

Caracterización Mecánica y Térmica del Material Compuesto Lignina y Polietileno de Baja

Densidad (Resina 640 PRIME)

Mayra Alejandra Plata Vargas

Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Mecánico

Director

William Pinto Hernández

PhD. en Ingeniería Mecánica

Codirector

Gustavo Emilio Ramírez Caballero

PhD en Ciencia de los Materiales e Ingeniería

Universidad Industrial de Santander
Facultad de Ingeniería Fisicomecánicas

Escuela de Ingeniería Mecánica

Bucaramanga

2022

Contenido

	Pág.
Introducción	10
1. Objetivos	12
1.1 Objetivo General	12
1.2 Objetivos Específicos.....	12
2. Cuerpo del Trabajo	13
2.1. Marco Teórico.....	13
2.1.1. Lignina	13
2.1.2. Polietileno	13
2.1.3. Material Viscoelástico	14
2.1.4. Caracterización Térmica	16
2.1.5. Caracterización Mecánica.....	20
2.1.6. Principio de Superposición Tiempo-Temperatura	22
2.1.7. Ecuación Williams, Landel y Ferry	24
2.1.8. Formulación del Modelo.....	26
2.2 Marco Referencial.....	27
3. Metodología	29
3.1. Materiales.....	29
3.2 Diseño Experimental.....	29
3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	30

CARACTERIZACIÓN MATERIAL COMPUESTO PET Y LIGNINA	3
3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)	30
3.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA).....	31
4. Resultados.....	32
4.1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	32
4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)	34
4.3. Análisis Mecánico Diferencial (DMA).....	36
4.4. Modelo Implementado.....	38
5. Conclusiones.....	42
Referencias Bibliográficas	44

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Parámetros de la Ecuación William, Lander Ferris (WFL)</i>	25
Tabla 2. <i>Resultados de Propiedades Térmicas del Ensayo de DSC para diferentes Cantidades de Lignina Adicionadas al Polietileno</i>	33
Tabla 3. <i>Resultados del Modelamiento Matemático de las Ecuaciones (13), (14) y (18), en Matlab, para cada Variación de la Mezcla.</i>	41

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. <i>Modelos Reológicos de a) Maxwell, b) Kelvin-Voigt, c) Zener, d) Zener Compuesto..</i>	15
Figura 2. <i>Material Viscoelástico, Representado por un Resorte y un Amortiguador, Modelo Kelvin-Voigt</i>	16
Figura 3. <i>Estructura de un Equipo para Pruebas Termogravimétricas (TGA).....</i>	17
Figura 4. <i>Diferentes Curvas que se pueden obtener mediante una Prueba de TGA en Polímeros.</i>	18
Figura 5. <i>Curva Base de un Ensayo de DSC</i>	19
Figura 6. <i>Esquema de una Celda para el Estudio del DSC</i>	19
Figura 7. <i>Esquema de una Curva DSC para un Polímero.....</i>	20
Figura 8. <i>Curva Maestra de un Material Polimérico para una Temperatura de 90°C.....</i>	23
Figura 9. <i>Probetas de Realizadas con Diferentes Proporciones de Lignina</i>	29
Figura 10. <i>Equipo Discovery DSC, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatiguará.</i>	30
Figura 11. <i>Equipo TGA5500, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatiguará.</i>	31
Figura 12. <i>Equipo DMA 800, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatiguará.</i>	32
Figura 13. <i>Curva Flujo de Calos Normalizado (W/g) vs Temperatura (°C) para el Polímero Base (0% de Lignina), junto con las Mezclas de 1, 2,3 y 4% de Lignina</i>	34

Figura 14. <i>Ensayo de TGA para el Polímero base (0% de lignina), Junto con las Mezclas de 1, 2,3 y 4% de Lignina.</i>	35
Figura 15. <i>Ensayo de DMA (a) Módulo de Almacenamiento (MPa) vs Frecuencia (Hz), (b) Módulo de Pérdida vs Frecuencia (Hz), (c) Tangente Delta vs Frecuencia (Hz)</i>	37
Figura 16. <i>Grafica de la $\log aT$ vs Temperatura: a) 0% de Lignina (material base), b) 1% de Lignina, c) 2% de Lignina, d) 3% de Lignina y e) 4% de Lignina.</i>	38
Figura 17. <i>Curva maestras del Modelo de E' vs Frecuencia y E'' vs Frecuencia, Respectivamente para: a) 0% de Lignina (Material Base), b) 1% de Lignina, c) 2% de Lignina, d) 3% de Lignina y e) 4% de Lignina.</i>	40

Glosario

Curva TG: curva porcentaje de masa vs temperatura resultante del TGA

Curva DTG: derivada de la curva TG que relaciona la velocidad de pérdida de masa vs temperatura

DMA: análisis mecánico dinámico (Dynamic Mechanical Analysis)

DSC: calorimetría diferencial de barrido (Differential Scanning Calorimetry)

Ecuación WLF: relación analítica William-Landel-Ferry (WLF)

HDPE: polietileno de alta densidad (High-Density Polyethylene)

LDPE: polietileno de baja densidad (Low-Density polyethylene)

PLA: ácido poliláctico (Polylactic acid)

TGA: análisis termogravimétrico (Thermogravimetric Analysis)

Tg: temperatura de transición vítrea

Resumen

Título: Caracterización mecánica y térmica del material compuesto lignina y polietileno de baja densidad (Resina 640 prime) *

Autor: Mayra Alejandra Plata Vargas **

Palabras Clave: Lignina, propiedades mecánicas, caracterización, polietileno.

Descripción: La lignina, es el segundo biopolímero más abundante del mundo y el estudio de esta, es de especial atención para su reutilización, tanto para la ciencia como para la industria, pues posee propiedades adhesivas, térmicas y mecánicas. Partiendo de las múltiples propiedades de la lignina, este trabajo de investigación está enfocado en evaluar el comportamiento de las propiedades térmicas y mecánicas al realizarse una mezcla mecánica entre un polímero de baja densidad (resina prime 640) con lignina. Las propiedades térmicas se estudiaron mediante el Análisis de Termogravimetría (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para todas las mezclas con 1, 2, 3 y 4 % de lignina y fueron comparadas con el polímero base. Para el estudio de las propiedades mecánicas se realizaron estudios de Análisis Mecánico Dinámico (DMA), con los resultados de este ensayo se evaluó el principio de superposición tiempo-temperatura y se modelaron mediante la ecuación Williams, Landel y Ferry (WLF), con el objetivo de evaluar el cambio en el módulo de almacenamiento y en el módulo de pérdida, cuando las probetas son sometidas a diferentes temperaturas y frecuencias, determinando así, la variación de las propiedades del polímero con diferentes concentraciones de lignina, si estas se ven influenciadas por el biopolímero.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ingeniería. Escuela de Ingeniería mecánica. Director: William Pinto Hernández. Ph.D. en Ingeniería mecánica. Codirector: Gustavo Emilio Ramirez Caballero. Ph.D. en Ciencia de los Materiales e Ingeniería.

Abstract

Title: Mechanical and Thermal characterization of Composite Material Lignin and Low-Density Polyethylene (640 Prime Resin)*

Author: Mayra Alejandra Plata Vargas **

Key Words: Lignin, mechanical properties, characterization, polyethylene.

Description: Lignin is the second most abundant biopolymer in the world and its studies are special attention to science and industry due to its adhesive, thermal and mechanical properties. Starting from the multiple properties of lignin, this research work is focused on evaluating the behavior of thermal and mechanical properties when mixing a low-density polymer (640 prime resin) with lignin. With the different mixtures, the behavior of the glass transition temperature T_g and the melting temperature T_m are analyzed and it is determined if these vary when lignin is added to its composition, these analyzes were done with (Thermogravimetric Analyses) TGA and Differential Scanning Calorimeter (DSC). For the study of the mechanical properties, Dynamic Mechanical Analysis (DMA) tests were carried out, with this test the principle of time-temperature superposition was evaluated, and the conclusive data were modeled using the Williams, Landel and Ferry (WLF) equation, to estimate the change in the modulus of storage and in the loss modulus, when the samples are subjected to different temperatures and frequencies, and to determine the influence of lignin in the properties of the polymer.

* Degree Work

** Faculty of Engineering. School of Mechanical Engineering. Director: William Pinto Hernández. Ph.D. in Mechanical Engineering. Co-director: Gustavo Emilio Ramirez Caballero. Ph.D. in Science and Engineering of Materials

Introducción

Los polietilenos de baja y alta densidad (polímeros) son subproductos de la extracción del petróleo, que, por su alta maleabilidad, resistencia a la corrosión, bajo costo de fabricación, buena resistencia química y térmica, ligereza y alta resistencia al impacto, son los materiales de predilección en la fabricación de sacos y bolsas plásticas, envases de alimentos y detergentes, juguetes, artículos para el hogar y empaques para la industria automotriz. Siendo un material tan común y de alto uso comercial, resulta innegable la necesidad de estudiarlo e implementar diferentes técnicas para conocer más de su comportamiento y buscar las alternativas actuales para mejorar sus propiedades.

Por otra parte, la industria de pulpa y de papel genera 70 millones de toneladas del segundo biopolímero más abundante del mundo: la lignina, pero solo aproximadamente el 2% de esta es implementada en otras aplicaciones industriales, el restante es usado como combustible ardiente en la misma industria (Sahoo, Misra & Mohanty, 2011). La lignina es la responsable de la adhesión de las células vegetales y de darle permeabilidad a las paredes celulares por su naturaleza hidrofóbica. Es una complicada macromolécula, cuyas propiedades y estructura dependen de la materia prima de extracción, las condiciones de la planta y del método empleado para su extracción.

Las investigaciones han arrojado que la combinación de este biopolímero con otros polímeros genera estabilidad en el comportamiento térmico, biodegradabilidad y un relativo bajo costo de producción (Gordobil, Delucis, Egüés, & Labidi, 2015). Sin embargo, la estructura química poco definida de la lignina y su versatilidad funcional siguen siendo un reto para su

implementación industrial a gran escala; aun así, existen productos de valor medio que incorporan lignina en su composición como pegamentos, dispersantes y plastificantes.

