

Avances en el desarrollo de formulaciones basadas en aceite esencial de naranja, poliestireno expandido y lignosulfonato de sodio para aplicaciones adhesivas

Advances in the development of formulations based on orange essential oil, expanded polystyrene, and sodium lignosulfonate for adhesive applications

Doctoranda:

Rocío Andrea VAUDAGNA

<https://orcid.org/0009-0002-8840-8985>

Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional San Francisco, Departamento de Ingeniería Química, Centro de Investigación y Desarrollo en Ingeniería de Procesos Sustentables, San Francisco, Córdoba, Argentina.

vaudagnarocio@gmail.com

Directora:

María Eugenia TAVERNA

Codirectora:

Paula Carolina GARNERO

Resumen

La valorización de residuos industriales y agroindustriales mediante el desarrollo de materiales sostenibles constituye una estrategia prometedora para promover la economía circular. En este contexto, el empleo de poliestireno expandido (EPS) reciclado, aceite esencial de naranja (AEN) y lignosulfonato de sodio representa una alternativa para el desarrollo de adhesivos con menor impacto ambiental. En este trabajo se presentan los avances correspondientes a la formulación y caracterización de films obtenidos mediante *solvent casting*. El lignosulfonato fue caracterizado mediante análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC). Sobre las formulaciones preparadas con una relación EPS:AEN de 1:5 (g:mL) y diferentes contenidos de lignosulfonato se evaluaron la densidad, la temperatura mínima de formación de film (TMFF), el ángulo de contacto y la estabilidad térmica. La incorporación de lignosulfonato incrementó la densidad, el ángulo de contacto y el char, mientras que disminuyó la TMFF, favoreciendo la formación de películas a menores temperaturas. Estos resultados indican que el lignosulfonato constituye un aditivo promisorio para modificar las propiedades de formulaciones basadas en EPS reciclado y AEN, aportando información para el desarrollo de adhesivos más sostenibles.

Palabras clave: Poliestireno Expandido; Aceite esencial de naranja; Lignosulfonato de sodio; formulaciones adhesivas.

Abstract

This work presents the initial advances in the formulation and characterization of films prepared by the *solvent casting* technique. Sodium lignosulfonate was characterized by thermogravimetric analysis (TGA), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), and size exclusion chromatography (SEC). Films prepared using an EPS-to-orange essential oil ratio of 1:5 (g:mL) and different sodium lignosulfonate contents were evaluated in terms of density, minimum film formation temperature (MFFT), contact angle, and thermal stability. The incorporation of sodium lignosulfonate increased the density,

contact angle, and char residue, while decreasing the MFFT, thereby promoting film formation at lower temperatures. These findings indicate that sodium lignosulfonate is a promising additive for tailoring the properties of formulations based on recycled EPS and orange essential oil, providing valuable information for the development of more sustainable adhesive materials.

Keywords: Expanded polystyrene; Orange essential oil; Sodium lignosulfonate; Adhesive formulations.

Introducción

La producción mundial de plásticos ha experimentado un crecimiento sostenido durante las últimas décadas. Entre ellos, el poliestireno expandido (EPS) es ampliamente utilizado en embalajes, construcción y aislamiento térmico debido a su baja densidad y buenas propiedades mecánicas. Sin embargo, su elevada estabilidad química y resistencia a la biodegradación generan importantes desafíos ambientales, y solo una pequeña fracción de estos residuos es reciclada (Sharma & Qanungo, 2023). En este contexto, los aceites esenciales cítricos, particularmente aquellos ricos en limoneno, han demostrado ser solventes eficaces para la recuperación de EPS y la obtención de nuevos materiales con valor agregado (Garnero et al., 2025; Hattori et al., 2008; Mollehuara et al., 2022). Asimismo, se ha reportado la producción de adhesivos a partir de mezclas de EPS reciclado y D-limoneno con resultados promisorios (Garnero et al., 2025; Noori et al., 2023).

Paralelamente, el desarrollo de adhesivos y recubrimientos biobasados ha cobrado interés como alternativa para reducir la dependencia de recursos fósiles (Garlapati et al., 2020; Lubis et al., 2022). En este sentido, la lignina constituye una materia prima atractiva por ser el segundo polímero aromático más abundante de la naturaleza y un subproducto de la industria papelería. Anualmente se generan entre 50 y 75 millones de toneladas de ligninas técnicas, de las cuales solo una pequeña proporción se destina a aplicaciones de alto valor agregado (Bajwa et al., 2019). Entre sus derivados, el lignosulfonato de sodio destaca por su disponibilidad, bajo costo y potencial para su incorporación en adhesivos y materiales poliméricos (Antov et al., 2020).

