona a la lignina como un recurso estratégico en la transición hacia una industria más responsable con el ambiente

## REFERENCIAS

Adler, E. (1957). Structural elements of lignin. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(9), 1377-1383.

Aedo, M., Sotomayor, O., Rodrigues, M., Wander, P., Rodríguez, A., & Sánchez, J. (2023). Productos básicos y agregación de valor en la estrategia agroalimentaria de América Latina. *El caso de la soja y el café*. PDF. Recuperado de <https://repositorio.cepal.org/server/api/core/bitstreams/33c7ec25-3c86-4da4-8c9e-6d0b68f39ccb/content>.

Agustiany, E. A., Rasyidur Ridho, M., Rahmi DN, M., Madyaratri, E. W., Falah, F., Lubis, M. A. R. & Fudholi, A. (2022). Recent developments in lignin modification and its application in lignin-based green composites: a review. *Polymer Composites*, 43(8), 4848-4865.

Alekseev, A., Forss, K., Johanson, M., & Stenlund, B. (1978). ON THE POLYMERISATION OF SPRUCE LIGNOSULPHONATES IN ACID BISULPHITE PULPING.

Alexandre, M., & Dubois, P. (2000). Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials science and engineering: R: Reports*, 28(1-2), 1-63.

Alexy, P., Košíková, B., & Podstránska, G. (2000). The effect of blending lignin with polyethylene and polypropylene on physical properties. *Polymer*, 41(13), 4901-4908.

Alfaro, E. F., Dias, D. B., & Silva, L. G. A. (2013). The study of ionizing radiation effects on polypropylene and rice husk ash composite. *Radiation Physics and Chemistry*, 84, 163-165.

Allan, G. G., Dalan, J. A., & Foster, N. C. (1989). Modification of lignins for use in phenolic resins.

Alonso Madrid, J., Sotorrío Ortega, G., Gorostiza Carabaño, J., Olsson, N. O., & Tenorio Ríos, J. A. (2023). 3D claying: 3D printing and recycling clay. *Crystals*, 13(3), 375.

Argyropoulos, D. S. (1995). <sup>31</sup>P NMR in wood chemistry: A review of recent progress. *Research on Chemical Intermediates*, 21(3), 373-395.

Arjmandi, R., Hassan, A., Majeed, K., & Zakaria, Z. (2015). Rice husk filled polymer composites. *International Journal of Polymer Science*, 2015(1), 501471.

Arrieta, M. P., Peponi, L., López, D., López, J., & Kenny, J. M. (2017). An overview of nanoparticles role in the improvement of barrier properties of bioplastics for food packaging applications. *Food packaging*, 391-424.

ASTM International. (2014). *ASTM D638-14: Standard test method for tensile properties of plastics*. ASTM International

ASTM International. (2018). *ASTM D882-18: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting*. ASTM International

Atiwesh, G., Parrish, C. C., Banoub, J., & Le, T. A. T. (2022). Lignin degradation by microorganisms: A review. *Biotechnology Progress*, 38(2), e3226.

Atuesta, C., & Yuliani, I. (2023). Evaluación de un polipropileno funcionalizado con un poliéster altamente ramificado maleinizado, como agente de acoplamiento para materiales compuestos de polipropileno reciclado y celulosa de la cascarilla de arroz.

Balkissoon, S., Andrew, J., & Sithole, B. (2023). Dissolving wood pulp production: a review. *Biomass conversion and biorefinery*, 13(18), 16607-16642.

Barana, D., Orlandi, M., Zoia, L., Castellani, L., Hanel, T., Bolck, C., & Gosselink, R. (2018). Lignin based functional additives for natural rubber. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 6(9), 11843-11852.

Barborik, T., & Zatloukal, M. (2020). Steady-state modeling of extrusion cast film process, neck-in phenomenon, and related experimental research: A review. *Physics of Fluids*, 32(6).

Barsbay, M., Güven, O., Davis, T. P., Barner-Kowollik, C., & Barner, L. (2009). RAFT-mediated polymerization and grafting of sodium 4-styrenesulfonate from cellulose initiated via  $\gamma$ -radiation. *Polymer*, 50(4), 973-982.

Barsbay, M., Kodama, Y., & Güven, O. (2014). Functionalization of cellulose with epoxy groups via  $\gamma$ -initiated RAFT-mediated grafting of glycidyl methacrylate. *Cellulose*, 21(6), 4067-4079.

Bartolomei, S. S., Santana, J. G., Díaz, F. R. V., Kavaklı, P. A., Guven, O., & Moura, E. A. (2020). Investigation of the effect of titanium dioxide and clay grafted with glycidyl methacrylate by gamma radiation on the properties of EVA flexible films. *Radiation Physics and Chemistry*, 169, 107973.

Bass, G. F., & Epps, T. H. (2021). Recent developments towards performance-enhancing lignin-based polymers. *Polymer Chemistry*, 12(29), 4130-4158.

Beig, B., Niazi, M. B. K., Jahan, Z., Kakar, S. J., Shah, G. A., Shahid, M & Rashid, M. I. (2020). Biodegradable polymer coated granular urea slows down N release kinetics and improves spinach productivity. *Polymers*, 12(11), 2623.

Belcher, S. L. (2011). Blow molding. In *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 267-288). William Andrew Publishing.

Bîrcă, A., Gherasim, O., Grumezescu, V., & Grumezescu, A. M. (2019). Introduction in thermoplastic and thermosetting polymers. In *Materials for biomedical engineering* (pp. 1-28). Elsevier.