Mediante esta investigación se propone la mezcla mecánica de lignina y polietileno de baja densidad (resina prime 640) para determinar la influencia y compatibilidad de un biopolímero con un polímero de uso comercial y estudiar las variaciones de carácter térmico y mecánico que se pueden presentar debido a la combinación de estos dos y su caracterización mediante el modelo William Landel Ferris.

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Caracterizar y comparar las propiedades mecánicas y térmicas de polietileno de baja densidad (Resina 640 prime) modificado con lignina.

1.2 Objetivos Específicos

Determinar la influencia de la lignina en las propiedades térmicas del polietileno, evaluadas mediante un Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Calibrar el modelo de superposición tiempo (frecuencia-temperatura) definido por la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF), determinando el comportamiento mecánico del polietileno modificado con cada una de las concentraciones de lignina de 1%, 2%, 3% y 4% mediante Análisis Mecánico Dinámico (DMA), de acuerdo con la norma ASTM D4065.

2. Cuerpo del Trabajo

2.1. Marco Teórico

2.1.1. *Lignina*

La lignina es el segundo biopolímero más presente en las plantas, se deposita en las paredes celulares secundarias reforzando su resistencia mecánica, por lo que es un componente estructural de la planta. A pesar de su compleja estructura química y elevado peso molecular; su renovabilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y bajo costo hacen que la lignina empiece a llamar la atención en el campo de los materiales. La lignina a menudo suele ser utilizada para preparar materiales modificados con un alto rendimiento y bajo costo. Puede ser usada como reactivo para preparar poliuretanos, resinas fenólicas, epóxidos y resinas mejorando las propiedades físicas y químicas de estos materiales. Algunos estudios han mostrado que el módulo de elasticidad y la temperatura de transición vítrea aumentan con el porcentaje de lignina. (Huang, 2019)

2.1.2. *Polietileno*

El polietileno de baja densidad (LDPE) fue empezado a usarse comercialmente con aplicaciones de empaque. Este es un polimerizado del etileno y tiene una estructura ramificada con ramas largas y cortas. Posee baja cristalinidad con respecto al polietileno de alta densidad (HDPE), esto lo hace más flexible, más claro y de una densidad más baja, aunque su temperatura de degradación es más baja. Por su resistencia química y al aceite y su bajo costo es un polímero todavía altamente utilizado en aplicaciones de empaque (Sastry, 2014). Además de esto, el polietileno de baja densidad tiene buena resistencia al impacto y una excelente resistencia al desgarro y el agrietamiento por tensión (S.E. Selke, 2001).

2.1.3. Material Viscoelástico

Un material viscoelástico posee una respuesta mecánica intermedia entre un sólido elástico y un fluido newtoniano. Según la teoría clásica los sólidos elásticos se comportan de acuerdo con la ley de Hooke (teoría de la elasticidad), es decir, la relación de entre la tensión σ y la deformación ε está dada por:

$$\sigma = E * \varepsilon \quad (1)$$

Donde E es el módulo de elasticidad del material, esta ecuación muestra que la deformación conseguida es directamente proporcional al esfuerzo aplicado, es decir la respuesta del sólido es instantánea y además de esto el material se deforma hasta que el esfuerzo finaliza y regresa a su longitud inicial, cuando se retira dicho esfuerzo (Lorenzo, 2012). Si el módulo de elasticidad E es una constante se cumplen condiciones de linealidad para el sólido elástico. Esta ecuación está dada solamente para una deformación simple y una tensión uniaxial del sólido (Meira, 2014).

Cuando se habla de un fluido newtoniano la relación entre la deformación γ impuesta y la tensión τ necesaria para provocarla en un líquido viscoso viene dada por la expresión:

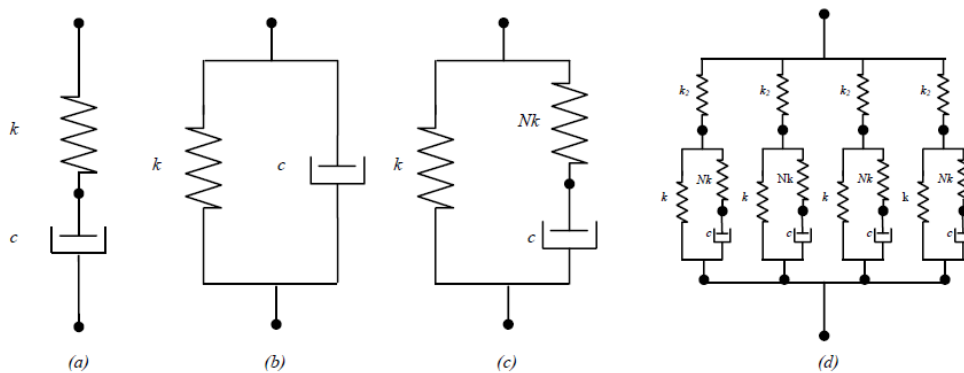
$$\tau = \eta \cdot \frac{d\gamma}{dt} \quad (2)$$

Donde η representa la viscosidad del fluido. De esta manera cuando un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso, éste se deforma de manera instantánea pero cuando cesa el esfuerzo queda una deformación permanente (Lorenzo, 2012). Un comportamiento mecánico viscoelástico sucede cuando al cabo de cierto tiempo de haber aplicado la tensión el material evoluciona a un nuevo valor de equilibrio de deformación, por lo que no es un comportamiento instantáneo ni recuperable. (Meira, 2014).

Los materiales viscoelásticos suelen ser modelados a través de arreglos consistentes de resortes y amortiguadores, en la *Figura 3(a)* se representa el modelo de Maxwell, que consta de un elemento elástico y un elemento amortiguante en serie. El modelo clásico es el mostrado en la *Figura 3(b)*, el cual está formado por un elemento elástico y un elemento amortiguante viscoso en paralelo. A este modelo se le llama también modelo Kelvin-Voigt, el cual es muy simple, pero no representa de manera fidedigna el comportamiento de los materiales viscoelásticos. Dicho modelo ha sido mejorado con la adición de un conjunto amortiguador-elemento elástico Nk en serie, que a su vez está en paralelo con otro elemento elástico, denominándose a esta configuración modelo Zener el que se muestra en la *Figura 3(c)*. Si se requiere una mayor exactitud en el análisis de cierto sistema, se puede agregar una mayor cantidad de elementos, como se representa en la *Figura 3(d)*, lo cual también aumenta la complejidad del análisis (Elizondo Garza, Ledezma Ramírez, Tapia González, & Villalobos Luna, 2008)

Figura 1.

Modelos Reológicos de a) Maxwell, b) Kelvin-Voigt, c) Zener, d) Zener Compuesto

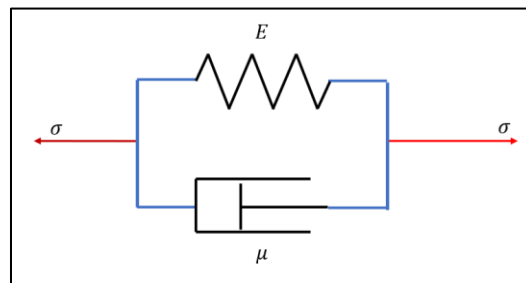


Nota: Fernando J.E., Diego F.L., Pablo T.G., José V.L., (2008). Diferentes modelos de materiales viscoelásticos. Adaptado de: Comparación de los modelos clásicos y Zener (p.4), VI Congreso Iberoamericano de Acústica - FIA

En la Figura 2, se muestra el comportamiento viscoelástico de un material, la parte elástica se representa mediante un resorte de Hooke y la parte viscosa con un amortiguador. El resorte es una representación de la energía almacenada en el material y el amortiguador como la energía disipada en forma de calor por la fricción. (Lorenzo, 2012)

Figura 2.

Material Viscoelástico, Representado por un Resorte y un Amortiguador, Modelo Kelvin-Voigt



Nota: La figura muestra la comparación en paralelo de los elementos viscosos y elásticos de un material viscoelástico. Adaptado de Amador-González, E., Sotomayor-del Moral, J. A., Pascual-Francisco, J. B., & Farfán-Cabrera, L. I. (2021). Medición y obtención de modelo de fluencia lenta en elastómeros (p.110), *Pädi Boletín Científico De Ciencias Básicas E Ingenierías Del ICBI*, 9(17), 108-113.

2.1.4. Caracterización Térmica

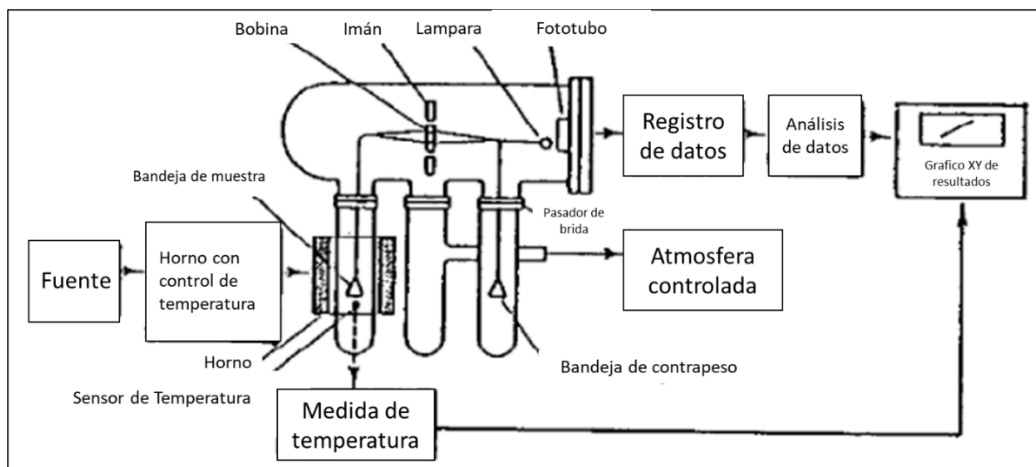
Bajo la denominación de análisis térmico se engloban un conjunto de técnicas analíticas que estudian el cambio en la estructura y propiedades de los materiales con cambios en la temperatura. Cuando un material se calienta o se enfría, su estructura cristalina y su composición química pueden sufrir cambios importantes: como cambios de fase, cambios texturales, reacciones de oxidación, expansión y compresión en su volumen, entre otros. La mayoría de estas variaciones se pueden estudiar a partir de la variación de la materia en función de la temperatura. Las técnicas de análisis térmico se usan en una gran variedad de materiales, pero son más adecuadas en el

estudio de los polímeros porque estos métodos son más sensibles para estructuras de largas cadenas de moléculas. Entre las técnicas más comunes se encuentran la Termogravimetría (TGA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) (Sepe, 1997).