Si bien existen numerosos estudios sobre el reciclaje de EPS mediante aceites esenciales y sobre adhesivos biobasados basados en lignina, la combinación de ambas estrategias ha sido escasamente explorada. En particular, existe poca información sobre la incorporación de lignosulfonato de sodio en matrices obtenidas a partir de EPS reciclado disuelto en AEN y su influencia sobre las propiedades de los materiales obtenidos.

En este contexto, el presente trabajo presenta los avances alcanzados por la doctoranda Rocío Vaudagna en el marco de su tesis doctoral, centrados en la formulación y caracterización preliminar de sistemas basados en AEN, EPS reciclado y lignosulfonato de sodio. Estos resultados constituyen la primera etapa para el desarrollo de adhesivos sostenibles destinados a aplicaciones en materiales laminados.

Desarrollo

Materiales

Se utilizó poliestireno expandido (EPS) comercial con una densidad nominal de 0,02 g/cm³. Como solvente se empleó AEN obtenido a partir de cáscaras de *Citrus sinensis*. Se utilizó lignosulfonato de sodio comercial como aditivo de origen renovable. Todos los reactivos fueron utilizados sin purificación adicional.

El lignosulfonato se caracterizó mediante determinación del contenido de humedad y cenizas (El Mansouri et al., 2006), cromatografía por exclusión de tamaño (SEC), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y análisis termogravimétrico (TGA) (Taverna et al., 2019). Los frutos de naranja (*Citrus sinensis*) fueron adquiridos en mercados locales de la ciudad de San Francisco, Córdoba, Argentina. Las frutas procedían de regiones citrícolas del litoral argentino. Las cáscaras fueron separadas manualmente y molidas a 150 rpm durante 60 s para favorecer la liberación del aceite esencial (Allaf et al., 2013). La extracción del aceite esencial se realizó mediante hidrodestilación utilizando un equipo de laboratorio (Figmay, Argentina) durante 2 h. El AEN obtenido fue separado de la fase acuosa y almacenado a 4 °C hasta su utilización.

Preparación de las formulaciones y obtención de films

La Tabla 1 presenta las formulaciones empleando una relación EPS:AEN de 1:5 (g:mL), incorporando diferentes contenidos de lignosulfonato de sodio (0, 1,0, 1,5 y 2,0% p/p respecto a la masa de EPS). El diseño experimental contempla además formulaciones con relaciones EPS:AEN 1:3 y 1:4 (g:mL), con el objetivo de evaluar el efecto conjunto de la relación EPS:AEN y del contenido de lignosulfonato sobre las propiedades de los films obtenidos. Sin embargo, debido a que esta investigación se encuentra en una etapa preliminar, en el presente trabajo se presentan únicamente los resultados correspondientes a las formulaciones con una relación EPS:AEN de 1:5 (g:mL).

Código	Relación EPS:AEN (g:mL)	Lignosulfonato de sodio (% p/p respecto al EPS)	Densidad (g/mL)	TMFF (°C)	Ángulo de contacto (°)
E5-L0	1:5	0,0	$0,890 \pm (< 0,001)$	$7,57 \pm 0,02$	$96,38 \pm 0,85$
E5-L1.0	1:5	1,0	$0,939 \pm (< 0,001)$	$7,19 \pm 0,02$	$97,02 \pm 0,18$
E5-L1.5	1:5	1,5	$0,937 \pm (< 0,001)$	$6,97 \pm 0,02$	$98,15 \pm 0,09$
E5-L2.0	1:5	2,0	$0,937 \pm (< 0,001)$	$6,24 \pm 0,01$	$98,80 \pm 0,18$

Tabla 1. Composición y características de las formulaciones de EPS:AEN con distintos contenidos de lignosulfonato de sodio.

El EPS se disolvió en AEN bajo agitación y posteriormente se incorporó lignosulfonato de sodio en las concentraciones indicadas. Tras la homogeneización, las formulaciones se vertieron sobre placas de vidrio y se secaron a temperatura ambiente mediante *solvent casting* hasta obtener films continuos. Las caracterizaciones se realizaron sobre las formulaciones líquidas o sobre los films secos, según el ensayo correspondiente.

