

Caracterización óptica y fisicoquímica de muestras de Polietileno de origen biodegradable con la incorporación de nanopigmentos

B. Micó-Vicent⁽¹⁾, E. Bana-Murillo⁽¹⁾, F. Martínez-Verdú⁽¹⁾, E. Gilabert⁽²⁾, R. Balart⁽²⁾.

*(1) Departamento de Óptica Farmacología y Anatomía
Escuela de Óptica, Universidad de Alicante*

*Carretera San Vicente de Raspeig s/n, 03690 San Vicente del Raspeig (Alicante)
e-mail: barbara.mico@ua.es*

*(2) Departamento de Ingeniería Textil y Papelera, y de Ingeniería Mecánica y de Materiales
Escuela Politécnica Superior de Alcoy, Universitat Politècnica de València
Paseo del Viaducto, 1 03801 Alcoy (Alicante)*

RESUMEN

El siguiente trabajo consiste en la búsqueda de las variables que afectan al rendimiento óptico y colorimétrico de los nanopigmentos. Se realizó un diseño experimental factorial simple 2^3 , con los factores de: arcilla modificada con sal de amonio cuaternario, y sin modificar, los colorantes azul C.I. Basic Blue 41 y C.I. Basic Yellow 28, y pH ácido y natural. Las respuestas optimizadas fueron degradación a la exposición ultravioleta en una cámara climática y relación entre los coeficientes de absorción y difusión de Kubelka-Munk k/s. Los nanopigmentos optimizados se aplicaron en una matriz polimérica de origen biodegradable, polietileno procedente de la caña de azúcar, y se comprobó la mejora de las propiedades mecánicas y térmicas con la incorporación de los nanopigmentos, sobre todo con los de la arcilla modificada Cloisite 20A[®] y el colorante azul en bajas proporciones de carga.

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de pigmentos con buenas propiedades de resistencia a condiciones ambientales es un continuo en la investigación para aplicaciones industriales para la coloración de toda clase de materiales. Los pigmentos inorgánicos cubren las expectativas de durabilidad y estabilidad, pero la gama de colores que cubren es limitada, y en algunos casos los complejos contienen metales pesados como el plomo o el cromo, cuyo empleo está limitado por la legislación, y no es recomendable en aplicaciones donde haya riesgo de migración y contacto directo [1-5]. De esta problemática viene la aparición y crecimiento en estudios, sobre la generación de pigmentos híbridos, que imitan el sistema de colorear de civilizaciones tan antiguas como la cultura Maya. En esta línea crece el interés en la búsqueda de pigmentos híbridos nanoestructurados combinando especies colorantes orgánicas y nanoarcillas de origen natural, baratas abundantes y medioambientalmente inocuas [6, 7].

Se han investigado los mecanismos de adsorción de arcillas con diferentes estructuras, con diferentes especies colorantes orgánicas variando las condiciones de síntesis. La modificación de las nanoarcillas con surfactantes, o sales se ha investigado con el fin de mejorar las propiedades de dispersión de nanoarcillas en matrices orgánicas para la generación de materiales compuestos [8-11]. Las ventajas del empleo de cargas de tamaño nanométrico son principalmente, la mejora de las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera [12, 13].

En este trabajo se busca realizar un diseño experimental que descarte las variables que no son significativas en el proceso de síntesis de pigmentos nanoestructurados a partir de montmorillonita, y colorantes catiónicos. Los pigmentos optimizados en función de su rendimiento óptico y su resistencia a la exposición a la luz UV, se aplicarán en una matriz polimérica de origen biodegradable con el fin de optimizar sus propiedades ópticas, y mejorar sus propiedades mecánicas y térmicas.

EXPERIMENTAL

Materiales

Los materiales se emplearon tal y como se recibieron y fueron: las nanoarcillas Nanofil116® (N116) y Cloisite20A® (C20) suministradas por Southern Clay Products, los colorantes Basic Yellow 28 C.I. 48054 (BY28), y Basic Blue 41 C.I. 11105 (BB41), suministrados por la comercial química Massó S.A. La Pintura blanca Supercarra Liso Base TR, suministrada por EUPINCA. S.A y el polietileno biodegradable, de la caña de azúcar suministrado por Braskem.

Metodología

Se realizó un diseño factorial 2^3 con los factores: arcilla modificada C20 y sin modificar N116, colorante azul BB41 y amarillo BY28, y pH ácido y natural. Los factores a optimizar fueron la degradación en la cámara climática SOLARBOX 1500e RH medida como diferencia de color ΔE , y el rendimiento colorimétrico de las pinturas preparadas con los nanopigmentos con la relación de coeficientes de la teoría de Kubelka-Munk k/s. Se realizó la planificación del experimental empleando el software Statgraphics Plus 5.1.