La termogravimetría se basa en la variación de la masa de una muestra cuando se le somete a un cambio de temperatura en una atmosfera controlada (ya sea un gas inerte u oxigeno). El registro de esta prueba aporta información sobre si la muestra se descompone o reacciona con otros componentes. El diagrama esquemático de una máquina de TGA es mostrado en la *Figura 3*, consiste en una microbalanza electrónica con un horno con temperatura programable. La temperatura de operación normal está en un rango de 1000 a 1500 °C, con rampas de calentamiento entre 1 °C/min a 100 °C/min. (Sepe, 1997)

Figura 3.

Estructura de un Equipo para Pruebas Termogravimétricas (TGA)



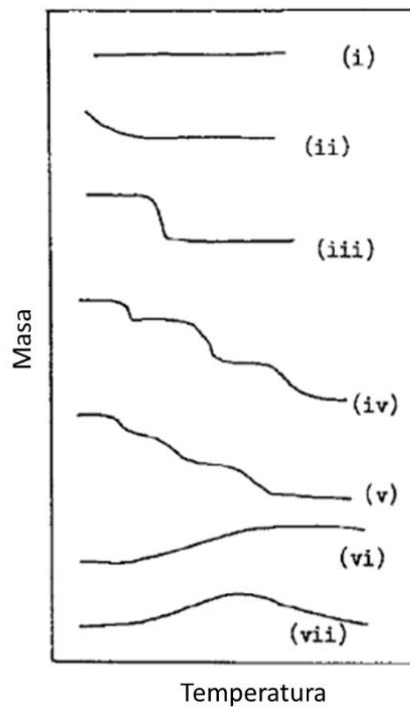
Nota: Partes que conforman un equipo para pruebas termogravimétricas. Adaptado de Sepe, M. P., (1997). *Thermal Analysis of Polymers* (p.38)Reino Unido: Rapra Review Reports

Los principales resultados de TGA están ilustrados en la *Figura 4*. La curva (i) indica que la muestra se mantiene estable con la temperatura, la curva (ii) indica desorción o secado, la curva (iii) indica una descomposición de una sola etapa con componentes estables, a diferencia de la

curva (iv) y (v) que denotan descomposición en varias etapas. En la curva tipo (vi) hay una ganancia de masa como resultado de que la muestra reacciona con la atmosfera (On, 2017).

Figura 4.

Diferentes Curvas que se pueden obtener mediante una Prueba de TGA en Polímeros.

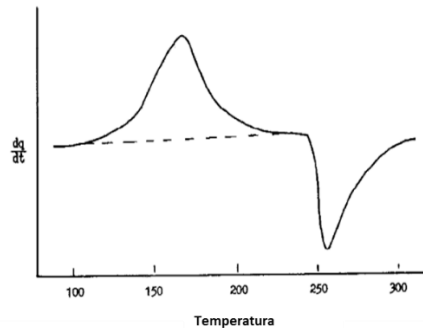


Nota: Sepe, M. P., (1997). Posibles curvas que puede arrojar un ensayo de termogravimetría para polímeros. *Thermal Analysis of Polymers* (p.39). Reino Unido: Rapra Review Reports

El DSC es una técnica termo analítica en la que la diferencia de energía entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura, cada transición del material que involucre un cambio en el flujo de calor puede ser detectado y medido con el DSC. La diferencia térmica aparece como una desviación de una línea base puede ser en una dirección exotérmica o endotérmica dependiendo si tiene que entregarse más o menos energía a la muestra con respecto a la referencia (On, 2017). El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico versus temperatura o versus tiempo como se muestra en la *Figura 5*.

Figura 5.

Curva Base de un Ensayo de DSC

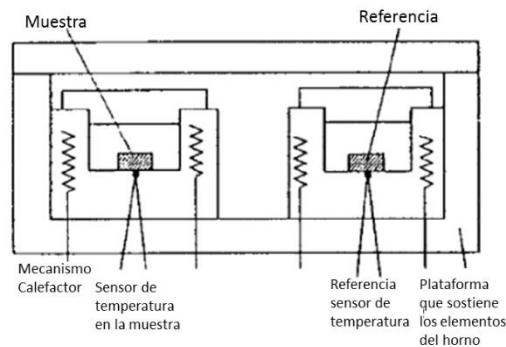


Nota: Diagrama general de un ensayo de DSC para polímeros. Adaptado de Adaptado de Sepe, M. P., (1997) *Thermal Analysis of Polymers* (p.51), Reino Unido: Rapra Review Reports

El área bajo la endoterma o exoterma es proporcional al cambio de entalpía del sistema. El diagrama esquemático en la *Figura 6* muestra los elementos de una celda DSC, está compuesto por un horno, la muestra, la referencia y sensores de temperatura.

Figura 6.

Esquema de una Celda para el Estudio del DSC



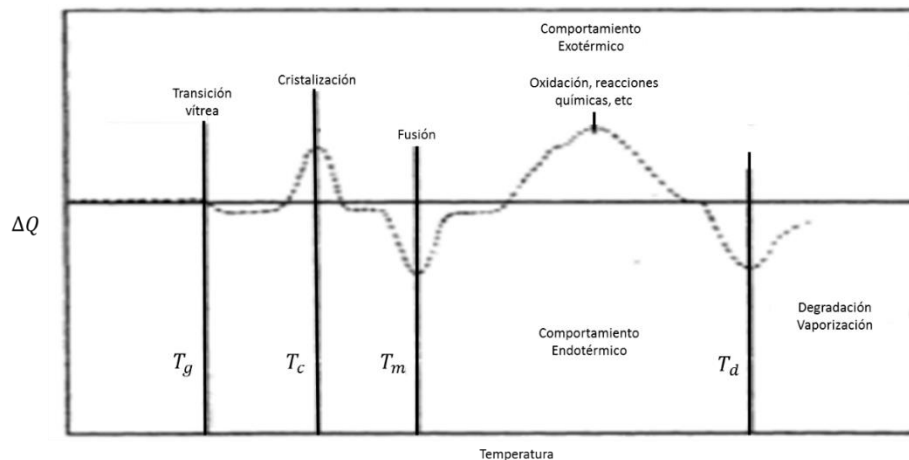
Nota: Diagrama general de un ensayo de DSC para polímeros. Adaptado de Adaptado de Sepe, M. P., (1997) *Thermal Analysis of Polymers* (p.41), Reino Unido: Rapra Review Reports

Las técnicas DSC son usadas normalmente para hacer medición las siguientes propiedades: la temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de fusión (T_m) y temperatura de degradación

o vaporización (T_d). La T_g es la temperatura en donde secciones extendidas de cadenas de polímeros empiezan a tener movimientos independientes; en polímeros amorfos la transición vítrea significa una reducción en sus propiedades mecánicas, el módulo del material se reduce entre dos y cuatro órdenes y aumenta significativamente su permeabilidad a los gases. En polímeros semicristalinos la transición vítrea implica un cambio en propiedades mecánicas, térmicas y eléctricas (On, 2017). El punto de fusión corresponde a la temperatura T_m a la cual se funden todos los elementos orgánicos, desde este punto se puede hallar el calor de fusión y el grado de cristalinidad del polímero. La temperatura de degradación es la temperatura superior a la cual un polímero podría ser conformado antes de cualquier carbonización o quemado de este. En la *Figura 7* se muestra un esquema de una curva DSC.

Figura 7.

Esquema de una Curva DSC para un Polímero



Nota: Diagrama general de un ensayo de DSC para polímeros. Adaptado de Sepe, M. P., (1997) *Thermal Analysis of Polymers* (p.48), Reino Unido: Rapra Review Reports

2.1.5. Caracterización Mecánica

Para materiales poliméricos, el estudio del comportamiento de las propiedades mecánicas se realiza mediante una prueba no destructiva denominada Análisis Mecánico Dinámico (DMA),

que permite determinar el comportamiento viscoelástico del material y sus respuestas ante impulsos y la deformación de un material respecto al tiempo y la frecuencia.

Un ensayo dinámico determina el comportamiento de un material en tiempos cortos, estudia la respuesta de un material en el dominio de la frecuencia ante una entrada periódica de deformación. El ensayo consiste en someter el material a una condición de esfuerzo prescrito, que varía sinusoidalmente está dada por la expresión:

$$\sigma = \sigma_0 * \sin(\omega t) \quad (3)$$

Y la respuesta en deformación estaría dada por:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Ahora, reescribiendo la ecuación (4), se tiene:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 * \cos(\delta) \sin(\omega t) + \varepsilon_0 * \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (5)$$

Se puede observar que la deformación está compuesta por un sumando (primer término) que está en fase con el esfuerzo y otro que está en desfase $\frac{\pi}{2}$, el primer sumando está asociado con el módulo de almacenamiento E' que representa la energía elástica almacenada por el material y el segundo, conocido como el módulo de pérdida E'' , que tiene un componente imaginario asociado a la energía disipada por la viscosidad del medio. Con esto se puede definir la tangente de pérdidas como el cociente entre el módulo de pérdidas y el módulo de almacenamiento, y el módulo total E^* , también conocido como módulo complejo o módulo dinámico, representa el comportamiento global del material, relaciona la parte elástica y la parte inelástica que se puede entender como la habilidad de la muestra de disipar la energía mecánica a través del movimiento molecular.