Biron, M. (2018). *Thermoplastics and thermoplastic composites*. William Andrew.

Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J., & van Dam, J. E. (2004). Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy. *Industrial crops and products*, 20(2), 205-218.

Bose, S. K., Francis, R. C., Govender, M., Bush, T., & Spark, A. (2009). Lignin content versus syringyl to guaiacyl ratio amongst poplars. *Bioresource technology*, 100(4), 1628-1633

Bozsódi, B., Romhányi, V., Pataki, P., Kun, D., Renner, K., & Pukánszky, B. (2016). Modification of interactions in polypropylene/lignosulfonate blends. *Materials & Design*, 103, 32-39.

Brebu, M., & Vasile, C. (2010). Thermal degradation of lignin—a review. *Cellulose Chemistry & Technology*, 44(9), 353.

Budisa, N. (2024). *Sustainability in Rotational Molding: Influence of Additives* (Doctoral dissertation).

Bula, K., Klapiszewski, Ł., & Jesionowski, T. (2019). Effect of processing conditions and functional silica/lignin content on the properties of bio-based composite thin sheet films. *Polymer Testing*, 77, 105911.

Bykov, I. (2008). Characterization of natural and technical lignins using FTIR spectroscopy.

Cao, Q., Zhu, M., Chen, J., Song, Y., Li, Y., & Zhou, J. (2019). Novel lignin-cellulose-based carbon nanofibers as high-performance supercapacitors. *ACS applied materials & interfaces*, *12*(1), 1210-1221.

Capanema, E. A., Balakshin, M. Y., Chen, C. L., Gratzl, J. S., & Gracz, H. (2001). Structural analysis of residual and technical lignins by <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C correlation 2D NMR-spectroscopy.

Casenave, S., Ait-Kadi, A., & Riedl, B. (1996). Mechanical behaviour of highly filled lignin/polyethylene composites made by catalytic grafting. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, *74*(2), 308-315.

Cetin, N. S., & Özmen, N. (2002). Use of organosolv lignin in phenol-formaldehyde resins for particleboard production: I. Organosolv lignin modified resins. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, *22*(6), 477-480.

Chan, J. X., Wong, J. F., Petru, M., Hassan, A., Nirmal, U., Othman, N., & Ilyas, R. A. (2021). Effect of nanofillers on tribological properties of polymer nanocomposites: A review on recent development. *Polymers*, *13*(17), 2867.

Chandran, A. J., Rangappa, S. M., Suyambulingam, I., & Siengchin, S. (2024). Micro/nano fillers for value-added polymer composites: A comprehensive review. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, *30*(5), 1083-1123.

Chaudhary, N., Singh, A., Debnath, A. K., Acharya, S., & Aswal, D. K. (2015). Electron beam modified organic materials and their applications. *Solid State Phenomena*, *239*, 72-97.

Chávez-Sifontes, M., & Domine, M. E. (2013). Lignina, estructura y aplicaciones: métodos de despolimerización para la obtención de derivados aromáticos de interés industrial. *Avances en ciencias e Ingeniería*, *4*(4), 15-46.

Chen, P. Z., Zhao, H. Y., Xia, Z. J., Zhang, Q. L., Wang, D. L., Meng, L. P., & Chen, W. (2021). Structural evolution of LLDPE-LMW/HMW blend during uniaxial deformation as revealed by in situ synchrotron radiation X-ray scattering. *Chinese Journal of Polymer Science*, 39(1), 102-112.

Chiappero, L. R., Bartolomei, S. S., Estenoz, D. A., Moura, E. A., & Nicolau, V. V. (2021). Lignin-based polyethylene films with enhanced thermal, opacity and biodegradability properties for agricultural mulch applications. *Journal of Polymers and the Environment*, 29(2), 450-459.

Chu, S., Subrahmanyam, A. V., & Huber, G. W. (2013). The pyrolysis chemistry of a  $\beta$ -O-4 type oligomeric lignin model compound. *Green chemistry*, 15(1), 125-136.

Chung, H., & Washburn, N. R. (2013). Chemistry of lignin-based materials. *Green materials*, 1(3), 137-160.

Crestini, C., Melone, F., Sette, M., & Saladino, R. (2011). Milled wood lignin: a linear oligomer. *Biomacromolecules*, 12(11), 3928-3935.

Crompton, T. R. (2012). *Thermal stability of polymers*. Smithers Rapra.

Czepiel, M., Bańkosz, M., & Sobczak-Kupiec, A. (2023). Advanced injection molding methods. *Materials*, 16(17), 5802.

Dehne, L., Babarro, C. V., Saake, B., & Schwarz, K. U. (2016). Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. *Industrial Crops and Products*, 86, 320-328.

Dehne, L., Babarro, C. V., Saake, B., & Schwarz, K. U. (2016). Influence of lignin source and esterification on properties of lignin-polyethylene blends. *Industrial Crops and Products*, 86, 320-328.

Dehne, L., Vila, C., Saake, B., & Schwarz, K. U. (2017). Esterification of Kraft lignin as a method to improve structural and mechanical properties of lignin-polyethylene blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(11).

Demirbas, T., & Demirbas, C. (2009). Fuel properties of wood species. *Energy Sources, Part A*, 31(16), 1464-1472.

Dence, C. W. (1992). 2.2. The determination of lignin. *Methods in lignin chemistry*. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, Germany, 33-61.

Dias, O. A. T., Sain, M., Cesarino, I., & Leão, A. L. (2019). Development of high bio-content polypropylene composites with different industrial lignins. *Polymers for Advanced Technologies*, 30(1), 70-78.

