

# DESARROLLO DE MATERIALES COMPUESTOS QUE IMITAN LA MADERA BASADOS EN MATRIZ DE BIOPOLIETILENO, HARINA DE CÁSCARA DE ARGÁN Y DIFERENTES COMPATIBILIZANTES

*J. Gomez-Caturla<sup>1</sup>, L. Sanchez-Nacher<sup>1</sup>, O. Fenollar<sup>1</sup>*

<sup>1</sup>Universitat Politècnica de València (UPV, Plaza Ferrándiz y Carbonell 1, 03801 Alcoy, España, [jaugoca@epsa.upv.es](mailto:jaugoca@epsa.upv.es), [lsanchez@mcm.upv.es](mailto:lsanchez@mcm.upv.es), [ocfegi@epsa.upv.es](mailto:ocfegi@epsa.upv.es)

**Resumen:** Este estudio se ha centrado en el desarrollo de plásticos que imitan la madera basados en micronizado de cáscara de argán (MAS) como relleno y polietileno de alta densidad obtenido de la caña de azúcar (Bio-HDPE) como matriz bajo el concepto de economía circular. Para aumentar la compatibilidad entre las partículas de cáscara de argán y la poliolefina se utilizaron diferentes compatibilizantes y refuerzos adicionales, concretamente polietilén-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA), aceite de linaza maleinizado (MLO) y nanotubos de halloysita (HNTs). Se analizaron las propiedades mecánicas y morfológicas de las mezclas. Los resultados mostraron que el MAS actuó como un elemento de refuerzo, aumentando la rigidez del Bio-HDPE, y que los HNTs aumentan todavía más este efecto reforzante. El MLO y el PE-g-MA, junto a los HNTs, mejoran la compatibilidad entre el MAS y el Bio-HDPE, concretamente debido a los enlaces formados entre los grupos basados en oxígeno presentes en cada compuesto.

**Palabras clave:** Cáscara de argán, biopolietileno, compatibilizante, materiales compuestos que imitan la madera

## 1. INTRODUCCIÓN.

En las últimas décadas, los problemas medioambientales relacionados con el gran uso de plásticos derivados del petróleo han ocasionado una creciente preocupación en la sociedad y en la industria por utilizar polímeros derivados de recursos naturales. La principal desventaja de estos polímeros es que son más caros que sus equivalentes petroquímicos. Por ello el desarrollo de materiales más económicos esta ganando importancia. Entre estos materiales, los materiales compuestos que imitan la madera resultan especialmente atractivos. Estos consisten en la incorporación de cargas orgánicas naturales a una matriz polimérica, con el objetivo de reducir su coste y otorgarle propiedades adicionales [1].

El biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE) es una de las matrices poliméricas más interesantes, ya que combina su origen natural con su facilidad de procesamiento. Sin embargo, una de las mayores limitaciones de utilizar cargas orgánicas reforzantes es su naturaleza polar, lo que les da poca afinidad por matrices poliméricas apolares como el Bio-HDPE. Por ello se han realizado numerosos estudios para aumentar la compatibilidad entre matriz y carga reforzante añadiendo agentes compatibilizantes. El PE-g-MA es uno de los compatibilizantes más eficientes gracias a su doble funcionalidad, que le permite interactuar por un lado con las cadenas poliméricas, y por otro con los grupos hidroxilo de las cargas orgánicas gracias al anhídrido maleico [2]. Por otro lado, los aceites modificados químicamente son otro de los compatibilizantes más atractivos. El aceite de linaza maleinizado (MLO) ha sido ampliamente estudiado y se ha reportado su capacidad para aumentar la afinidad entre polímeros no polares y cargas polares gracias a la

reactividad del grupo oxirano [3], al mismo tiempo que otorga ductilidad a los materiales en los que se introduce.