$$tg(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad (6)$$

$$E^* = \frac{\varepsilon}{\sigma} = E' - iE'' \quad (7)$$

$$E' = |E| \cos(\delta)(\omega) \quad (8)$$

$$E'' = |E| \sin(\delta) (\omega) \quad (9)$$

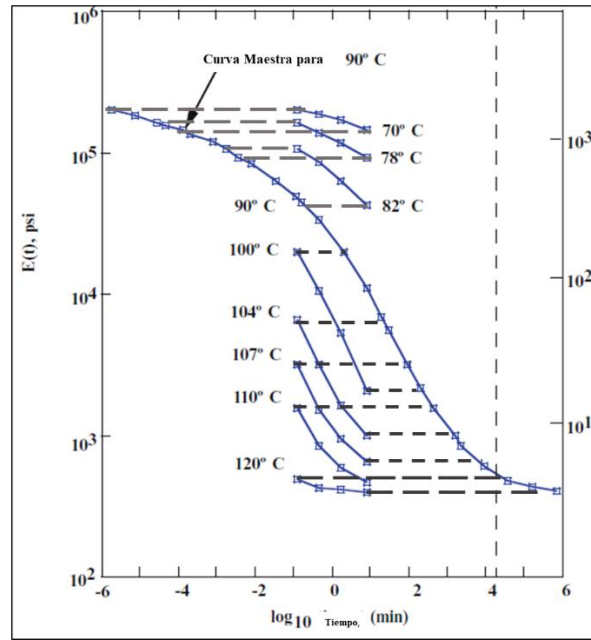
El DMA utiliza el principio de estímulo-respuesta, por lo cual se aplica una fuerza oscilante y se mide el desplazamiento resultante. Por medio de la medición del lapso entre el desplazamiento y la fuerza aplicada, es posible determinar las propiedades de deformación del material, tales como módulo de almacenamiento E' , módulo de pérdida E'' y módulo dinámico E^* . El ensayo generalmente se realiza en un espectro de frecuencia para obtener módulos dentro de dicho rango. El DMA permite obtener la respuesta dinámica del material para un rango de temperaturas y frecuencias, ya sea haciendo variación de frecuencias a una temperatura constante o una variación de temperaturas a frecuencia constante. Esta información se puede correlacionar para evaluar el comportamiento mecánico como efecto de la temperatura, utilizando el principio de superposición tiempo-temperatura o frecuencia-temperatura, dependiendo del dominio que se desee emplear.

2.1.6. Principio de Superposición Tiempo-Temperatura

El principio de superposición tiempo temperatura consiste en que el comportamiento viscoelástico a diferentes temperaturas puede ser relacionados en una única curva maestra mediante una traslación de tiempos o frecuencias que en escala logarítmica se traduce en corrimientos horizontales de toda la curva en una magnitud $\log(\alpha)$. La construcción de esta curva permite conocer el comportamiento viscoelástico del polímero de rangos de tiempo mayores a la experimentación posible. En la *Figura 8* se muestra la curva maestra de un polímero hipotético construida sobre una temperatura de referencia de 90°C empalmando las curvas de las otras temperaturas de tal manera que la curva maestra sea continua, se puede notar que los ensayos están en una escala de tiempo entre 10^2 a 10^4 min y la curva maestra permite extrapolar datos en escalas de tiempo mayores.

Figura 8.

Curva Maestra de un Material Polimérico para una Temperatura de 90°C



Nota: Curva maestra de un material polimérico a 90 °C. Adaptado de Beatriz, E. H., (1991). *Análisis de la superposición tiempo y temperatura. Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo* (p.23), Buenos Aires: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

Los materiales cuyo comportamiento se puede describir mediante el principio de superposición tiempo-temperatura, reciben el nombre de termoreológicamente simple. La teoría viscoelasticidad lineal establece una relación de dependencia de entre la tensión $\sigma(t)$ y la deformación $\varepsilon(t)$ para este tipo de materiales y se describe mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma(t) = \int_0^t \mathcal{K}(t - \bar{\tau}) \frac{d\varepsilon(\bar{\tau})}{d\bar{\tau}} d\bar{\tau} \quad (10)$$

Donde $\mathcal{K}(t)$ denota una relación unidimensional kernel/función y esta relación también

denota la dependencia del comportamiento del material con los efectos de la temperatura. En estos términos, asumiendo un sistema trabajando a una temperatura de referencia T_0 , $\mathcal{K}(t)$ se podría definir como $\mathcal{K}(t) = \mathcal{K}(t; T_0)$.

Los materiales termoreológicamente simples, son materiales cuyo comportamiento mecánico bajo condiciones operativas a una temperatura T_0 y a cualquier otra temperatura T difieren únicamente en sus tiempos de relajación. Este comportamiento se puede expresar mediante la expresión matemática:

$$\mathcal{K}(t; T_0) = \mathcal{K}(t_R; T_0) \quad (11)$$

Donde t_R es el tiempo reducido y se denota mediante la siguiente ecuación:

$$t_R = \frac{t}{a(T_0, T)} \quad (12)$$

Y t_R es la función de cambio térmico del material. Aplicando la transformada de Fourier en la ecuación (11) y la relación entre el módulo complejo y la transformada de Fourier en la ecuación de kernel, $G(j\omega) = (j\omega) \times \tilde{\mathcal{K}}(j\omega)$, se obtiene la ecuación que integra la parte mecánica con la parte térmica de un material viscoelástico y la frecuencia reducida por el valor de corrimientos a , definida por la ecuación (13) y donde ω_R es la frecuencia reducida (Hernandez, 2017).

$$G(j\omega; T) = G(\omega_R; T_0) = G(j\omega \times a(T, T_0; T_0)) \quad (13)$$

2.1.7. Ecuación Williams, Landel y Ferry

La teoría del volumen libre es una de las teorías que pretenden explicar el fenómeno de la transición cristalina a nivel molecular. Considera que para que se produzca un movimiento de un segmento polimérico hacia un sector adyacente se necesita que exista un volumen mínimo de huecos. De este modo, es posible relacionar el volumen libre V_f y T_g . Para tratar con esta sistematización, en 1955, Williams, Landel y Ferry establecen una relación analítica entre la

viscosidad del polímero fundido y el volumen libre de un material. Williams, Landel y Ferry (WLF) se basan en la relación que existe entre el tiempo de relajación de un material (τ) y el tiempo de relajación a una temperatura de referencia, a esto se le denomina factor logarítmico de corrimientos $\log(a_T)$ (ha, 1996). Bajo este precepto describieron el comportamiento de un material bajo la siguiente ecuación:

$$\log a_T = -C_1 \left[\frac{(T-T_0)}{C_2+T-T_0} \right] \tag{14}$$

Donde, a_T es el coeficiente de traslación horizontal o el coeficiente de los tiempos de relajación a las temperaturas T y T_0 , donde T_0 es la temperatura de referencia, C_1 y C_2 , son constantes del modelo.

En su investigación, WLF estudiaron la variación de la viscosidad con la temperatura para diferentes polímeros amorfos, partiendo de la temperatura de transición T_g como temperatura de referencia, y obteniendo una relación a partir del ajuste de datos experimentales (Meneses, 2012).:

$$\log a_T = - \frac{17,44 (T-T_0)}{51,6 +(T-T_0)} \tag{15}$$

Tabla 1.

Parámetros de la Ecuación William, Lander Ferris (WFL)

Polymer	C'_1	C'_2	T_g, K
Polyisobutylene	16.6	104	202
Natural rubber (Hevea)	16.7	53.6	200
Polyurethane elastomer	15.6	32.6	238
Polystyrene	14.5	50.4	373
Poly(ethyl methacrylate)	17.6	65.5	335
“Universal constants”	17.4	51.6	

Nota: Adaptado de de *Introduction to Polymer Viscoelasticity* Aklonis & McKnight (1983). Para $T < T_g$, el factor a T se calcula más genéricamente mediante una expresión que relaciona entre sí a los tiempos de relajación a la T deseada y la T de referencia (Meneses, 2012).

2.1.8. Formulación del Modelo

El comportamiento dinámico de los materiales viscoelásticos depende de diferentes variables como la temperatura, la frecuencia, la carga aplicada y los efectos del envejecimiento, entre otras cosas. En este modelo se tendrá en cuenta que el material viscoelástico va a estar trabajando en condiciones isotérmicas y cumplen con el postulado de superposición de tiempo-temperatura. Para el modelo viscoelástico anisotrópico basados en el tiempo, las derivadas fraccionadas permiten modelar el material en términos de tiempo, esfuerzos, deformación y velocidad de deformación, como se mediante la siguiente ecuación (Pritz, 2003):

$$\sigma(x, t) + b_1 \frac{d^{\beta_1}}{dt^{\beta_1}} \sigma(x, t) + b_2 \frac{d^{\beta_2}}{dt^{\beta_2}} \sigma(x, t) + \dots + b_n \frac{d^{\beta_n}}{dt^{\beta_n}} \sigma(x, t) = a_0 \varepsilon(x, t) + a_1 \frac{d^{\alpha_1}}{dt^{\alpha_1}} \varepsilon(x, t) + a_2 \frac{d^{\alpha_2}}{dt^{\alpha_2}} \varepsilon(x, t) + \dots + a_m \frac{d^{\alpha_m}}{dt^{\alpha_m}} \varepsilon(x, t) \quad (16)$$

Donde $\{a_1, \dots, a_m\}$ y $\{b_1, \dots, b_n\}$ son parámetros del modelo, t es el tiempo, $0 < \beta < 1$ y $0 < \alpha < 1$ son las derivadas fraccionadas del esfuerzo $\sigma(x, t)$ y la deformación del material $\varepsilon(x, t)$, respectivamente. La ecuación (16) corresponde al modelo clásico de un material viscoelástico.

La anterior ecuación se puede reescribir bajo cinco parámetros para calibrar las propiedades mecánicas del material:

$$\sigma(t) + \tau^\beta \frac{d^\beta}{dt^\beta} \sigma(t) = G_0 \varepsilon(t) + G_0 \tau^\beta \frac{d^\beta}{dt^\beta} \varepsilon(t) + (G_\infty - G_0) \tau^\alpha \frac{d^\alpha}{dt^\alpha} \varepsilon(t) \quad (17)$$

Donde τ es el tiempo de relajación del material, G_0 y G_∞ corresponden al módulo estático y dinámico, respectivamente. α y β son los coeficientes de las derivadas de orden fraccionaria para las deformaciones y los esfuerzos, respectivamente. Además, cualquier diferencia entre α y β hace que el factor de pérdida se acerque al valor límite $n_\infty = \frac{\pi}{2}(\alpha - \beta)$ a frecuencias altas. Esta ecuación es válida para materiales que trabajan en un escenario, para el cual, se cumple la hipótesis de elasticidad. Se obtiene cuando, se consideran los análogos mecánicos compuestos por una combinación de elementos elásticos y amortiguadores fraccionales. Los amortiguadores fraccionales proporcionan características únicas al espectro de tiempos de relajación asociados al

sistema. Cuando $\alpha = \beta$, la ecuación describe el modelo fraccional de Zener y cuando $\alpha = \beta = 1$ el modelo describe el modelo clásico de Zener.