La síntesis de los nanopigmentos se realizó siguiendo los siguientes pasos: primero con la dispersión en agitación fuerte de la arcilla para hidratación y separación de las láminas de la arcilla, durante 24h a 800rpm. Segundo la adición del colorante en la dispersión de arcilla. El colorante fue añadido y se dejó la dispersión en agitación a 400rpm, durante 24h. Seguidamente se separó el disolvente empleando una centrífuga Thermo Scientific-Biofuge Primo. La absorbancia del sobrenadante extraído se midió en el espectrofotómetro Jasco V650. Después de esto se procedió con los lavados. La pasta separada se redispersó y agitó a 400 rpm durante 30 min y se volvió a centrifugar para extraer el sobrenadante. Se realizaron tres lavados. Por último se procedió con el secado que se realizó en un liofilizador ALPHA 1-2 LDplus durante 24h. El producto seco es el que se utilizó para la aplicación en la pintura blanca como ligante, y posteriormente para la extrusión e inyección (inyectora MTA® de Cold Energy) de las probetas de polipropileno.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Kubelka-Munk y Cámara Climática

A partir de las reflectancias espectrales medidas de las extensiones de pintura, preparadas con diferentes concentraciones de nanopigmento, se obtuvieron los coeficientes de Kubelka-Munk k/s (Figura 1). Estos coeficientes son menores en los nanopigmentos que en los colorantes originales debido a las interacciones de las láminas de arcilla con la luz. Con el modelado experimental se observó que tan sólo el

colorante es significativo, y que es el colorante BB41 el que maximiza la adsorción en ambas clases de arcilla, independientemente del pH en el intercambio.

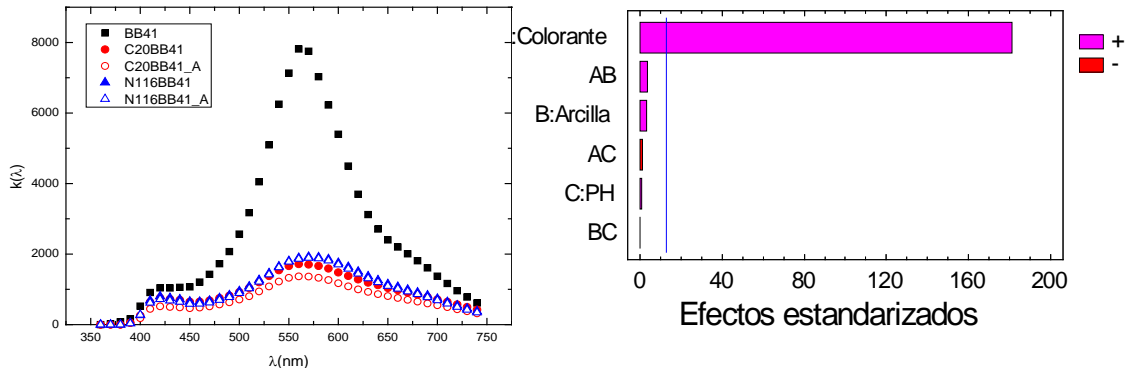


Figura 1. Izquierda $k(\lambda)$: del colorante BB41, nanopigmento con ambas arcillas N116_ y C20_ en condiciones de pH natural o ácido_A. Derecha gráfico de Pareto estandarizado para λ E.

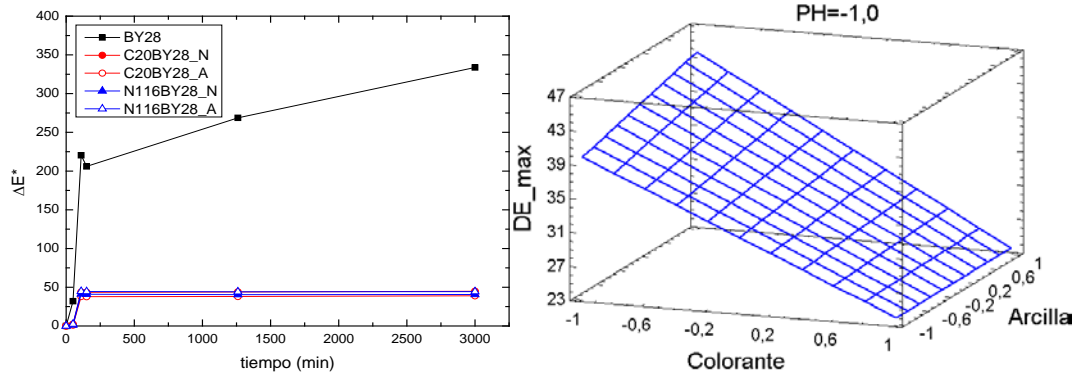


Figura 2. Izquierda: ΔE^* del colorante BB41 con el nanopigmento con C20_, ó 116 N116_ en condiciones de pH ácido (_A) y de pH natural (_N). Derecha, superficie de respuesta optimizada para λ E con pH natural.