Caracterización de las formulaciones

La *densidad* de las formulaciones se determinó a 25 °C mediante el método del picnómetro de 10 mL, utilizando agua destilada como referencia. La *temperatura mínima de formación de film (TMFF)* se determinó mediante un método óptico adaptado de Keddie (1997), empleando una placa con gradiente térmico controlado. Se depositaron 5 mL de cada formulación y la TMFF se definió como la temperatura a la que se observó un cambio apreciable en la transparencia del film. Las *propiedades reológicas* de las formulaciones se evaluaron a 25 °C mediante un viscosímetro Brookfield DV3TRV con geometría cono-plato (CP-51Z), en un rango de velocidades de corte de 3,84 a 230 s⁻¹. Para la comparación entre formulaciones se utilizó la viscosidad dinámica a 96 s⁻¹. Los *grupos funcionales* de los films se analizaron mediante FTIR. La *estabilidad térmica* de los films se evaluó mediante TGA. La *humectabilidad superficial* de los films se determinó mediante mediciones de ángulo de contacto, depositando diez gotas de agua ultrapura (30 µL) sobre cada muestra.

Resultados

El presente trabajo corresponde a una etapa inicial de la investigación doctoral, por esa razón se discuten únicamente las tendencias observadas para las formulaciones con una relación EPS:AEN de 1:5 (g:mL). Se pretende abordar un análisis estadístico una vez completado el diseño experimental con las restantes relaciones EPS:AEN.

La Figura 1 presenta la caracterización térmica y estructural del lignosulfonato de sodio empleado en este trabajo. El análisis termogravimétrico mostró el comportamiento característico de los lignosulfonatos, con tres etapas principales de pérdida de masa: eliminación de agua (<150 °C), degradación de la estructura lignínica (~300 °C) y formación de un residuo carbonoso estable (>600 °C). El contenido de cenizas (35,75%) se atribuye a la presencia de sodio y otros compuestos inorgánicos remanentes del proceso de sulfitación (Wibowo & Park, 2023). La estabilidad térmica observada hasta 250–300 °C permite su incorporación en films obtenidos por solvent casting (Hatakeyama & Hatakeyama, 2009). El análisis por SEC mostró un $\bar{M}_n$ de 875 g/mol, un $\bar{M}_w$ de 1192 g/mol y un índice de polidispersidad de 1,36, valores acordes con los reportados para lignosulfonatos comerciales (Wibowo & Park, 2023). El espectro FTIR confirmó la presencia de los grupos funcionales característicos del lignosulfonato de sodio, destacándose la banda del grupo sulfonato a 649 cm⁻¹, junto con las bandas correspondientes a grupos hidroxilo, enlaces C–H y estructuras aromáticas, en concordancia con la bibliografía (El Mansouri et al., 2006). El AEN presentó una densidad de 0,8132 g/mL y un rendimiento de extracción de 1,11 %. El análisis por GC-MS identificó 30 compuestos, siendo el d-limoneno el componente mayoritario (~96 %), acompañado por compuestos

minoritarios como eucaliptol, β -linalool, mentol y α -terpineol. Estos resultados confirman el predominio de d-limoneno, responsable de su capacidad como solvente biobasado para la disolución de EPS (Garnero et al., 2025).