Diop, A., Mijiyawa, F., Koffi, D., Kokta, B. V., & Montplaisir, D. (2015). Study of lignin dispersion in low-density polyethylene. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 28(12), 1662-1674.

Dos Santos, G. Z. B., Caldas, L. R., de Almeida Melo Filho, J., Monteiro, N. B. R., Rafael, S. I. M., & da Silva, N. M. (2022). Circular alternatives in the construction industry: An environmental performance assessment of sisal fiber-reinforced composites. *Journal of Building Engineering*, 54, 104603.

Duval, A., & Lawoko, M. (2014). A review on lignin-based polymeric, micro-and nano-structured materials. *Reactive and Functional Polymers*, 85, 78-96.

Effendi, A., Gerhauser, H., & Bridgwater, A. V. (2008). Production of renewable phenolic resins by thermochemical conversion of biomass: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 12(8), 2092-2116.

Ehman, N., Ponce De León, A., Felissia, F., Vallejos, M., Area, M. C., & Chinga-Carrasco, G. (2021). Biocomposites of Polyhydroxyalkanoates and lignocellulosic components: a focus on biodegradation and 3D printing. In *Bioplastics for sustainable development* (pp. 325-345). Singapore: Springer Singapore.

El Mansouri, N. E. (2007). *Despolimerización de lignina para su aprovechamiento en adhesivos para producir tableros de partículas* (Doctoral dissertation, Universitat Rovira i Virgili).

El Mansouri, N. E., & Salvadó, J. (2006). Structural characterization of technical lignins for the production of adhesives: Application to lignosulfonate, kraft, soda-anthraquinone, organosolv and ethanol process lignins. *Industrial crops and products*, 24(1), 8-16.

Ezenkwa, O. E., Hassan, A., & Samsudin, S. A. (2022). Mechanical properties of rice husk and rice husk ash filled maleated polymers compatibilized polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(9), 51702.

Faix, O., Andersons, B., & Zakis, G. (1998). Determination of carbonyl groups of six round robin lignins by modified oximation and FTIR spectroscopy.

Felgel-Farnholz, A., Schweighuber, A., Klampfl, C. W., & Fischer, J. (2023). Comparative study on the degradation of HDPE, LLDPE and LDPE during multiple extrusions. *Polymer Degradation and Stability*, 216, 110486.

Figueiredo, P., Lintinen, K., Hirvonen, J. T., Kostianen, M. A., & Santos, H. A. (2018). Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. *Progress in Materials Science*, *93*, 233-269.

Forss, K., & Fuhrmann, A. (1976). Karatex-the lignin-based adhesive for plywood, particle board and fibre board.

Frigerio, P. (2014). Biopolymers in elastomers: lignins as biofiller for tyre compound.

Frizelle, W. G. (2011). Injection molding technology. In *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 205-214). William Andrew Publishing.

Ganewatta, M. S., Lokupitiya, H. N., & Tang, C. (2019). Lignin biopolymers in the age of controlled polymerization. *Polymers*, *11*(7), 1176.

Gao, R., Kong, X., Wang, X., He, X., Chen, L., & Zhang, Y. (2011). Preparation and characterization of uniformly sized molecularly imprinted polymers functionalized with core-shell magnetic nanoparticles for the recognition and enrichment of protein. *Journal of Materials Chemistry*, *21*(44), 17863-17871.

Ghazali, A. A., Rahman, S. A., & Samah, R. A. (2020). Potential of adsorbents from agricultural wastes as alternative fillers in mixed matrix membrane for gas separation: A review. *Green Processing and Synthesis*, *9*(1), 219-229.

Glasser, W. G. (2019). About making lignin great again—some lessons from the past. *Frontiers in chemistry*, *7*, 565.

Glasser, W. G., & Jain, R. K. (1993). Lignin derivatives. I. alkanooates.

Gonçalves, A. R., & Soto-Oviedo, M. A. (2002). Production of chelating agents through the enzymatic oxidation of Acetosolv sugarcane bagasse lignin. *Applied biochemistry and biotechnology*, *98*(1), 365-371.

Goodship, V. D., Middleton, B., & Cherrington, R. (2015). *Design and manufacture of plastic components for multifunctionality: structural composites, injection molding, and 3D printing*. William Andrew.

Gordobil, O., Egüés, I., & Labidi, J. (2016). Modification of Eucalyptus and Spruce organosolv lignins with fatty acids to use as filler in PLA. *Reactive and Functional Polymers*, *104*, 45-52.

Gordobil, O., Egüés, I., Llano-Ponte, R., & Labidi, J. (2014). Physicochemical properties of PLA lignin blends. *Polymer Degradation and Stability*, *108*, 330-338.

Gordobil, O., Moriana, R., Zhang, L., Labidi, J., & Sevastyanova, O. (2016). Assessment of technical lignins for uses in biofuels and biomaterials: Structure-related properties, proximate analysis and chemical modification. *Industrial crops and products*, *83*, 155-165.

Goyal, R. K. (2017). *Nanomaterials and nanocomposites: synthesis, properties, characterization techniques, and applications*. CRC Press.

Grgas, D., Rukavina, M., Bešlo, D., Štefanac, T., Crnek, V., Šikić, T., ... & Landeka Dragičević, T. (2023). The bacterial degradation of lignin—a review. *Water*, *15*(7), 1272.

Güven, O., Monteiro, S. N., Moura, E. A., & Drelich, J. W. (2016). Re-emerging field of lignocellulosic fiber–polymer composites and ionizing radiation technology in their formulation. *Polymer Reviews*, *56*(4), 702-736.