El objetivo de este trabajo es reutilizar micronizado de cáscara de argán (MAS) como carga orgánica reforzante en una matriz de Bio-HDPE derivado de la caña de azúcar para obtener materiales compuestos que imiten la madera con propiedades añadidas. El argán es una planta tropical cuyo fruto es ampliamente utilizado en Marruecos para preparar aceite [4], con gran aplicación en cosmética y alimentación. El principal reto del proyecto es aumentar la compatibilidad entre el MAS y el Bio-HDPE. Para ello se utilizarán PE-g-MA y MLO como compatibilizantes y nanotubos de halloysita (HNTs) como agentes reforzantes adicionales. Para evaluar su efecto en las mezclas, se caracterizarán y analizarán las propiedades mecánicas, morfológicas y térmicas de los materiales obtenidos.

## 2. EXPERIMENTAL.

El Bio-HDPE, PE-g-MA, MAS y los HNTs se secaron inicialmente a 40 °C durante 48 h para eliminar la humedad antes del procesamiento. Después se realizaron las mezclas de acuerdo a las composiciones establecidas en la Tabla 1, donde phr son partes por cada 100 partes de mezcla, y se llevaron a una extrusora de doble usillo con un perfil de temperatura de 140-145-150-155 °C desde la tolva hasta la boquilla. El material resultante se trituró en una trituradora y por último se llevaron las mezclas a una inyectora con el siguiente perfil de temperaturas: 135 (tolva)-140-150-160 (boquilla) °C. De esta forma se obtuvieron probetas estándar para caracterización mecánica y térmica con un espesor de 4 mm (Figura 1).

Tabla 1. Composición de las mezclas realizadas.

Muestra	BIO-HDPE (%)	PE-g-MA (%)	MAS (%)	HNTs (phr)	MLO (phr)
Bio-HDPE	100	0	0	0	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS	67	3	30	0	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/HNT	67	3	30	7.5	0
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/MLO	67	3	30	0	7.5
Bio-HDPE /PE-g-MA/MAS/HNT/MLO	67	3	30	3.75	3.75

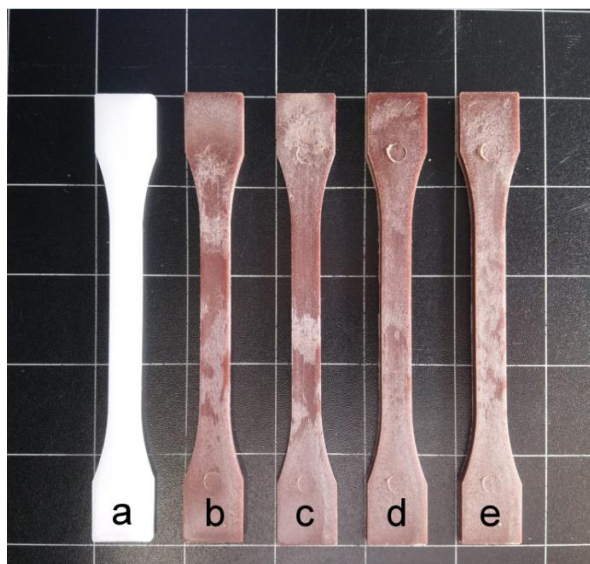


Figura 1. Probetas para ensayo de tracción obtenidas por inyección: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO

### 3. RESULTADOS.

#### 3.1 Caracterización mecánica

Los resultados concernientes a las propiedades mecánicas de las mezclas de Bio-HDPE/MAS se muestran en la Tabla 2. Como puede observarse, el Bio-HDPE puro módulo de Young (E) y una tensión máxima de 750 y 14.48 MPa, respectivamente. El alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ ) no pudo ser calculado porque la máquina de tracción alcanzó el máximo nivel de elongación sin romper la muestra. La incorporación de MAS (30%) con PE-g-MA (3%) en la matriz incrementó el módulo de Young hasta 846 MPa. Esto puede estar relacionado con una correcta dispersión de las partículas de MAS en la matriz, provocando una buena adhesión de la carga orgánica en el polímero,

