

Mejora de las propiedades térmicas y ópticas de una bioresina empleando Nanopigmentos con colorantes naturales

B. Micó-Vicent^(1,2), E. Perales⁽²⁾, E. Chorro⁽²⁾, O. Gómez⁽²⁾, V. Viqueira⁽²⁾, F.M. Matínez-Verdú⁽²⁾, E. Gilabert⁽²⁾.

(1) Departamento de Estadística e Investigación Operativa Aplicadas y Calidad (DEIOAC).

(2) Grupo de Visión y Color (GVC). Departamento de Óptica Farmacología y Anatomía, Universidad de Alicante.

En este trabajo se lleva a cabo la optimización del proceso de síntesis de nanopigmentos híbridos naturales a partir de tres colorantes naturales; extracto de clorofila, β -caroteno, y extracto de raíz de remolacha. El objetivo es determinar los aditivos que deben emplearse en el proceso de síntesis, así como el orden en el que deben emplearse. Para este fin, se emplea el diseño estadístico de experimentos L9 de Taguchi. Las respuestas a optimizar son referentes al rendimiento de los nanopigmentos en la aplicación de una resina epoxy biodegradable. En el trabajo se evaluarán la temperatura de degradación térmica de la bioresina y la resistencia a la radiación UV-Vis de las muestras. Cómo podrá observarse los mejores resultados se obtienen al emplear hidrotalcita calcinada o no previamente a 600°C durante 3h.

Introducción

La química verde es el concepto que engloba tanto los procesos químicos industriales, así como la generación y modificación de nuevos materiales respetuosos con el medio ambiente. En ésta misma línea se abren paso los biopolímeros como posibles sustitutos de los polímeros de origen petroquímico. Aunque como suele ocurrir con los nuevos materiales, los costes de obtención de los mismo superan a los de los materiales convencionales. Por estos motivos, se observa un incremento en las investigaciones referentes a la mejora de las propiedades de los polímeros de origen biodegradable, en búsqueda del factor del valor añadido que permita aumentar su demanda en el mercado.

Entre otras líneas de investigación, destaca la de la aplicación de cargas inorgánicas en la matriz polimérica, con el objeto de incrementar las propiedades mecánicas y térmicas, mejorar las propiedades de permeabilidad al agua y el oxígeno, o conferir propiedades ignífugas o antimicrobianas. Se encuentran estudios recientes en los que se emplean nanopartículas metálicas, y otros en los que se emplean las denominadas nanoarcillas.

En este caso se centra la atención en el empleo de las últimas, ya que por otro lado, se han empleado diversas clases de nanoarcillas como materiales de refuerzo para colorantes orgánicos de con distintos orígenes. En todos los casos se encuentra un aumento de las propiedades térmicas y de resistencia a la radiación ultravioleta y visible de los colorantes orgánicos intercalados en las estructuras inorgánicas de las nanoarcillas. En algunos trabajos los pigmentos híbridos resultantes

de la intercalación entre los colorantes y las nanoarcillas, se han empleado con éxito en matrices poliméricas, mejorando de forma simultánea las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas del material.

En éste trabajo se quiere ir más allá de los mencionados anteriormente, empleando materiales naturales o de origen biodegradable, en la medida de lo posible, para la obtención de nano-biocompuestos coloreados. El trabajo destaca por el empleo de tres estructuras de colorantes naturales distintos, tratamiento previo de calcinado en una de las nanoarcillas, además del empleo de tres modificadores superficiales en las nanoarcillas empleadas. Además se abre la posibilidad de diseñar nanopigmentos estables, con alto rendimiento colorimétrico a partir de colorantes naturales, cuya aplicación quedaba limitada hasta la fecha por su baja estabilidad a las condiciones ambientales externas.

Métodos experimentales

Materiales

Se emplearon dos nanoarcillas laminares; montmorillonita (M) de Southern Clay Products, e hidrotalcita (H) de Sigma-Aldrich. También se empleó la hidrotalcita calcinada (HC) a 600°C durante 3h. Se emplearon tres colorantes naturales: extracto de clorofila (NG) CI.75810, β -caroteno (NO) CI.75130, y extracto de raíz de remolacha (NR), CI.75840, de Sensient®. Como modificadores se emplearon: sulfato de dodecilo y de sodio (SDS), bromuro de cetilpiridinio (CPB), 3-aminopropiltriethoxisilano (SIL), y alumbre (MORD). El pH durante la síntesis se cambió a ácido con HCl-. Todos los compuestos se adquirieron de

Sigma Aldrich. Para la generación de nano-biocompuestos se escogió una resina epoxi biodegradable, GreenPoxy 55®, con el catalizador SD 505 de SICOMIN Composites.