Utilizando la transformada de Fourier en la ecuación (17), se puede reescribir en términos de la frecuencia y usando el concepto del módulo complejo $\tilde{G} = (j\omega)$, de la siguiente manera:

$$\tilde{\sigma}(j\omega) = G_0 \left(1 + (d-1) \frac{(j\omega\tau)^\alpha}{1 + (j\omega\tau)^\beta} \right) \tilde{\varepsilon}(j\omega) = \tilde{G}(j\omega) \tilde{\varepsilon}(j\omega) \quad (18)$$

Donde $d = G_\infty/G_0$ es la relación entre el módulo dinámico y el estático, y $\tilde{G} = (j\omega)$ es el módulo complejo en función de la frecuencia.

Bajo un régimen lineal en dominio de la frecuencia, la caracterización de un material termoreológicamente simple bajo un comportamiento isotérmico, se describe mediante el modelo constituido por las ecuaciones (13), (14) y (18). La combinación de las tres permite establecer los parámetros objeto de estudio en esta investigación, $\theta = \{G_0, d, \tau, \alpha, \beta, C_1, C_2\}$, donde G_0 es el módulo estático, d es el radio entre el módulo dinámico y el estático, τ es el tiempo de relajación, α es la derivada fraccional asociada a la deformación, β es la derivada fraccional asociada al esfuerzo, C_1 y C_2 son las constantes que representan el principio de superposición tiempo-temperatura y frecuencia-temperatura (Hernandez, 2017).

2.2 Marco Referencial

A lo largo de la historia, diversos autores han estudiado y evaluado la mezcla de lignina con polímeros industriales con el objetivo de mejorar propiedades y contribuir al desarrollo de productos sostenibles, como se muestra a continuación.

Gordobil, Delucis, Egüés & Labidi (2015) realizaron una mezcla de kraft lignina (KL) y kraft lignina acetilada (KLA) con PLA en diferentes concentraciones (0.5, 1, 5, 10 y 20%) mediante extrucción a 200°C, con el objetivo de caracterizar el comportamiento térmico y la ductilidad de la mezcla. Se descubrió que los dos tipos de lignina contribuyen a la estabilidad térmica del PLA y

aumentan la degradación térmica de este. En la evaluación mecánica, la fuerza máxima de elongación no fue afectada en pequeñas concentraciones con ningún tipo de lignina, pero disminuyó drásticamente en concentraciones mayores al 10%, el alargamiento a la rotura aumentó con la combinación de KLA y PLA, y en general, con altas concentraciones de ambas ligninas el material se vuelve frágil. La importancia de este estudio radica en que las propiedades mecánicas reflejan una alta compatibilidad entre este tipo de lignina y el PLA.

Kun & Pukánszky (2017), por su parte, estudiaron la interacción de la lignina con diferentes tipos de polímeros y si se trataba de un material compuesto o de una mezcla mecánica en cada caso. Concluyeron, que la combinación de lignina con un termoplástico es considerada como una mezcla, ya que esta interactúa con todos los grupos funcionales de los termoplásticos pero la mayoría de ellos son inmiscibles con la lignina, formando interacciones débiles con el polímero matriz. A su vez, aunque la compatibilidad de la lignina con los aromáticos es mejor, no es suficiente para ser tratado como un material compuesto. Sin embargo, es un excelente reactivo en la preparación de resinas y poliuretano, pero no hace parte de la conformación de un nuevo material.

Luiz, Scremin, Werncke, de Oliveira Basso, Possan & Bittencourt (2018) estudiaron la combinación de Tereftalato de Polietileno (PET) con kraft lignina (KL), la mezcla se realizó en proporciones de 1, 2, 5 y 10 % de lignina en PET y fueron producidas mediante extrusión. Los resultados arrojaron una alta compatibilidad entre el PET y la lignina y definieron que las mejores proporciones de lignina están entre 1, 2 y 5%, ya que se incrementa el Módulo de Young y el límite elástico. Para una combinación de 10% o mayor, el material se vuelve frágil, debido a la formación de puntos débiles en la muestra donde se genera una separación de fase. Este estudio genera resultados prometedores debido a la alta interacción molecular entre estos dos materiales y la

alteración de propiedades mecánicas que pueden ser implementadas en la industria de los materiales.

3. Metodología

3.1. Materiales

Lignina Tensafor ss p lote 70408 de Colresin. Envigado, Colombia. Polietileno de baja densidad (LDPE), resina prime 640 de Ecopetrol. Refinería de Barrancabermeja, Santander, Colombia.

3.2 Diseño Experimental

Antes de la mezcla, la lignina se secó en un horno por 2 horas a 50 °C y los pellets de polietileno se trituraron con un molino de cuchillas hasta lograr una granulometría de 0,06 mm, aproximadamente. Posteriormente, se realizó la mezcla mecánica de los materiales de acuerdo con el porcentaje masa a masa (1%, 2%, 3% y 4%) y se fundieron en un molde rectangular de 3,5 × 8 × 0,2 cm de acero inoxidable mediante una estufa a gas a una temperatura de 180 °C. Los pellets de lignina y polietileno fundidos se dejaron secando por convección al aire libre por aproximadamente tres horas, se desmoldaron y se cortaron a laser con las medidas proporcionadas por la norma ASTM D4065.

Figura 9.

Probetas de Realizadas con Diferentes Proporciones de Lignina



3.3 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Se utilizó una muestra de 5-10 mg de cada material en un equipo Discovery DSC, TA Instruments Inc. en un panel hermético con una atmósfera inerte de nitrógeno. La técnica implementada fue calentamiento-enfriamiento-calentamiento. Inicialmente se calentaron las muestras de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una rampa de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para eliminar el historial térmico del material, luego se enfriaron a $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y se calentaron nuevamente de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una rampa de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 10.

Equipo Discovery DSC, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatimar.

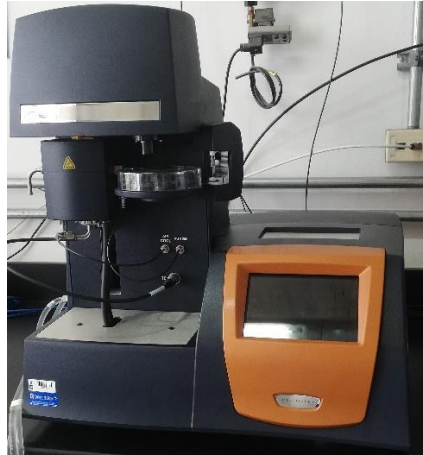


3.4 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico se realizó en un equipo TGA5500, TA Instruments Inc. En una atmósfera con un flujo de nitrógeno $25\text{ mL}/\text{min}$, se escanearon $8,5\text{ mg}$ de cada probeta y se calentaron de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una rampa de calentamiento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Figura 11.

Equipo TGA5500, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatiguará.

**3.5 Análisis Mecánico Dinámico (DMA)**

El módulo de almacenamiento (E'), el módulo de pérdida (E'') y la tangente de pérdida ($\tan \delta$) como función de la frecuencia se dedujeron mediante el ensayo realizado en un equipo DMA 800, TA Instruments Inc., en un rango de frecuencias acotado entre [1, 10, 25, 40,55,70,85 y 100] Hz, un intervalo de temperaturas de 40 a 90°C y con un flujo de calor constante de 5°C/min. Las probetas tenían un dimensionamiento de 15 x 14, 73 x 2, 9 mm de acuerdo con la norma, usando el método de flexión en dos puntos.

Figura 12.

Equipo DMA 800, TA Instruments Inc. del Laboratorio de Polímeros del Centro Tecnológico de Guatiguará.



4. Resultados

4.1. Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La curva del barrido DSC se presenta en la *Figura 13*, de la cual se puede interpretar que el polímero base no tiene un T_c (temperatura de cristalización) y se mantiene la misma tendencia en las mezclas. Esto se puede explicar debido a que no todos los polímeros cumplen algunos requisitos de simetría en su naturaleza molecular para que se lleve a cabo un empaquetamiento ordenado, el cual concluye en un proceso de cristalización y por ello, en el ensayo la transición ocurre directamente desde el estado vítreo hasta la fusión y es un comportamiento presente incluso con los diferentes porcentajes de lignina adicionados al polímero.

Los resultados del ensayo se evidencian en la *Tabla 2*, de allí se observa una variación tanto en la temperatura de transición vítrea como en la temperatura de fusión de todas las probetas analizadas. No obstante, el porcentaje de lignina añadido a la mezcla no es un factor que defina el comportamiento de la variación de las propiedades del material, ya que para valores entre 1 y 2 (%) de lignina la tendencia de la temperatura de transición vítrea y de fusión fue de disminuir comparado con el patrón y para valores de 3 y 4 (%) de lignina la tendencia es a aumentar la magnitud de estas propiedades. En los cambios térmicos de los materiales evidencian una tendencia de no dependencia de la cantidad del material orgánico.

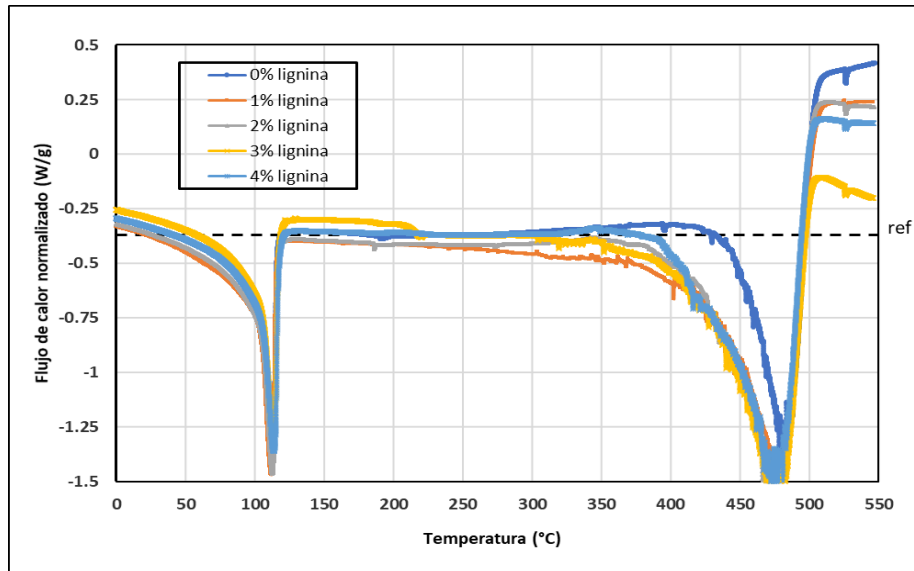
Tabla 2.