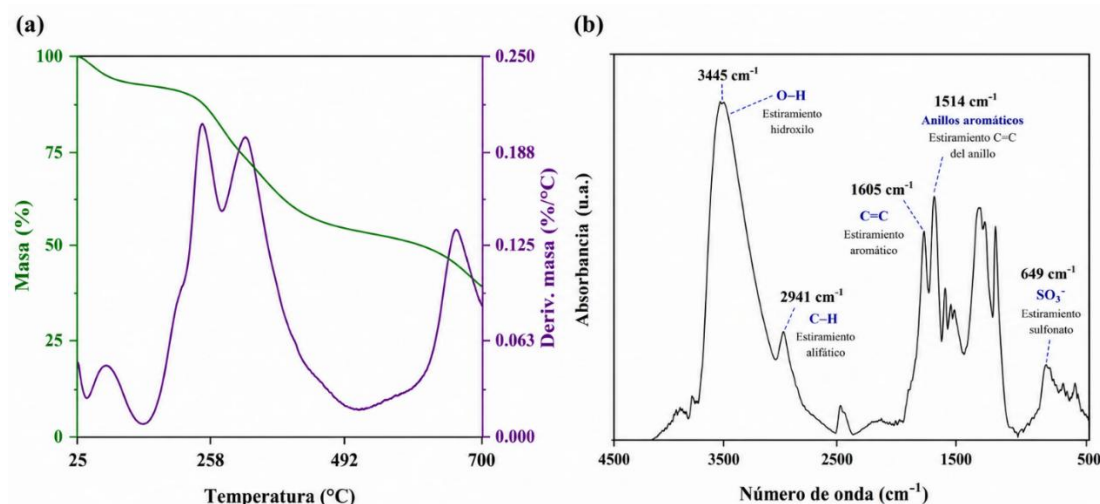


Fig. 1. Caracterización térmica (a) y espectro FTIR (b) del lignosulfonato de sodio.

Los valores de densidad, TMFF y ángulo de contacto de las distintas formulaciones se presentan en la Tabla 1. La incorporación de lignosulfonato produjo cambios moderados pero consistentes en las propiedades de las formulaciones precursoras. La densidad aumentó desde 0,890 g/mL para E5-L0 hasta 0,939 g/mL para E5-L1.0, manteniéndose prácticamente constante para concentraciones superiores. Este comportamiento es consistente con la mayor densidad intrínseca del lignosulfonato respecto del aceite esencial y del sistema precursor (Wibowo & Park, 2023). Como se muestra en la Figura 2a, el aumento del contenido de lignosulfonato estuvo acompañado por una disminución progresiva de la viscosidad de las formulaciones. Aunque el mecanismo responsable de este comportamiento requiere estudios adicionales, podría estar relacionado con la naturaleza polielectrolítica y anfílica del lignosulfonato, ampliamente reconocida por modificar las interacciones entre los componentes y el comportamiento reológico de sistemas complejos (Wibowo & Park, 2023). Esta reducción de la viscosidad podría favorecer el flujo y el extendido de la formulación durante el secado, lo que resulta consistente con la ligera disminución de la TMFF, que pasó de 7,57 °C (E5-L0) a 6,24 °C (E5-L2.0). Si bien la diferencia fue moderada, los resultados indican que la incorporación de lignosulfonato no afecta negativamente el proceso de formación del film. Una vez obtenidos los films, los valores de ángulo de contacto permanecieron superiores a 90° para todas las formulaciones, alcanzando un máximo de aproximadamente 98,8° para E5-L2.0. A pesar del carácter hidrofílico del lignosulfonato, asociado a la presencia de grupos sulfonato e hidroxilo, su incorporación no redujo la hidrofobicidad superficial del material. Esto sugiere que, en las concentraciones evaluadas, el lignosulfonato permanece mayoritariamente distribuido en el interior de la matriz, mientras que la superficie continúa dominada por el carácter hidrofóbico del EPS. El ligero incremento del ángulo de contacto podría estar asociado a cambios en la microestructura superficial del film más que a una modificación de su composición química.

La Figura 2 también presenta las curvas TGA (Fig. 2.b) de las distintas formulaciones. Todas exhibieron un comportamiento térmico similar, con una etapa principal de degradación entre 370 y 430 °C y un máximo de degradación alrededor de 405–410 °C. La incorporación de lignosulfonato no produjo cambios significativos en la estabilidad térmica de los films; únicamente se observó un ligero incremento del residuo carbonoso para las formulaciones con mayor contenido de aditivo, comportamiento esperado para materiales lignocelulósicos y consistente con la elevada capacidad de carbonización de los lignosulfonatos (Wibowo & Park, 2023). Los espectros FTIR de los films fueron similares para todas las formulaciones y conservaron las bandas características del EPS, el AEN y el lignosulfonato. No se observaron nuevas bandas ni desplazamientos significativos, lo que indica que la incorporación del lignosulfonato no modificó la naturaleza química de la matriz. Estos resultados sugieren que el aditivo se encuentra incorporado mediante interacciones predominantemente físicas, en concordancia con el comportamiento térmico observado por TGA. Asimismo, el espectro correspondiente a la formulación sin lignosulfonato fue consistente con el reportado previamente para films de EPS y AEN (Garnero et al., 2025).