Tabla 2. Propiedades mecánicas de las mezclas.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_{max}$ (MPa)	$\epsilon_b$ (%)	Shore D hardness	Impact strength (kJ/m <sup>2</sup> )
Bio-HDPE	750 ± 47	14.48 ± 0.78	nb	56.2 ± 1.3	2.7 ± 0.2
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS	846 ± 36	7.57 ± 0.81	20.7 ± 2.0	59.2 ± 0.8	1.4 ± 0.1
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs	1126 ± 65	7.57 ± 0.90	6.0 ± 0.9	60.6 ± 1.3	1.7 ± 0.1
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO	442 ± 33	6.66 ± 0.39	41.5 ± 1.7	53.2 ± 0.8	2.2 ± 0.3
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO	523 ± 26	6.98 ± 0.59	33.9 ± 3.5	54.6 ± 0.5	2.1 ± 0.3

obteniendo un material más rígido [5]. Sin embargo, se produjo una clara reducción de la tensión máxima y el alargamiento a la rotura, lo cual puede estar relacionado con un exceso en el MAS utilizado, aumentando la rigidez de la mezcla. Essabir et. al. [6] observaron un comportamiento similar al tratar HDPE con partículas de argán. Al añadir HNTs a la mezcla se observó un aumento de rigidez adicional, obteniendo el mayor módulo elástico de las mezclas (1126 MPa) y siendo éste un 33% mayor que el de la muestra anterior. Esto puede estar atribuido al efecto reforzante de los HNTs [7], que parecen haberse distribuido bien a lo largo de la matriz polimérica debido al efecto compatibilizante del PE-g-MA. Por otro lado, no se apreciaron cambios en la tensión máxima y el alargamiento a la rotura disminuyó, lo que implica una disminución de la ductilidad de la mezcla. Las muestras con MLO vieron su módulo elástico y tensión máxima reducidos, mientras que el alargamiento a la rotura aumento un 100% con respecto a la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Esto se debe al efecto plastificante que el MLO ejerce sobre las cadenas poliméricas de la mezcla, dándoles mayor movilidad y capacidad de deformación, al mismo tiempo que aumenta la afinidad entre la carga orgánica y la matriz. Por último, la muestra combinada con MLO y HNTs muestra resultados intermedios entre la de MLO y la de HNTs, aunque el efecto plastificante del MLO parece prevalecer sobre el efecto reforzante de los HNTs.

Referente a los resultados de resiliencia, el Bio-HDPE muestra un valor de 2.7 kJ/m<sup>2</sup>, el cual es característico de un material dúctil. La muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS reduce este valor hasta 1.4 kJ/m<sup>2</sup>, confirmando la rigidez de la mezcla, probablemente debido a la cantidad de MAS utilizado. La presencia de HNTs en la matriz polimérica aumenta la resiliencia en 0.3 kJ/m<sup>2</sup> con respecto a la anterior mezcla. Esto puede ser debido a cierta interacción entre las partículas de argán y los HNTs. Como era de esperar, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO presenta una gran resiliencia debido al efecto plastificante del MLO, cuya efectividad para aumentar la resiliencia ha sido

reportada en otros estudios [8]. La muestra combinada con MLO y HNTs muestra una resiliencia muy similar a la de la mezcla anterior, demostrando el poder plastificante del aceite.