Resultados de Propiedades Térmicas del Ensayo de DSC para diferentes Cantidades de Lignina Adicionadas al Polietileno

% Lignina en PET	Tg (°C)	Tm (°C)
0	112,51	479,75
1	111,87	478,4
2	112,58	476,23
3	113,19	474,48
4	113,53	480,94

Figura 13.

Curva Flujo de Calor Normalizado (W/g) vs Temperatura (°C) para el Polímero Base (0% de Lignina), junto con las Mezclas de 1, 2,3 y 4% de Lignina



4.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

Mediante los resultados de la prueba, fue posible determinar dos valores de temperatura relevantes, correspondientes a la temperatura inicial de degradación (T_i) (es decir donde se empieza a descomponer la estructura molecular del material) y la temperatura máxima de degradación (T_{max}) (donde se degrada por completo el material) *Figura 14 (a)* y la cantidad de masa residual *Figura 14 (b)*. De allí, se concluye que el material base se descompone en una sola etapa (termoestable), y el rango de temperaturas de degradación del material base (285-480 °C aproximadamente) no presenta una variación significativa al realizar el ensayo a las mezclas con diferentes porcentajes de lignina, *Figura 14 (a)*.

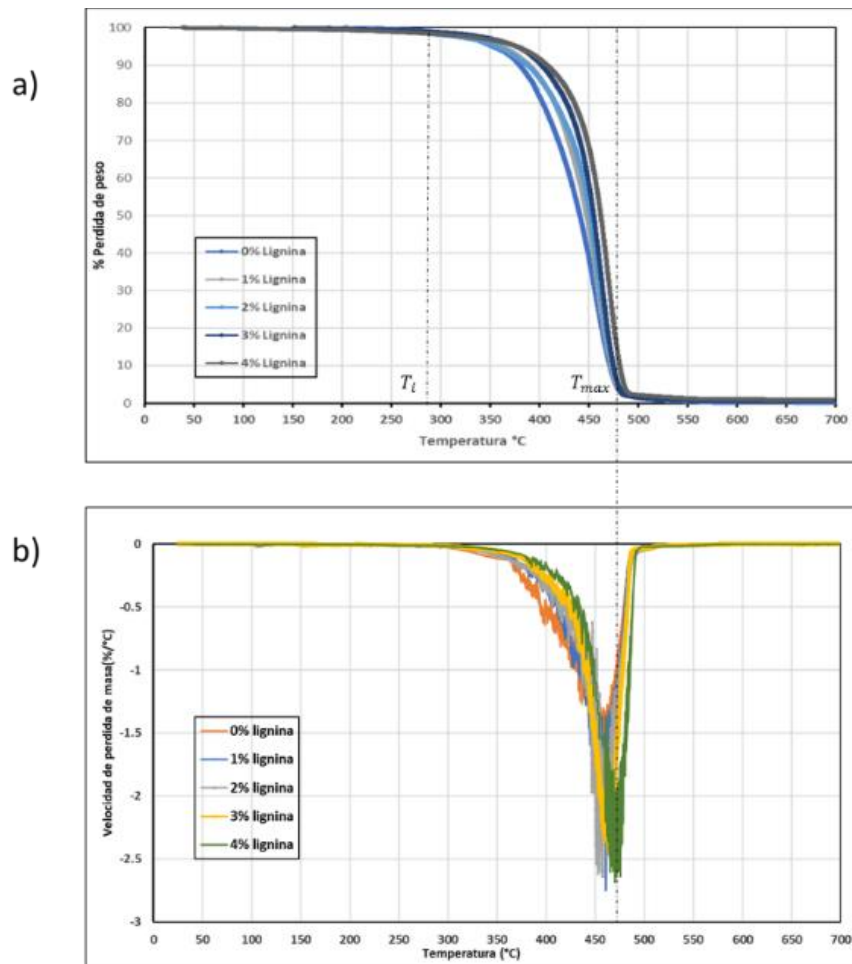
Durante el ensayo de termogravimetría el material original sufre una descomposición en una etapa, debido a su naturaleza térmica de un material termoestable. Del mismo modo, al agregar diferentes cantidades de lignina (1, 2, 3 y 4%) la curva de pérdida de masa mantiene la misma

tendencia del material base, por tanto, entre las diferentes proporciones no se evidencia una variación considerable en la pérdida de masa del material, como se muestra en la *Figura 14 (b)*.

Por otra parte, es posible observar que la velocidad máxima de pérdida coincide con la temperatura máxima de degradación. Esta velocidad (DT/DTG), se comporta siempre con una tendencia creciente en magnitud hasta alcanzar la temperatura máxima de degradación (480°C aproximadamente), que para todos los casos es la misma y coincide con porcentajes de masa residual cercanos a cero.

Figura 14.

Ensayo de TGA para el Polímero base (0% de lignina), Junto con las Mezclas de 1, 2,3 y 4% de Lignina.



4.3. Análisis Mecánico Diferencial (DMA)

Los resultados experimentales del DMA, se evidencian en la *Figura 15*. De estas se evidencia que el material base reflejó un comportamiento termoreológicamente simple, debido a que los módulos de almacenamiento *Figura 15 (a)* y módulo de pérdida *Figura 15 (b)*, que son los que definen la condición de viscoelasticidad del polímero, presentan un comportamiento con tendencia lineal ante los cambios de temperatura. Este comportamiento se mantuvo aun con la adición de material orgánico en diferentes composiciones.

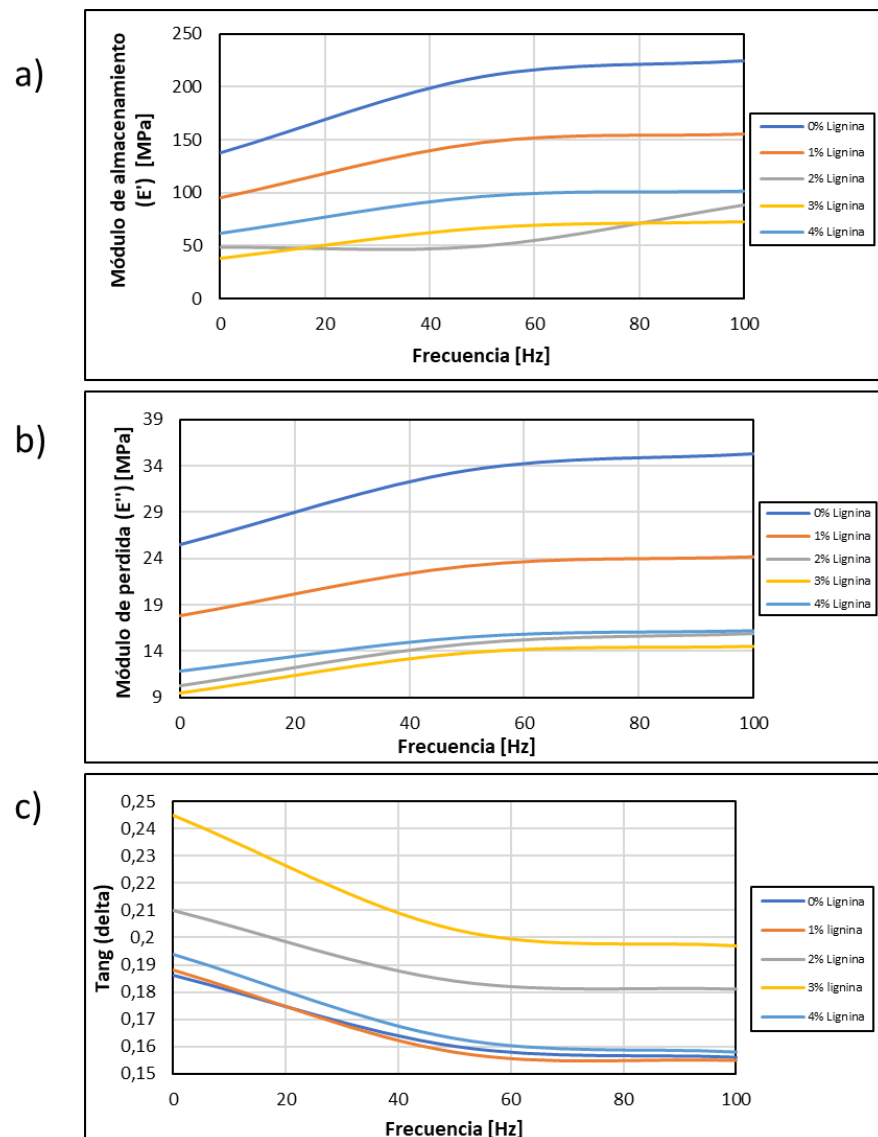
El módulo de almacenamiento (E'), *Figura 15 (a)*, tiende a disminuir con la adición de lignina, por tanto, la rigidez del material se ve afectada de manera decreciente respecto al material base. Sin embargo, la mayor afectación en el módulo de almacenamiento lo experimenta el material con 3% de lignina adicionado, evidenciando que no hay una relación lineal entre la cantidad de material orgánico adicionado y la rigidez del material. El material con 2% de lignina refleja un comportamiento distante del material base y su módulo de almacenamiento se encuentra, en valor numérico, entre el 4% y 3% de lignina. A su vez, el módulo de pérdida, *Figura 15 (b)*, disminuye considerablemente a las diferentes proporciones de lignina, por tanto, con la adición de lignina se afecta considerablemente el comportamiento viscoso del material. Para este caso, el 2% y el 4% de lignina tienen un comportamiento similar y la variación del módulo de almacenamiento es casi imperceptible entre ellos dos, pero en el caso del material con 3% de lignina adicionada es el que mayor porcentaje experimenta en comparación con los otros materiales.