Hassani, R., & Basirat, R. (2019). A 3D numerical modeling of polyethylene buried pipes affected by fault movement. *Engineering Science and Technology, an International Journal*, 22(2), 482-488.

He, W., & Fatehi, P. (2015). Preparation of sulfomethylated softwood kraft lignin as a dispersant for cement admixture. *Rsc Advances*, 5(58), 47031-47039.

Hemath, M., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Dhakal, H. N., & Siengchin, S. (2020). A comprehensive review on mechanical, electromagnetic radiation shielding, and thermal conductivity of fibers/inorganic fillers reinforced hybrid polymer composites. *Polymer Composites*, 41(10), 3940-3965.

Huang, G. L., Shi, J. X., & Langrish, T. A. (2008). Environmentally friendly bagasse pulping with NH<sub>4</sub>OH–KOH–AQ. *Journal of Cleaner Production*, 16(12), 1287-1293.

Hyvärinen, M., Jabeen, R., & Kärki, T. (2020). The modelling of extrusion processes for polymers—A review. *Polymers*, 12(6), 1306.

Jędrzejczak, P., Collins, M. N., Jesionowski, T., & Klapiszewski, Ł. (2021). The role of lignin and lignin-based materials in sustainable construction—a comprehensive review. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 624-650.

Jeong, H., Park, J., Kim, S., Lee, J., & Cho, J. W. (2012). Use of acetylated softwood kraft lignin as filler in synthetic polymers. *Fibers and Polymers*, 13(10), 1310-1318.

Jones, A. L. (2021). *A Riparian Buffer at 10 Years: The Effect of Black Plastic Mulch on Soil Variables, Nutrient Stocks and Tree Biomass*. The University of Regina (Canada).

Kang, S., Li, X., Fan, J., & Chang, J. (2013). Hydrothermal conversion of lignin: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 27, 546-558.

Karhunen, P., Rummakko, P., Sipilä, J., Brunow, G., & Kilpeläinen, I. (1995). The formation of dibenzodioxocin structures by oxidative coupling. A model reaction for lignin biosynthesis. *Tetrahedron letters*, 36(25), 4501-4504.

Kasirajan, S., & Ngouajio, M. (2012). Polyethylene and biodegradable mulches for agricultural applications: a review. *Agronomy for sustainable development*, 32(2), 501-529.

Kazzaz, A. E., Feizi, Z. H., & Fatehi, P. (2019). Grafting strategies for hydroxy groups of lignin for producing materials. *Green Chemistry*, 21(21), 5714-5752.

Klapiszewski, Ł., Podkościelna, B., Goliszek, M., Kubiak, A., Młynarczyk, K., & Jesionowski, T. (2021). Synthesis, characterization and aging tests of functional rigid polymeric biocomposites with kraft lignin. *International journal of biological macromolecules*, 178, 344-353.

Klason, P. (1922). Beitrag zur Kenntnis der Konstitution des Fichtenholz-Lignins.(II). *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 55(2), 448-455.

Kodali, D., Uddin, M. J., Moura, E. A., & Rangari, V. K. (2021). Mechanical and thermal properties of modified Georgian and Brazilian clay infused biobased epoxy nanocomposites. *Materials Chemistry and Physics*, 257, 123821.

Komisarz, K., Majka, T. M., & Pielichowski, K. (2022). Chemical and physical modification of lignin for green polymeric composite materials. *Materials*, 16(1), 16.

Korich, A. L., Fleming, A. B., Walker, A. R., Wang, J., Tang, C., & Iovine, P. M. (2012). Chemical modification of organosolv lignin using boronic acid-containing reagents. *Polymer*, *53*(1), 87-93.

Krishnan, P. G., Julson, J. L., Robison, D. J., & Pathak, Y. V. (2022). Polyethylene-starch extrudates as erodible carriers for bioactive materials: I. Erodibility and in vitro dye release studies. In *Advances in Controlled Delivery of Drugs* (pp. 59-71). Routledge.

Kropat, M., Liao, M., Park, H., Salem, K. S., Johnson, S., & Argyropoulos, D. S. (2021). A perspective of lignin processing and utilization technologies for composites and plastics with emphasis on technical and market trends. *BioResources*, *16*(1), 2084-2115.

Kumar, A., & Tumu, V. R. (2019). Physicochemical properties of the electron beam irradiated bamboo powder and its bio-composites with PLA. *Composites Part B: Engineering*, *175*, 107098.

Kurniati, M., Maddu, A., & Sulyani, I. (2020, March). The Effects of Anti-UV on Cornhusk-LLDPE Mulching Films. In *Journal of Physics: Conference Series* (Vol. 1491, No. 1, p. 012028). IOP Publishing.

Lange, W., & Faix, O. (1983). Über Eigenschaften und Abbaubarkeit von mit Alkohol-Wasser-Gemischen isolierten Ligninen.-VIII. The inhomogeneity of the lignins from birch and spruce wood.

Laurichesse, S., & Avérous, L. (2013). Synthesis, thermal properties, rheological and mechanical behaviors of lignins-grafted-poly ( $\epsilon$ -caprolactone). *Polymer*, *54*(15), 3882-3890.

Laurichesse, S., & Avérous, L. (2014). Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Progress in polymer science*, *39*(7), 1266-1290.

Lauten, R. A., Myrvold, B. O., & Gundersen, S. A. (2010). New developments in the commercial utilization of lignosulfonates. *Surfactants from Renewable Resources*, 269-283.