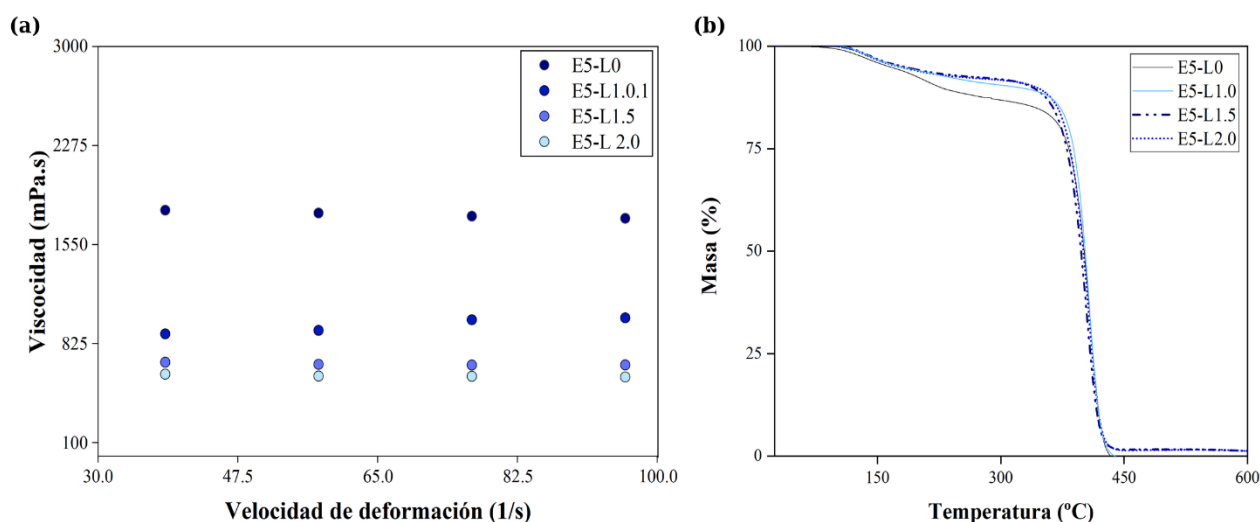


Fig. 2. Efecto del contenido de lignosulfonato sobre la viscosidad de la solución precursora y la estabilidad térmica de los films.

Conclusiones

En este trabajo se desarrollaron y caracterizaron films obtenidos a partir de EPS reciclado y aceite esencial de naranja, con una relación EPS:AEN 1:5 (g:mL), incorporando diferentes contenidos de lignosulfonato de sodio mediante *solvent casting*. La caracterización confirmó la estabilidad térmica y la presencia de los grupos funcionales característicos del lignosulfonato. Su incorporación aumentó la densidad de las formulaciones, redujo la viscosidad y disminuyó levemente la temperatura mínima de formación de film, mientras que los films conservaron su carácter hidrofóbico. El análisis TGA mostró una estabilidad térmica similar entre las formulaciones, con un incremento del residuo carbonoso al aumentar el contenido de lignosulfonato, y los espectros FTIR no evidenciaron cambios significativos en la estructura química. En conjunto, los resultados indican que el lignosulfonato permite modular las propiedades del sistema sin comprometer su estabilidad térmica ni su hidrofobicidad, constituyendo una estrategia prometedora para el desarrollo de adhesivos más sostenibles basados en EPS reciclado. Como trabajo futuro, se evaluarán distintas relaciones EPS:AEN para optimizar simultáneamente la composición y el contenido de lignosulfonato mediante herramientas estadísticas.

Agradecimientos

La autora agradece a su directora, Dra. María Eugenia Taverna, y a su codirectora, Dra. Paula Garnero, por su orientación y acompañamiento. Asimismo, agradece a las becarias María Belén Colombino, Candelaria Masera y Rocío Martina por su colaboración y compromiso en el desarrollo de esta investigación. Finalmente agradece a la Universidad Tecnológica Nacional (UTN) por el apoyo institucional y el financiamiento otorgado, que posibilitaron la realización del presente trabajo.