El comportamiento de amortiguamiento del material se mide por la magnitud de la tangente de delta ($\tan(\delta)$), representado en la *Figura 15 (c)*, el resultado indica que la adición de material orgánico aumentó la movilidad molecular de los materiales compuestos, por tanto, se puede deducir que existe una buena interacción molecular entre el polietileno y la lignina. El mayor

aumento de la $\tan(\delta)$ respecto al polímero base lo experimenta el material con 3% de lignina, es decir, la mayor variación en la amortiguación se evidencia en este porcentaje de mezcla. A su vez, el material con 2% de lignina también tiene un aumento considerable de la $\tan(\delta)$ con respecto al material base y a los materiales con 1% y 4% de lignina adicionada, lo cual es congruente con los resultados evidenciados en el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdida.

Figura 15.

Ensayo de DMA (a) Módulo de Almacenamiento (MPa) vs Frecuencia (Hz), (b) Módulo de Pérdida vs Frecuencia (Hz), (c) Tangente Delta vs Frecuencia (Hz)



4.4. Modelo Implementado

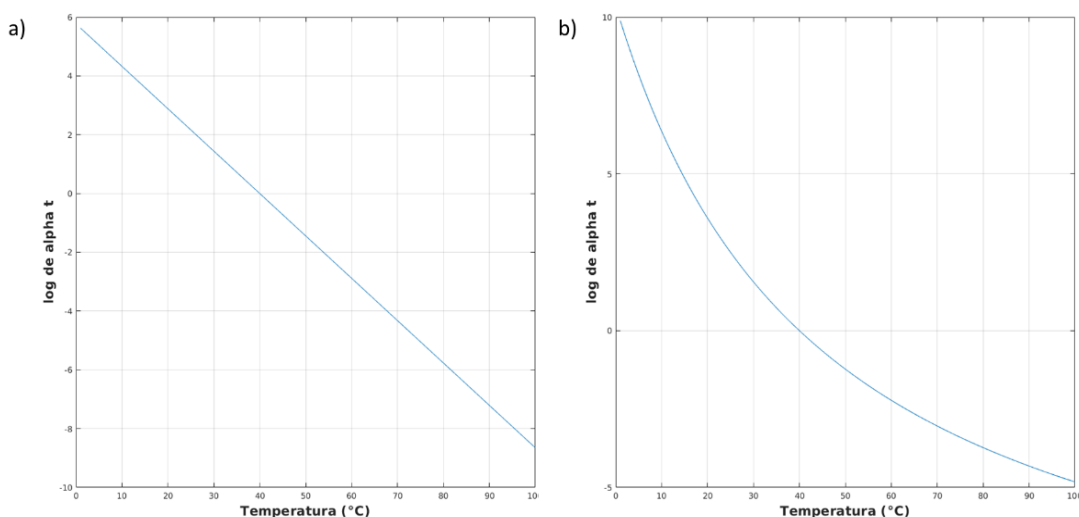
A partir de las ecuaciones (14), (17) y (18) y mediante el uso del software Matlab se evaluó si las diferentes proporciones de lignina agregadas al polietileno afectaban su composición molecular y si estas interferían en el comportamiento reológicamente simple del material base.

En la *Figura 16* se evidencia, como resultado del uso del software y los datos experimentales, que los materiales con 1% y 4% de material orgánico pierden su comportamiento lineal y tienen una variación del material original, lo que implica una interacción molecular de los materiales mezclados. Sin embargo, esta asociación molecular no es lo suficientemente fuerte como para perder sus propiedades reológicas y estos materiales se pueden ajustar al principio tiempo-temperatura y proyectarse mediante una curva maestra como se evidencia en la *Figura 17*.

Por las mismas razones, las curvas maestras de los materiales de 1% y 4% se presentan distorsionadas en comparación de los otros materiales. Aun así, todos los datos pudieron asociarse a una curva maestra, para todos los porcentajes de adición de lignina al polietileno.

Figura 16.

Grafica de la $\log a_T$ vs Temperatura: a) 0% de Lignina (material base), b) 1% de Lignina, c) 2% de Lignina, d) 3% de Lignina y e) 4% de Lignina.



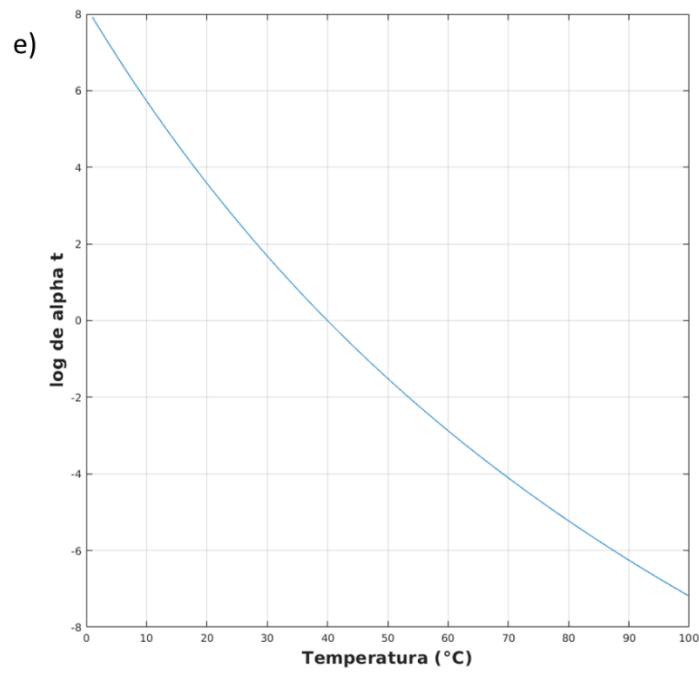
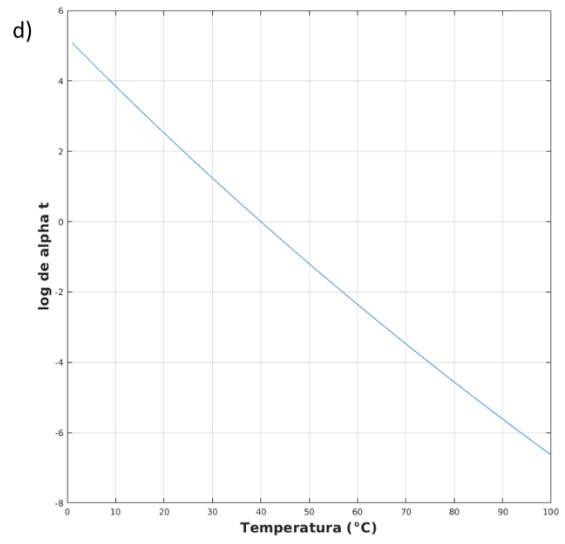
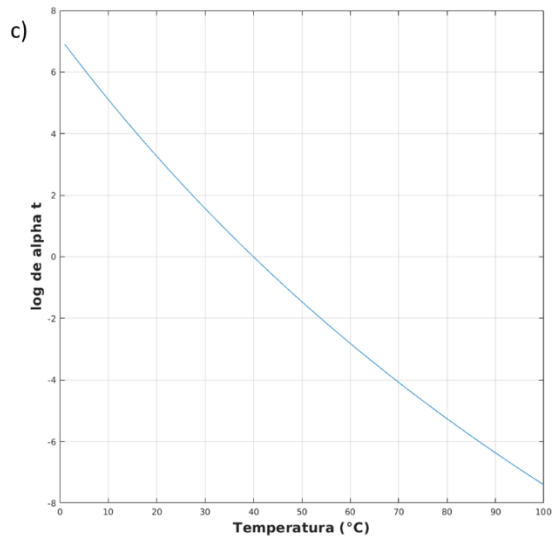
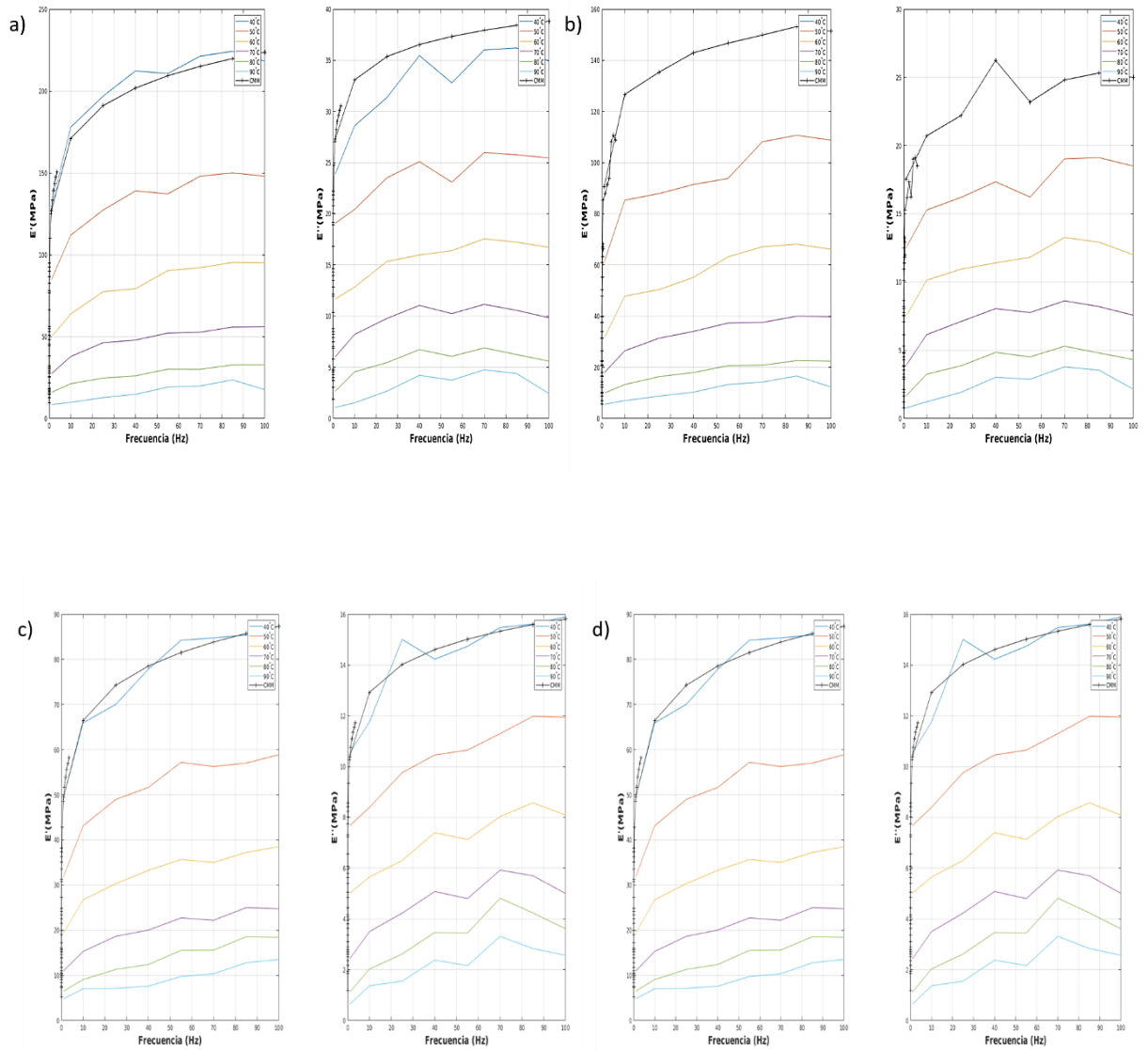
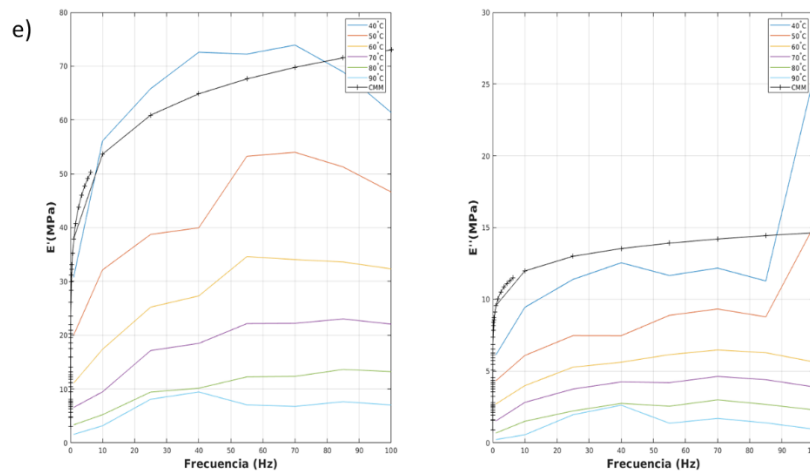