Lewis, H. F., & Brauns, F. E. (1947). Esters of lignin material. *Patent US A*, 2429102.

Li, X., Yao, S., Wang, Z., Jiang, X., Song, Y., & Chang, S. X. (2022). Polyethylene microplastic and biochar interactively affect the global warming potential of soil greenhouse gas emissions. *Environmental Pollution*, 315, 120433.

Liitiä, T. M., Maunu, S. L., Hortling, B., Toikka, M., & Kilpeläinen, I. (2003). Analysis of technical lignins by two-and three-dimensional NMR spectroscopy. *Journal of agricultural and food chemistry*, 51(8), 2136-2143.

Lin, S. Y., & Dence, C. W. (Eds.). (2012). *Methods in lignin chemistry*. Springer Science & Business Media.

Liu, Y., & Li, K. (2006). Preparation and characterization of demethylated lignin-polyethylenimine adhesives. *The journal of adhesion*, 82(6), 593-605.

Lora, J. H., & Glasser, W. G. (2002). Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, 10(1), 39-48.

Loretto, M. H. (2012). *Electron beam analysis of materials*. Springer Science & Business Media.

Lu, Y. C., Lu, Y., & Fan, X. (2020). Structure and characteristics of lignin. In *Lignin: biosynthesis and transformation for industrial applications* (pp. 17-75). Cham: Springer International Publishing.

Lugovitskaya, T. N., & Naboychenko, S. S. (2020). Lignosulfonates as charge carriers and precursors for the synthesis of nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 602, 125127.

Luo, S., Cao, J., & McDonald, A. G. (2017). Esterification of industrial lignin and its effect on the resulting poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) or polypropylene blends. *Industrial Crops and Products*, 97, 281-291.

Madrid, J. F., Nuesca, G. M., & Abad, L. V. (2013). Gamma radiation-induced grafting of glycidyl methacrylate (GMA) onto water hyacinth fibers. *Radiation Physics and Chemistry*, 85, 182-188.

Majeed, K., Jawaid, M., Hassan, A. A. B. A. A., Bakar, A. A., Khalil, H. A., Salema, A. A., & Inuwa, I. (2013). Potential materials for food packaging from nanoclay/natural fibres filled hybrid composites. *Materials & Design (1980-2015)*, 46, 391-410.

Maldhure, A. V., & Ekhe, J. D. (2017). Effect of modifications of lignin on thermal, structural, and mechanical properties of polypropylene/modified lignin blends. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 30(5), 625-645.

Malpass, D. B. (2010). *Introduction to industrial polyethylene: properties, catalysts, and processes*. John Wiley & Sons.

Maraveas, C. (2020). Production of sustainable and biodegradable polymers from agricultural waste. *Polymers*, 12(5), 1127.

Matsushita, Y., & Yasuda, S. (2003). Reactivity of a condensed-type lignin model compound in the Mannich reaction and preparation of cationic surfactant from sulfuric acid lignin. *Journal of wood science*, 49(2), 166-171.

Matyjaszewski, K., & Tsarevsky, N. V. (2014). Macromolecular engineering by atom transfer radical polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, *136*(18), 6513-6533.

Mboowa, D. (2024). A review of the traditional pulping methods and the recent improvements in the pulping processes. *Biomass Conversion and Biorefinery*, *14*(1), 1-12.

Meister, J. J. (2002). Modification of lignin. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, *42*(2), 235-289.

Mitsoulis, E., Polychronopoulos, N. D., & Hatzikiriakos, S. G. (2022). Calendering of thermoplastics: models and computations. *International Polymer Processing*, *37*(4), 341-356.

Moad, G., Dean, K., Edmond, L., Kukaleva, N., Li, G., Mayadunne, R. T., ... & Wermter, H. (2006, February). Novel Copolymers as Dispersants/Intercalants/Exfoliants for Polypropylene-Clay Nanocomposites. In *Macromolecular symposia* (Vol. 233, No. 1, pp. 170-179). Weinheim: WILEY-VCH Verlag.

Monteiro, A. S., Barreira, D. A., Bartolomei, S. S., Oliveira, R. R., & de Moura, E. A. B. (2019). Comparative study of the use of rice husk ashes and graphite as fillers in polypropylene matrix composites. In *Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019* (pp. 561-570). Cham: Springer International Publishing.

Monteiro, A. S., Domenegueti, R. R., Wong Chi Man, M., Barud, H. S., Teixeira-Neto, E., & Ribeiro, S. J. L. (2019). Bacterial cellulose–SiO<sub>2</sub>@ TiO<sub>2</sub> organic–inorganic hybrid membranes with self-cleaning properties. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, *89*(1), 2-11.

Morales Escobar, D. P., & Arrieta Almario, Á. Á. (2023). Utilización de residuos agroindustriales en la elaboración de materiales.

Morales Mora, N. M. (2024). *Uso de biomasa residual de cascarilla de arroz (Oryza sativa), maíz (Zea mays) y bagazo de caña de azúcar (Saccharum officinarum) y su impacto en la conservación del medio ambiente* (Bachelor's thesis, BABAHOYO: UTB, 2024).

Mousavioun, P., & Doherty, W. O. (2010). Chemical and thermal properties of fractionated bagasse soda lignin. *Industrial crops and products*, 31(1), 52-58.

Mueller, C., Capaccio, G., Hiltner, A., & Baer, E. (1998). Heat sealing of LLDPE: relationships to melting and interdiffusion. *Journal of applied polymer science*, 70(10), 2021-2030.