Utilización de IA generativa / herramientas IA

Declaro la utilización de la herramienta de inteligencia artificial ChatGPT (OpenAI) para mejorar la redacción, la claridad y el estilo del texto. Confirmando que, luego de su utilización, todos los contenidos fueron revisados, verificados y editados por los autores, quienes asumen la plena responsabilidad por la exactitud, integridad y contenido del presente trabajo.

Referencias

- Allaf, T., Tomao, V., Besombes, C., & Chemat, F. (2013). Thermal and mechanical intensification of essential oil extraction from orange peel via instant autovaporization. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 72, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2013.06.005>
- Antov, P., Mantanis, G. I., & Savov, V. (2020). Development of wood composites from recycled fibres bonded with magnesium lignosulfonate. *Forests*, 11(6), Article 613. <https://doi.org/10.3390/F11060613>

- Bajwa, D. S., Pourhashem, G., Ullah, A. H., & Bajwa, S. G. (2019). A concise review of current lignin production, applications, products and their environmental impact. *Industrial Crops and Products*, 139, Article 111526. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.111526>
- El Mansouri, N.-E., Farriol, X., & Salvadó, J. (2006). Structural modification and characterization of lignosulfonate by a reaction in an alkaline medium for its incorporation into phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 102(4), 3286–3292. <https://doi.org/10.1002/app.24744>
- Garlapati, V. K., Chandel, A. K., Kumar, S. P. J., Sharma, S., Sevda, S., Ingle, A. P., & Pant, D. (2020). Circular economy aspects of lignin: Towards a lignocellulose biorefinery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 130, Article 109977. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109977>
- Garnero, P. C., Taverna, M. E., Raspo, M. A., & Andreatta, A. E. (2025). Optimization of expanded polystyrene waste dissolution using citrus essential oil for the development of sustainable polymeric coatings. *Environmental Quality Management*, 35(1), Article e70171. <https://doi.org/10.1002/tqem.70171>
- Hatakeyama, H., & Hatakeyama, T. (2009). Lignin structure, properties, and applications. In A. Abe, K. Dušek, & S. Kobayashi (Eds.), *Biopolymers* (Advances in Polymer Science, Vol. 232, pp. 1–63). Springer. https://doi.org/10.1007/12_2009_12
- Hattori, K., Naito, S., & Yamauchi, K. (2008). Solubilization of polystyrene into monoterpenes. *Advances in Polymer Technology*, 27(1), 35–39. <https://doi.org/10.1002/adv.20115>
- Keddie, J. L. (1997). Film formation of latex. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 21(3), 101–170. [https://doi.org/10.1016/S0927-796X\(97\)00011-9](https://doi.org/10.1016/S0927-796X(97)00011-9)
- Lubis, M. A. R., Labib, A., Sudarmanto, Akbar, F., Nuryawan, A., Antov, P., Kristak, L., Papadopoulos, A. N., & Pizzi, A. (2022). Influence of lignin content and pressing time on plywood properties bonded with cold-setting adhesive based on poly(vinyl alcohol), lignin, and hexamine. *Polymers*, 14(10), Article 2111. <https://doi.org/10.3390/polym14102111>
- Mollehuara, M. A., Cuadrado, A. R., Vidal, V. L., & Camargo, S. D. (2022). Systematic review: Analysis of the use of D-limonene to reduce the environmental impact of discarded expanded polystyrene (EPS). *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 1048(1), Article 012003. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/1048/1/012003>
- Noori, H., Shalbafan, A., & Kazemi-Najafi, S. (2023). Development of plywood bonded with a novel adhesive film made from polystyrene foam waste dissolved in D-limonene. *Wood Material Science & Engineering*, 18(6), 2082–2092. <https://doi.org/10.1080/17480272.2023.2221220>
- Sharma, C., & Qanungo, K. (2023). An overview: Recycling of expanded polystyrene foam. *AIP Conference Proceedings*, 2535(1), Article 030019. <https://doi.org/10.1063/5.0111982>
- Taverna, M. E., Felissia, F., Area, M. C., Estenoz, D. A., & Nicolau, V. V. (2019). Hydroxymethylation of technical lignins from South American sources with potential use in phenolic resins. *Journal of Applied Polymer Science*, 136(26), 47712. <https://doi.org/10.1002/app.47712>
- Wibowo, E. S., & Park, B.-D. (2023). Chemical and thermal characteristics of ion-exchanged lignosulfonate. *Molecules*, 28(6), 2755. <https://doi.org/10.3390/molecules28062755>