Síntesis de nanopigmentos

Primero se dispersaron las nanoarcillas a 2000 rpm en agitadores mecánicos (Heidolph, modelo RZR2021) durante 24 h. La concentración de sólidos en la dispersión fue de 25 g/L, y el dispersante empleado resultó de la mezcla de agua y etanol al 50%. Los tres tipos de modificadores se añadieron al 1% sobre el peso de la nanoarcilla, y estuvieron en agitación máxima durante una hora, y a 600 rpm otra hora cambiando, según las condiciones marcadas por el diseño de experimentos, el momento de su incorporación. Se trató de determinar si el momento si óptimo para la incorporación los modificadores resulta ser, antes o después de añadir la disolución del colorante. La concentración de los tres colorantes en la disolución fue de $1 \cdot 10^{-03}M$, y fueron añadidos $0.27 \text{ ml} \cdot 1\text{ml}^{-1}$ de dispersión de la nanoarcilla. El colorante estuvo 1 h a máxima agitación y 24 h a 600 rpm. Seguidamente se centrifugó la dispersión a 8500 rpm y 15 minutos. La pasta de nanopigmento resultante fue secada mediante liofilización (ALPHA 1-2 LDplus) durante 24 h. Los nanopigmentos obtenidos en polvo (Figura 1), se añadieron mediante agitación manual a la resina líquida al 5 %, y posteriormente se añadió el agente para su curado en un horno durante 2 h a 90 °C (Figura 2).



Figura 1. Fotografía del aspecto de tres nanopigmentos con los diferentes colorantes seleccionados.



Figura 2. Fotografía algunas muestras de nano-biocompuestos con los nanopigmentos del extracto de raíz de remolacha.

Diseño de experimentos

Las condiciones experimentales se establecieron mediante el diseño estadístico de experimentos (DoE) de tipo Taguchi L9 (Tabla 1). Se estudiaron 4 factores a 3 niveles cada uno. Los niveles de la nanoarcilla corresponden: 1-M, 2-H y 3-HC; y los tres modificadores se estudiaron según el momento de su incorporación; 1-Antes, 2-Después y 3-Sin. Los nueve experimentos resultantes se replicaron tres veces, una por cada materia

colorante, dividiendo el total del experimental en tres boques. Los códigos de las muestras constarán de L9_ seguido de NR para el colorante rojo, NO para el naranja, y NG, para el verde, finalizando con el número del orden del experimento.

Exp.	ARCILLA	TENS	MORD	SIL
L9_1	1	1	1	1
L9_2	1	2	2	2
L9_3	1	3	3	3
L9_4	2	1	2	3
L9_5	2	2	3	1
L9_6	2	3	1	2
L9_7	3	1	3	2
L9_8	3	2	1	3
L9_9	3	3	2	1

Tabla 1. Condiciones experimentales.

Resultados y discusión

En primer lugar se analizará la resistencia a la degradación térmica (Td) de la bioresina y los colorantes naturales con su incorporación en forma de nanopigmentos. El equipo empleado en este estudio ha sido un equipo simultáneo de TG-DTA de Mettlet Toledo modelo TGA/SDTA851e/SF/1100 con una rampa de temperatura de 5 °C/min, un rango de temperatura entre 25-900 °C y atmósfera oxidante N₂:O₂ (4:1). En el ejemplo de la Figura 3, puede verse un claro retraso de la Td del material al incorporar cualquier tipo de nanopigmento sintetizado con el extracto de raíz de remolacha (NR).

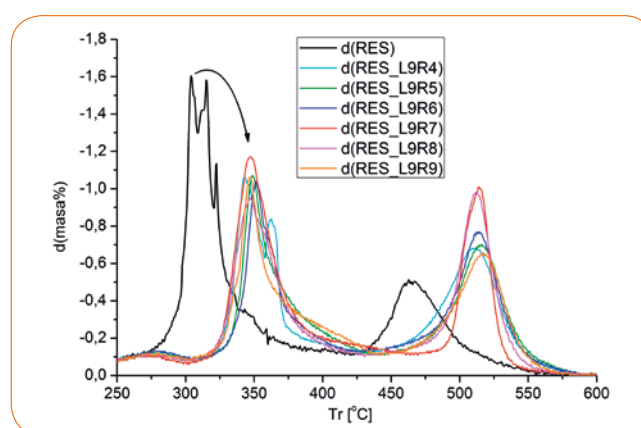


Figura 3. Derivada de las curvas de degradación térmica (masa %) de las muestras de resina original (RES), y biocompuestos con los nanopigmentos realizados con hidrotalcita con y sin calcinado, empleando el extracto de raíz de remolacha (L9NR4-9).