Nagardeolekar, A., Ovadias, M., Dongre, P., & Bujanovic, B. (2021). Prospects and challenges of using lignin for thermoplastic materials. *Lignin utilization strategies: From processing to applications*, 231-271.

Nandhini, S. N., Sisubalan, N., Vijayan, A., Karthikeyan, C., Gnanaraj, M., Gideon, D. A. M., ... & Sadiku, R. (2023). Recent advances in green synthesized nanoparticles for bactericidal and wound healing applications. *Heliyon*, 9(2).

Norgren, M., & Edlund, H. (2014). Lignin: Recent advances and emerging applications. *Current opinion in colloid & interface science*, 19(5), 409-416.

Norton, D. R., & Keller, A. (1984). On the morphology of blends of linear and branched polyethylene. *Journal of materials science*, 19(2), 447-456.

Oliveira, C. D., Rocha, M. C. G., Silva, A. D., & Bertolino, L. C. (2016). Characterization of bentonite clays from Cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, 62(363), 272-277.

Olsson, S., Ostmark, E., Ibach, R. E., Clemons, C. M., Segerholm, K. B., & Englund, F. (2011). The use of esterified lignin for synthesis of durable composites. In *In: Proceedings of the 7th*

*meeting of the nordic-baltic network in wood material science & engineering (WSE) October 27-28, 2011, Oslo, Norway, 2011, pp. 173-178; 2011. (pp. 173-178).*

Ortiz Espinoza, G. P. (2014). *Análisis de un proceso de moldeo por inyección en la máquina boy en una empresa maquiladora de arneses de Hermosillo, Sonora*

Ortiz, A. V., Teixeira, J. G., Gomes, M. G., Oliveira, R. R., Diaz, F. R. V., & Moura, E. A. B. D. (2014). Preparation and characterization of electron-beam treated HDPE composites reinforced with rice husk ash and Brazilian clay. *Applied surface science*, 310, 331-335.

Pan, H., Sun, G., & Zhao, T. (2013). Synthesis and characterization of aminated lignin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 59, 221-226.

Pandey, M. P., & Kim, C. S. (2011). Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical engineering & technology*, 34(1), 29-41.

Patel, K., Vaghamshi, N., Shah, K., Duggirala, S. M., Ghelani, A., Dudhagara, P., & Shyu, D. J. (2023). Synergistic use of thermostable laccase and xylanase in optimizing the pre-bleaching of kraft pulp. *Catalysts*, 14(1), 1.

Pérez Macías, M. A. (2017). *Análisis del tipo de lignina en mezclas de lignina/carbón en expansores para la optimización de baterías de plomo ácido* (Doctoral dissertation, Universidad Autónoma de Nuevo León).

Pérez, R. A., Torres, A., & Candal, M. V. (2013). Efecto de las variables del proceso de extrusión sobre la relación estructura-propiedades de películas tubulares de PEBD. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 14(6), 257-274.

Pichaiyut, S., Nakason, C., & Wisunthorn, S. (2018). Biodegradability and thermal properties of novel natural rubber/linear low density polyethylene/thermoplastic starch ternary blends. *Journal of Polymers and the Environment*, 26(7), 2855-2866.

Podschun, J., Stücker, A., Saake, B., & Lehnen, R. (2015). Structure–function relationships in the phenolation of lignins from different sources. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(10), 2526-2532.

Pires, C., Ramos, C., Teixeira, B., Batista, I., Nunes, M. L., & Marques, A. (2013). Hake proteins edible films incorporated with essential oils: physical, mechanical, antioxidant and antibacterial properties. *Food Hydrocolloids*, 30(1), 224-231.

Pola, L., Collado, S., Oulego, P., & Díaz, M. (2022). Kraft black liquor as a renewable source of value-added chemicals. *Chemical Engineering Journal*, 448, 137728.

Pongchaiphol, S., Suriyachai, N., Hararak, B., Raita, M., Laosiripojana, N., & Champreda, V. (2022). Physicochemical characteristics of organosolv lignins from different lignocellulosic agricultural wastes. *International Journal of Biological Macromolecules*, 216, 710-727.

Poveda-Giraldo, J. A., Solarte-Toro, J. C., & Alzate, C. A. C. (2021). The potential use of lignin as a platform product in biorefineries: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 138, 110688.

Prajapati, H. B., Shah, J. P., & Dabhi, V. K. (2017). Detection and classification of rice plant diseases. *Intelligent Decision Technologies*, 11(3), 357-373.

Pregi, E., Kun, D., Faludi, G., Móczó, J., & Pukanszky, B. (2022). Modeling the mechanical properties of polypropylene/lignin/flax hybrid composites. *Materials & Design*, 220, 110833.

Ralph, J., Lapierre, C., Marita, J. M., Kim, H., Lu, F., Hatfield, R. D., ... & Boerjan, W. (2001). Elucidation of new structures in lignins of CAD-and COMT-deficient plants by NMR. *Phytochemistry*, 57(6), 993-1003.

RameshKumar, S., Shaiju, P., & O'Connor, K. E. (2020). Bio-based and biodegradable polymers-State-of-the-art, challenges and emerging trends. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 21, 75-81.

Rapado Robles, P. (2024). *Obtención de monómeros de biopolímeros a partir de biomasa residual* (Doctoral dissertation).

Rhim, J. W., Park, H. M., & Ha, C. S. (2013). Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in polymer science*, 38(10-11), 1629-1652.

Rodrigues, A. E., Pinto, P. C. O. R., Barreiro, M. F., da Costa, C. E., da Mota, M. F., & Fernandes, I. (2018). An integrated approach for added-value products from lignocellulosic biorefineries. *An Integrated Approach for Added-Value Products from Lignocellulosic Biorefineries; Springer International Publishing: Cham, Switzerland*.