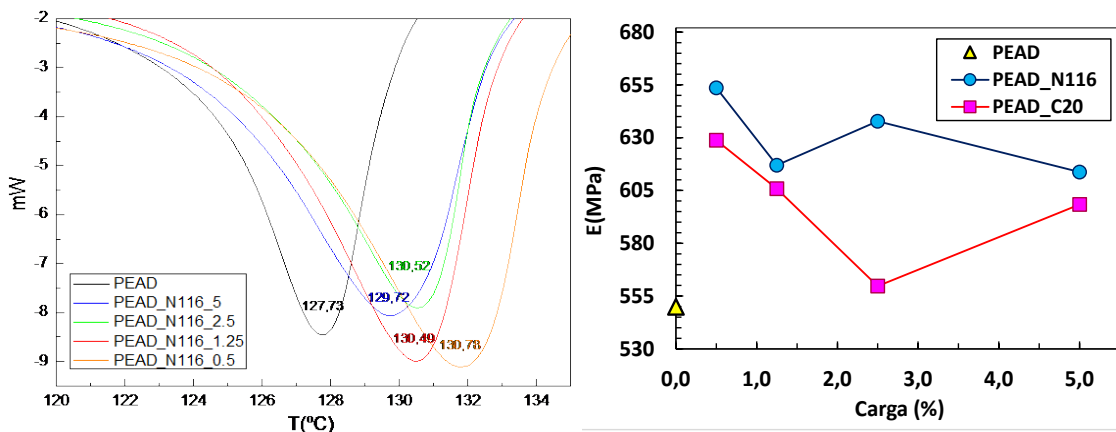


Figura 3. Izquierda: DSC de PEAD virgen y con nanopigmentos de la N116 con diferente %carga. Derecha: E(MPa) de tracción del PEAD con diferentes cargas de nanopigmentos.

Las muestras en la cámara climática se midieron antes y a diferentes tiempos de ensayo para comprobar las diferencias de color provocadas por la exposición a la

radiación. Las condiciones de ensayo fueron 550 w/m^2 de intensidad, y temperatura ambiente (23°C). La degradación ΔE (Figura 2) de las pinturas con los colorantes fue muy superior a la de las pinturas con los nanopigmentos. Las conclusiones en la optimización del parámetro fueron las mismas que las anteriores respuestas.

Los nanopigmentos optimizados con el BB41, ambas clases de arcilla y pH natural, se aplicaron al polipropileno biodegradable. Se comprobó el desplazamiento de la temperatura de fusión (T_m) del PEAD hacia valores superiores, y el aumento del módulo de Young E (MPa) del PEAD (Figura 3).

CONCLUSIONES

El diseño experimental, permite determinar la relevancia de los factores de síntesis de los pigmentos nanoestructurados para optimizar las respuestas ópticas y colorimétricas de los materiales sintetizados. Ni la modificación de la montmorillonita con surfactantes ni el pH de la síntesis, han sido significativos en las respuestas analizadas, tan sólo la estructura del colorante ha sido relevante. Mediante el intercambio de las especies orgánicas en las montmorillonitas se consigue estabilizar la especie a la exposición de radiación UV. Las propiedades térmicas y mecánicas del PEAD de origen biodegradable, mejoran con la incorporación de los nanopigmentos.

REFERENCIAS

- [1] Bechtold, T., et al., *Journal of Cleaner Production*, 11 (5), 499-509 (2003).
- [2] Christie, R.M., et al., *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions*, 89 (1), 77-85 (2006).
- [3] Guzel, B. y Akgerman, A., *Journal of Supercritical Fluids*, 18 (3), 247-252 (2000).
- [4] Holme, I., *Surface Coatings International Part B-Coatings Transactions*, 85 (4), 243-264 (2002).
- [5] Jansen, M. y Letschert, H.P., *Nature*, 404 (6781), 980-982 (2000).
- [6] Domenech, A., Domenech-Carbo, M. T. y Vazquez de Agredos-Pascual, M. L., *Angewandte Chemie-International Edition*, 50 (25), 5740-5743 (2011).
- [7] Polette-Niewold, L.A., et al., *Journal of Inorganic Biochemistry*, 101 (11-12), 1958-1973 (2007).
- [8] Al-Futaisi, A., Jamrah, A. y Ai-Hanai R., *Desalination*, 214 (1-3), 327-342 (2007).
- [9] Arbeloa, F.L., Arbeloa, T.L. y Arbeloa, I.L., *Journal of Colloid and Interface Science*, 187 (1), 105-112 (1997).
- [10] Boubberka, Z., et al., *Journal of Hazardous Materials*, 119 (1-3), 117-124 (2005).
- [11] Cione, A.P.P., Neumann, M.G. y Gessner, F., *Journal of Colloid and Interface Science*, 198 (1), 106-112 (1998).
- [12] LeBaron, P.C., Wang, Z. y Pinnavaia, T.J., *Applied Clay Science*, 15 (1-2), 11-29 (1999).
- [13] Paul, D.R. y Robeson, L.M., *Polymer*, 49 (15), 3187-3204 (2008).