Por otro lado se realizó el análisis de las condiciones óptimas para aumentar al máximo la resistencia térmica de los tres tipos de colorantes naturales, en función de las condiciones de síntesis. Para ello se emplearon los gráficos de comparación

de medias, para la respuesta del incremento de la temperatura de degradación del colorante. En los gráficos se representará este valor como ΔT_d , calculado como la diferencia entre la temperatura de degradación máxima del colorante original, y el mismo incorporado en las estructuras de las nanoarcillas en las diferentes condiciones de síntesis. Analizando los resultados de los nanopigmentos con los tres colorantes (comparación incluyendo los resultados de los tres bloques)

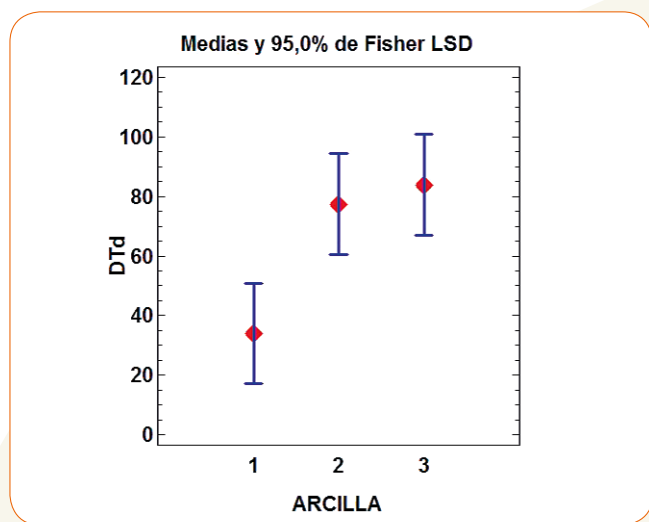


Figura 4. Gráfico de comparación de medias para el efecto del incremento de la temperatura de degradación de cualquiera de los tres colorantes naturales en función del tipo de nanoarcilla empleada durante la síntesis; Montmorillonita (1), Hidrotalcita sin calcinado (2), calcinada (3).

(Figura 4), se observa que el incremento de la temperatura de degradación del colorante (ΔT_d) es mayor cuando se emplea la hidrotalcita, calcinada o no previamente. Esto se afirma ya que hay diferencias significativas entre los niveles 2-3, con respecto al nivel 1 que se corresponde con la montmorillonita, mientras que los intervalos de los niveles 2-3 (hidrotalcita sin calcinar y calcinada) si que se solapan. Por este motivo puede asegurarse la diferencia en el efecto del refuerzo térmico de los tres colorantes naturales con el cambio de las cargas iónicas de las nanoarcillas laminares, pero no hay diferencias significativas con el proceso de calcinado de la hidrotalcita. Otro efecto relevante que se observa (Figura 4), es que el colorante rojo o remolacha (NR, bloque 3), es el que menor incremento de la degradación térmica presenta al incorporarse en las nanoarcillas. También se observa que no hay diferencias significativas entre el refuerzo de los colorantes verde o clorofila (NG, bloque 1) y naranja o b-caroteno (NO, bloque 2). Por último comprueba que no hay un efecto significativo en cuanto al refuerzo de la degradación térmica de los colorantes en cuanto al orden de adición de los modificadores seleccionados. En la figura escogida como ejemplo (Figura 5), puede verse como para los tres niveles correspondientes al momento de modificación con el tensoactivo; 1-antes, 2-después, 3-sin, se solapan completamente los intervalos calculados, por lo que no hay diferencia alguna entre los mismos. Esto mismo ocurrió con el mordiente y el silano.