Romhányi, V., Kun, D., & Pukánszky, B. (2018). Correlations among miscibility, structure, and properties in thermoplastic polymer/lignin blends. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(11), 14323-14331.

Rothon, R., & DeArmitt, C. (2017). Fillers (including fiber reinforcements). In *Brydson's Plastics Materials* (pp. 169-204). Butterworth-Heinemann.

Rubio, M. V. A. (2002). *Formulación y curado de resinas fenol-formaldehído tipo "Resol" con sustitución parcial del fenol por lignosulfonatos modificados* (Doctoral dissertation, Universidad Complutense de Madrid).

Rujnić-Sokele, M., & Pilipović, A. (2017). Challenges and opportunities of biodegradable plastics: A mini review. *Waste Management & Research*, 35(2), 132-140.

Ruwoldt, J. (2020). A critical review of the physicochemical properties of lignosulfonates: chemical structure and behavior in aqueous solution, at surfaces and interfaces. *Surfaces*, 3(4), 622-648.

Saini, M., Singh, Y., Arora, P., Arora, V., & Jain, K. (2015). Implant biomaterials: A comprehensive review. *World Journal of Clinical Cases: WJCC*, 3(1), 52.

Sameni, J., Jaffer, S. A., & Sain, M. (2018). Thermal and mechanical properties of soda lignin/HDPE blends. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 115, 104-111.

Sauter, D. W., Taoufik, M., & Boisson, C. (2017). Polyolefins, a success story. *Polymers*, 9(6), 185.

Sharif, J., Mohamad, S. F., Othman, N. A. F., Bakaruddin, N. A., Osman, H. N., & Güven, O. (2013). Graft copolymerization of glycidyl methacrylate onto delignified kenaf fibers through pre-irradiation technique. *Radiation Physics and Chemistry*, 91, 125-131.

Shen, X. J., Chen, T., Wang, H. M., Mei, Q., Yue, F., Sun, S., ... & Sun, R. C. (2019). Structural and morphological transformations of lignin macromolecules during bio-based deep eutectic solvent (DES) pretreatment. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 8(5), 2130-2137.

Shi, X., Liu, Q., Ma, J., Liao, H., Xiong, X., Zhang, K., ... & Zhu, Y. (2015). An acid-stable bacterial laccase identified from the endophyte *Pantoea ananatis* Sd-1 genome exhibiting lignin degradation and dye decolorization abilities. *Biotechnology letters*, 37(11), 2279-2288.

Shubhra, Q. T., Alam, A. K. M. M., & Beg, M. D. H. (2011). Mechanical and degradation characteristics of natural silk fiber reinforced gelatin composites. *Materials letters*, 65(2), 333-336.

Singh, G. D., Sharma, V. K., Sangma, B., Kumar, R., Senthil, K., & Singh, A. P. (2022). Experimental study on bituminous concrete pavement using low density polyethylene and sasobit. *Materials Today: Proceedings*, 52, 2109-2114.

Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., & Ueda, K. (2003). Biodegradable polylactide/montmorillonite nanocomposites. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 3(6), 503-510.

Siracusa, V. (2012). Food packaging permeability behaviour: A report. *International Journal of Polymer Science*, 2012(1), 302029.

Souza, G. F., Oliveira, R. R., Rodrigues Jr, D., Rodrigues, R. C., & Moura, E. A. (2024). Effects of the rice husk ashes and titanium dioxide on properties of ABS composites parts obtained by 3d printing. In *TMS Annual Meeting & Exhibition* (pp. 409-419). Cham: Springer Nature Switzerland.

Sugano-Segura, A. T. R., Tavares, L. B., Rizzi, J. G. F., Rosa, D. S., Salvadori, M. C., & dos Santos, D. J. (2017). Mechanical and thermal properties of electron beam-irradiated polypropylene reinforced with Kraft lignin. *Radiation Physics and Chemistry*, 139, 5-10.

Sun, D., Li, H., Wang, E., He, W., Hao, W., Yan, C., ... & Zhang, F. (2020). An overview of the use of plastic-film mulching in China to increase crop yield and water-use efficiency. *National Science Review*, 7(10), 1523-1526.

Szabó, G., Romhányi, V., Kun, D., Renner, K., & Pukánszky, B. (2017). Competitive interactions in aromatic polymer/lignosulfonate blends. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(1), 410-419.

Tarazona, N. A., Machatschek, R., Balcucho, J., Castro-Mayorga, J. L., Saldarriaga, J. F., & Lendlein, A. (2022). Opportunities and challenges for integrating the development of sustainable polymer materials within an international circular (bio) economy concept. *MRS Energy & Sustainability*, 9(1), 28-34.

Tardy, B. L., Richardson, J. J., Greca, L. G., Guo, J., Bras, J., & Rojas, O. J. (2023). Advancing bio-based materials for sustainable solutions to food packaging. *Nature Sustainability*, 6(4), 360-367.

Tatara, R. A. (2024). Compression molding. In *Applied plastics engineering handbook* (pp. 389-424). William Andrew Publishing.

Taverna, M. E. (2016). Resinas de fenol-formaldehído modificadas con ligninas: síntesis, caracterización y modelado matemático.

Taverna, M. E., Tassara, O., Morán, J., Sponton, M., Frontini, P., Nicolau, V., & Estenoz, D. (2019). Effect of kraft lignin from hardwood on viscoelastic, thermal, mechanical and aging performance of high pressure laminates. *Waste and Biomass Valorization*, 10(3), 585-597.