Figura 17.

Curva maestras del Modelo de E' vs Frecuencia y E'' vs Frecuencia, Respectivamente para: a) 0% de Lignina (Material Base), b) 1% de Lignina, c) 2% de Lignina, d) 3% de Lignina y e) 4% de Lignina.





Ahora, mediante el modelamiento en Matlab de las ecuaciones (13), (14) y (18), cuyas constantes $\{G_0, d, \tau, \alpha, \beta, C_1, C_2\}$ se presentan en la *Tabla 3*, se pudo evaluar lo siguiente:

Tabla 3.

Resultados del Modelamiento Matemático de las Ecuaciones (13), (14) y (18), en Matlab, para cada Variación de la Mezcla.

% LIGNINA	G_0	d	τ	α	β	C_1	C_2
0%	2,9	62,7	3,8	2	0,1	220,9	1.311
1%	0	0	0	0	0	5.205.000	32.979.000
2%	1,6683	29,4726	18,9509	0,2407	0,1539	39,681	262,047
3%	0,6006	88,7354	1,6619	0,0854	0,1752	69,9969	557,8168
4%	2,6453	35,5552	1,0783	0,2154	0,1540	33,1862	190,0701

- G_0 o módulo estático disminuye para todos los valores adicionados de lignina, sin embargo, su punto más bajo lo experimenta el material con 1% de lignina donde el valor es cero, por tanto, este material no calibra para este modelo planteado, y en 3% cercano a cero, Pero, para un 4% de mezcla la disminución de G_0 no es tan significativa.

- d o la relación entre el módulo dinámico y estático también es cero para 1%, lo cual es coherente con lo anterior, y presenta valores decrecientes para 2% y 4% y un valor creciente

para 3% de mezcla. Por tanto, las propiedades dinámicas de la mezcla de 3% fueron aumentadas respecto al polímero base como se había evidenciado en los resultados del DMA.

- Los mayores tiempos de relajación o τ los experimenta el material con 2% de lignina y para los materiales de 3% y 4% disminuye casi a la mitad, para 1% de lignina el tiempo de relajación es completamente nulo. Es decir, que para la mezcla de 2% regresar a su estado natural, al aplicar un esfuerzo, le toma más tiempo que al material base mientras que en las mezclas de 3% y 4% pueden hacerlo más rápido que el patrón.

- Las constantes a y β presentan variaciones considerables para el material de 1%, donde su valor es cero. Para las mezclas restantes el valor decrece con respecto al material base.

- La constante C_1 disminuye para todas las proporciones de lignina y en 1% aumenta, comportamiento que también se evidencia en la constante C_2 , por tanto, para este porcentaje, el modelo matemático no calibra. En los otros casos, C_1 disminuye y C_2 aumenta.

5. Conclusiones

De la anterior investigación se puede concluir del análisis térmico que el porcentaje de lignina no es un factor influyente en la degradación de la mezcla con respecto al polímero base, ya que el proceso de fundición de estos materiales se da en una sola etapa, hasta que ha perdido la totalidad de su porcentaje de masa. Por tanto, se reitera que, al no existir proceso exotérmico, no existe una temperatura de cristalización, lo que implica, que las propiedades térmicas del polietileno no son propensas a ser optimizadas mediante adición de lignina, a su vez, no existe un patrón de variación para las propiedades térmicas del material con respecto al porcentaje de lignina del material modificado. Por otra parte, puede existir incertidumbre en la temperatura de transición

vítrea ya que las tres curvas térmicas de calentamiento, enfriamiento, calentamiento no reflejan una coincidencia exacta en los tres picos, esto puede obedecer a una contaminación en la muestra, la naturaleza del material orgánico y margen de error en la atmósfera de nitrógeno.

En cuanto a la caracterización dinámica, tampoco se evidencia una relación lineal entre la cantidad de lignina adicionada y las propiedades dinámicas. A su vez, se concluye que la adición de 1% de lignina al polietileno de baja densidad no calibre para el método de análisis utilizado. Sin embargo, los cambios presentados en la adición de 3% de lignina implican un mejoramiento en el módulo de Young, comparado con los otros porcentajes. También, se evidencia que, inclusive siendo esta una mezcla mecánica entre un material polimérico orgánico y uno inorgánico, existe interacción molecular entre ellos que afecta de una manera u otra las propiedades mecánicas del material, pero no presentan gran variabilidad en las propiedades térmicas.

La implementación del modelo matemático, que involucra todas las variables que caracterizan un material viscoelástico, permitió tener una amplia proyección de los datos obtenidos experimentalmente, evaluar las consecuencias de estas adiciones de material orgánico al polietileno y descartar, con sustento matemático, los valores de porcentaje de adición de lignina con mayor viabilidad (3%) y con menor viabilidad (1%).

Referencias Bibliográficas

- Amador González, E. (2021). Medición y obtención de modelo de fluencia lenta en elastómeros. *Pädi Boletín Científico de Ciencias Básicas e Ingenierías del ICBI*, 108-113.
- Brinson, H.F. (2015). *Polymer Engineering Science and Viscoelasticity*. New York: Springer.
- Dagdug Lima, L. (1996). *Generalización de la ecuación de Williams-Landel-Ferry*. Michoacán: Universidad Autónoma Metropolitana rztapalapa.
- Elizondo Garza, F.J., Ledezma Ramírez, D.F., Tapia González, P.E., & Villalobos Luna, J. (2008). Comparación de los modelos clásico y Zener para la representación de sistemas vibratorios. *VI Congreso Iberoamericano de Acústica - FIA*. Buenos Aires.
- Frias, A., Lema, I., & García, A. (2003). La situación de los envases de plástico en Mexico. *Gaceta ecológica*.
- Gordobil, O., Delucis, R., Eguess, I., & Labidi, J. (2015). Kraft lignin as filler in PLA to improve ductiity and thermal properties. *Industrial Crops and products*.
- Hermida, E.B. (1991). *Analisis de la superposición tiempo y temperatura. Determinación e interconversión de espectros de relajación y retardo*. Buenos Aires: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
- Hernandez, W. (2017). thermorheologically simple materials: A bayesian framework for model calibration and validation . *Sound and vibration*, 14-30.
- Huang, J. (2019). *Lignin Chemistry and aplicaciones*. Elsevier.
- Kun, D., & Pukanszky, B. (2017). Polymer/lignin blends: Interactions, properties, applications. *European Polymer Journal*.

- Lorenzo, V. (2012). *Viscoelasticidad lineal*. Madrid: Universidad Politécnica de Madrid. Obtenido de <https://core.ac.uk>.
- Luiz, F.N., Scremin, F.R., Werncke, E., De Oliveira Basso, R.L., Possan, E., & Bittencourt, P.R. (2018). Thermal Evaluation by DSC and Tensile Strength of Extruded Blends from Polyethylene Terephthalate and Kraft Lignin. *Waste and Biomass*, 1-7.
- Meira, G. (2014). Superposición tiempo-temperatura en termoplásticos y ecuación de WLF. En G. Meira, *Caracterización termo-mecánica, molecular y morfológica de los polímeros* (pág. Capítulo 15). Santa Fe, Argentina.
- Meneses Freire, M.A. (2012). Pruebas aceleradas para la fiabilidad de materiales. Superposición tiempo/temperatura. *Master's thesis, Universidad de La Coruña*.
- On, H.C. (2017). An overview of Thermal Analysis of Polymers. *ASEAN Journal of Science and technology for development*, 1-36.
- Pritz. (2003). Five-parameter fractional derivate model for polymeric damping materials. *J Sound*, 935-952.
- S.E. Selke, R.H. (2001). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Elsevier.
- Sahoo, S., Misra, M., & Mohanty, A. (2011). Enhanced properties of lignin-based biodegradable polymer composites using an injection molding process. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*.
- Sastry, V.R. (2014). *Plastic in Medical Devices*. Elsevier.
- Segura, D., Noguez, R., & Espin, G. (2007). *Contaminación ambiental y bacterias productoras de plásticos biodegradables*. Biotecnología.
- Sepe, M.P. (1997). *Thermal Analysis of Polymers*. Reino Unido: Rapra Review Reports