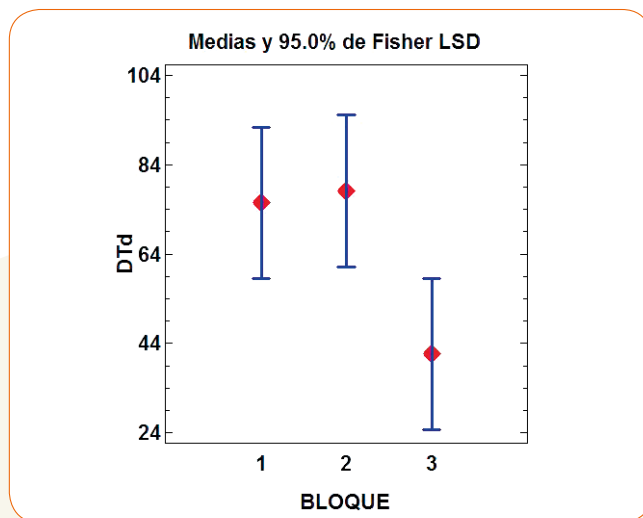


Figura 5. Gráfico de comparación de medias para el efecto del incremento de la temperatura de degradación de los colorantes naturales al incorporarse en las estructuras de las nanoarcillas en cualquier condición de síntesis, diferenciando únicamente el colorante natural o bloque: NG (1), NO (2), NR (3).

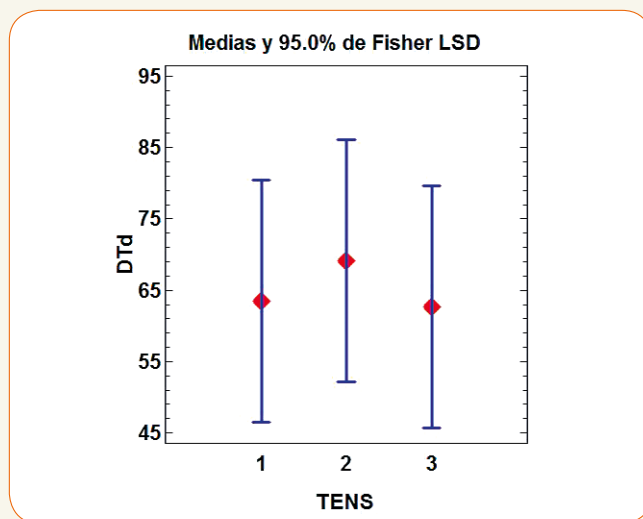


Figura 6. Gráfico de comparación de medias para el efecto del incremento de la temperatura de degradación de los colorantes naturales en función del momento de adición del tensoactivo: Antes (1), Después (2), Sin (3).

Por otro lado se analiza la resistencia de los colores obtenidos a partir de los nanopigmentos, comparando los resultados con los obtenidos a partir de muestras coloreadas con los colorantes originales. Las muestras se ensayaron en una Cámara Climática SolarBox 1500e RH. Los ensayos realizados no fueron normalizados, sino que se controló la radiación de la lámpara Xenón a $550 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$, a temperatura ambiente, y diferentes tiempos de exposición. En cada intervalo de tiempo se midió la reflectancia espectral de las muestras para calcular las diferencias de color en el espacio CIELAB (ΔE_{ab}^*) en cada instante. Se representan las diferencias de color obtenidas a diferentes tiempo de ensayos, normalizadas por gramo de colorante incorporado en la bioresina, y tomando

como referencia las reflectancias de todas las muestras antes de iniciar el ensayo del envejecimiento ($t = 0$). Es decir, que se midió la degradación de los colorantes como las diferencias de color obtenidas en las muestras al realizar medias antes de someterlas al ensayo de degradación, y a diferentes tiempos de ensayos.

Igual que en el ejemplo de la Figura 7, en todos los casos resultó evidente el refuerzo de la materia colorante a la radiación UV-Vis. Se demuestra la reducción drástica de la degradación del colorante, calculada como las diferencias de color de las muestras con respecto al inicio de los experimentos (ΔE_{ab} (g.col)), con la intercalación de los colorantes naturales en cualquiera de las condiciones de síntesis establecidas. Se observa que se disparan considerablemente las diferencias de color de las muestras coloreadas con los colorantes originales, mientras que no se detectan diferencias entre las resinas en las que se incorporan los nanopigmentos. Introduciendo el factor de diferencia de color alcanzada al finalizar el experimento como repuesta, se observa que en todos los casos se solapan los intervalos de los tres niveles establecidos en los distintos gráficos de medias representados. Esto implica que no hay diferencias significativas entre los niveles de los factores incluidos en el diseño, y que el refuerzo de los colorantes frente a la radiación UV-Vis, se alcanza de igual modo en todos los casos. Como puede verse en la Figura 8 seleccionada como ejemplo, tampoco hay diferencias entre los colorantes empleados, aunque puede parecer que el colorante rojo (nivel 3), alcanza un nivel de degradación superior al resto, los intervalos calculados para las medias de los tres bloques se solapan. Por lo tanto el refuerzo de las tres materias colorantes seleccionadas se garantiza, independientemente de las condiciones de síntesis establecidas en el diseño de experimentos. Los factores óptimos deberán establecerse en función de los resultados de degradación térmica en este caso.