Tay, G. S., Shannon-Ong, S. H., Goh, S. W., & Rozman, H. D. (2013). Thermoplastic–lignocellulose composites enhanced by chemically treated Alcell lignin as compatibilizer. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 26(6), 733-746.

Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in food science & technology*, 14(3), 71-78.

Throne, J. (2024). Thermoforming. In *Applied Plastics Engineering Handbook* (pp. 449-480). William Andrew Publishing.

Toor, S. S., Rosendahl, L., & Rudolf, A. (2011). Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies. *Energy*, *36*(5), 2328-2342.

Toriz, G., Denes, F., & Young, R. A. (2002). Lignin-polypropylene composites. Part 1: Composites from unmodified lignin and polypropylene. *Polymer Composites*, *23*(5), 806-813.

Torres, L. A. Z., Woiciechowski, A. L., de Andrade Tanobe, V. O., Karp, S. G., Lorenci, L. C. G., Faulds, C., & Soccol, C. R. (2020). Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. *Journal of Cleaner Production*, *263*, 121499.

Tuomela, M., Vikman, M., Hatakka, A., & Itävaara, M. (2000). Biodegradation of lignin in a compost environment: a review. *Bioresource technology*, *72*(2), 169-183.

Utracki, L. A., Sepehr, M., & Boccaleri, E. (2007). Synthetic, layered nanoparticles for polymeric nanocomposites (PNCs). *Polymers for advanced technologies*, *18*(1), 1-37.

Vanholme, R., Demedts, B., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2010). Lignin biosynthesis and structure. *Plant physiology*, *153*(3), 895-905.

Viel, Q. (2013). Interface properties of bio-based composites of polylactic acid and bamboo fibers.

Vishtal, A., & Kraslawski, A. (2011). Challenges in industrial applications of technical lignins. *BioResources*, *6*(3).

Vlachopoulos, J., Polychronopoulos, N., & Kontopoulou, M. (2012). Basic concepts in polymer melt rheology and their importance in processing. *Applied polymer rheology: polymeric fluids with industrial applications*, 1-27.

Wallberg, O., Jönsson, A. S., & Wimmerstedt, R. (2003). Fractionation and concentration of kraft black liquor lignin with ultrafiltration. *Desalination*, 154(2), 187-199.

Wang, H. M., Wang, B., Wen, J. L., Yuan, T. Q., & Sun, R. C. (2017). Structural characteristics of lignin macromolecules from different Eucalyptus species. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(12), 11618-11627.

Wang, Y. Y., Meng, X., Pu, Y., & J. Ragauskas, A. (2020). Recent advances in the application of functionalized lignin in value-added polymeric materials. *Polymers*, 12(10), 2277.

Wang, Z. (2023). Study on the Effect of Sodium Nano Lignin Sulfonate on the Growth and Development of Wheat Seedlings. *Journal of Modern Crop Science*, 2(1), 43-52.

Whelan, A. (2012). *Injection moulding materials*. Springer Science & Business Media.

Wooster, J., & Martin, J. (2017). Flexible Packaging Applications of Polyethylene. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology: Definitive Guide to Manufacturing, Properties, Processing, Applications and Markets*, 1071-1090.

Wu, H., Chen, F., Feng, Q., & Yue, X. (2012). Oxidation and sulfomethylation of alkali-extracted lignin from corn stalk. *BioResources*, 7(3).

Wu, Y., Zhou, X., Li, J., Yu, K., Wang, L., & Ma, J. (2021). Mechanism of Heterogeneous Bubble Nucleation in Polymer Blend Foaming. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(24), 6709-6716.

Yiga, V. A., Lubwama, M., & Olupot, P. W. (2022). Thermal stability of unmodified and alkali-modified rice husks for flame retardant fiber-reinforced PLA composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 147(20), 11049-11075.

Yoshida, T., Oshima, Y., & Matsumura, Y. (2004). Gasification of biomass model compounds and real biomass in supercritical water. *Biomass and Bioenergy*, 26(1), 71-78.

Yu, O., & Kim, K. H. (2020). Lignin to materials: A focused review on recent novel lignin applications. *Applied Sciences*, 10(13), 4626.

Yu, X., Lu, H., Peng, J., Ren, J., Wang, Y., & Chen, J. (2023). Modified lignin-based cement solidifying material for improving engineering residual soil. *Materials*, 16(22), 7100.

Zakis, G. F. (1994). Functional analysis of lignins and their derivatives

Zhang, L., & Gellerstedt, G. (2007). Quantitative 2D HSQC NMR determination of polymer structures by selecting suitable internal standard references. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 45(1), 37-45.

Zhang, T., Yang, Y. L., & Liu, S. Y. (2020). Application of biomass by-product lignin stabilized soils as sustainable Geomaterials: A review. *Science of the Total Environment*, 728, 138830.

Zhao, J., Griffin, J., Roozeboom, K., Lee, J., & Wang, D. (2021). Lignin, sugar, and furan production of industrial hemp biomass via an integrated process. *Industrial Crops and Products*, 172, 114049.

Zhao, W., Xiao, L. P., Song, G., Sun, R. C., He, L., Singh, S., ... & Cheng, G. (2017). From lignin subunits to aggregates: insights into lignin solubilization. *Green Chemistry*, 19(14), 3272-3281.

Zion Market Research. (2022). *Lignin waste market size, share, growth and forecast 2030* (Informe No. ZMR-2401). Zion Market Research.