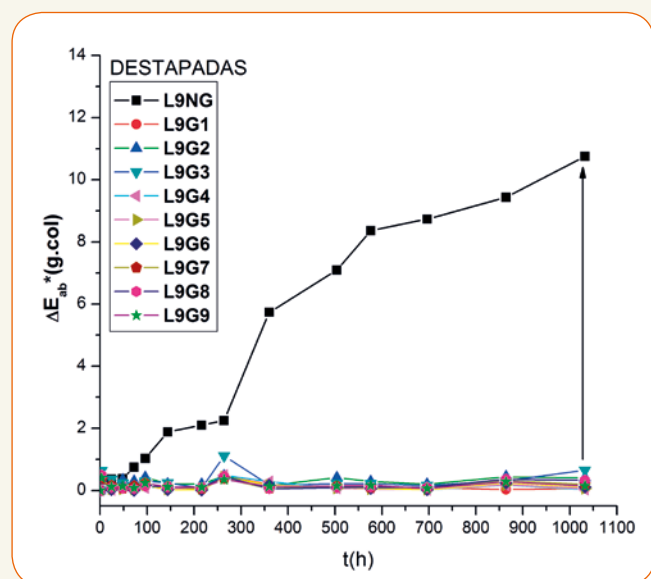


Figura 7. Diferencias de color ΔE_{ab} (g.col), en cada momento de ensayo t(h), de los biocompuestos con clorofila (NG), y los nanopigmentos realizados según el L9.

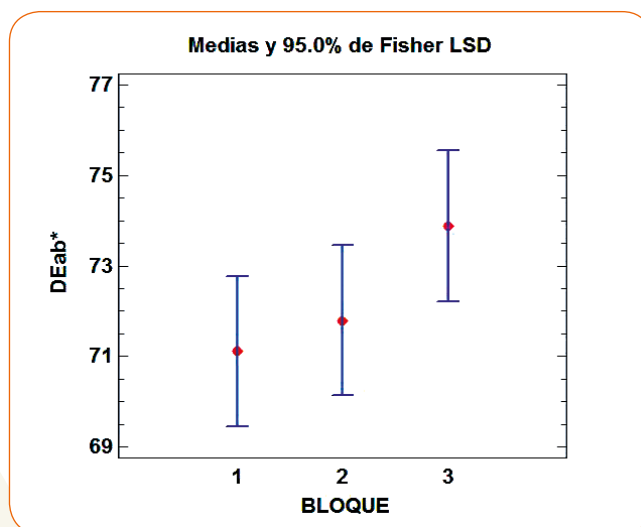


Figura 8. Gráfico de comparación de medias para el efecto del incremento de las diferencias de color por gramo de colorante añadido en la bioresina, al finalizar el ensayo de envejecimiento acelerado en la cámara climática. Resultados al incorporar cualquier nanopigmento sintetizado, en función del bloque o colorante natural; NG (1), NO (2), NR (3).

Conclusiones

Se han conseguido sintetizar nanopigmentos naturales a partir de tres colorantes naturales, con dos nanoarcillas de cargas opuestas como son la montmorillonita y la hidrotalcita, combinado tres clases de modificadores en el proceso de síntesis. Se ha demostrado que se refuerza la estabilidad de los tres colorantes naturales frente a la radiación UV-Vis, y que se mejoran a su vez las propiedades térmicas de la matriz polimérica, retrasando la temperatura de degradación de la resina. Además se refuerza la resistencia a la degradación térmica de los tres colorantes naturales. Para obtener nanopigmentos con los tres colorantes seleccionado con la mayor resistencia a la degradación térmica, debe emplearse en la síntesis hidrotalcita, calcinada o no previamente. Éste último hecho resulta determinante para el empleo de los nanopigmentos en la matriz seleccionada, u otras en las que se requieran condiciones de temperatura superiores de curado o fusión en los termoplásticos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al Ministerio de Economía y Competitividad por la concesión del proyecto "Nuevos métodos de mejora de la correlación instrumental y visual de materiales especiales e innovadores" (DPI2011-30090-C02-02), que ha permitido la financiación necesaria para la realización de este trabajo.