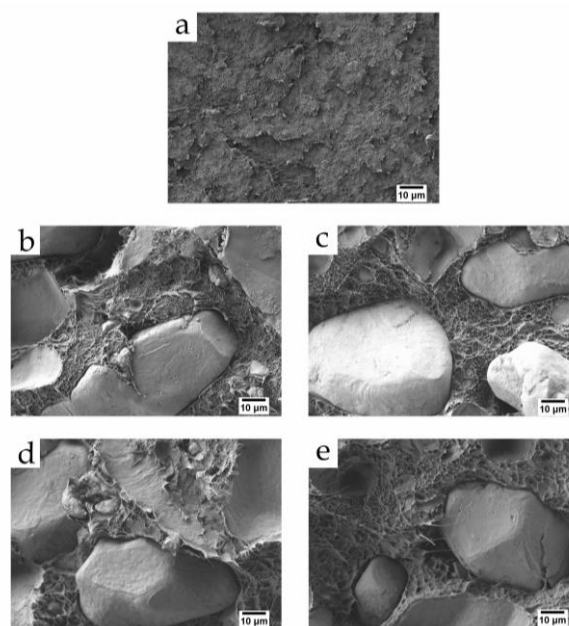
En cuanto a la dureza Shore D, se observa una tendencia similar a la del módulo de Young (E). La muestra con HNTs exhibe la dureza más alta (60.6), dando evidencia del efecto reforzante de los nanotubos y las partículas de argán. Un valor bastante similar (59.2) se observa para la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, reflejando el efecto endurecedor de la carga lignocelulósica. Como era de esperar, las mezclas con MLO presentaron la dureza más baja (53.2), ya que el efecto plastificante del MLO da mayor movilidad a las cadenas poliméricas, haciendo que sean más fáciles de deformar. La combinación de HNTs y MLO ocasiona una dureza algo mayor que la de la muestra con MLO, debido al endurecimiento ofrecido por los HNTs.

### 3.2 Caracterización morfológica

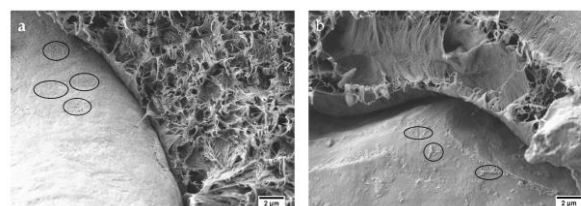
La morfología interna de estos materiales está directamente relacionada con sus propiedades mecánicas. La Figura 2 muestra imágenes FESEM a 1000x aumentos de la superficie de fractura de probetas de impacto de cada una de las mezclas. La Figura 2a corresponde al Bio-HDPE puro, que presenta la típica superficie irregular y rugosa de un polímero dúctil, como fue reportado por Quiles-Carrillo et. al. [9]. En cuanto a las partículas de argán, parecen presentar una gran cohesión dentro de la matriz, como se muestra en la Figura 2b-e. El hueco que existe entre el perímetro de las partículas y la matriz polimérica es bastante estrecho, lo que indica buena interacción entre los dos elementos. Este comportamiento puede estar relacionado con la acción del PE-g-MA como compatibilizante, y justifica el aumento en módulo elástico de las muestras que no llevan MLO, previamente observado. Las muestras de la Figura 2d,e exhiben estructuras en forma de filamento en la matriz polimérica. Esto indica una fractura dúctil y demuestra el efecto plastificante del MLO, directamente asociado al aumento en alargamiento a la rotura observado en las propiedades mecánicas. Además, las partículas de argán parecen estar más inmersas en la matriz polimérica en las muestras con MLO, revelando cierta contribución del aceite a la compatibilización. También se observó que con la adición de HNTs y MLO a la estructura, se observó una disminución del número de huecos en la matriz, originados por la caída de partículas de argán durante la fractura, siendo estos indicativos de una peor interacción entre el MAS y el Bio-HDPE.

La **Figura 3** ilustra mejor la presencia de HNTs en las muestras que los contienen. Puede observarse en ambas imágenes como los nanotubos se han dispuesto en la superficie de las partículas de argán, indicados por círculos negros. Este efecto puede deberse a cierta sinergia entre los grupos hidroxilo de los HNTs y los grupos hidroxilo y anhídrido del PE-g-MA y los compuestos lignocelulósicos del MAS [10]. También puede verse como la densidad de nanotubos es mayor en

la muestra con 7.5 phr HNTs que en la de 3.75 phr HNTs, como era de esperar.



**Figura 2.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) a 1000x aumentos de superficies fracturadas de: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO.



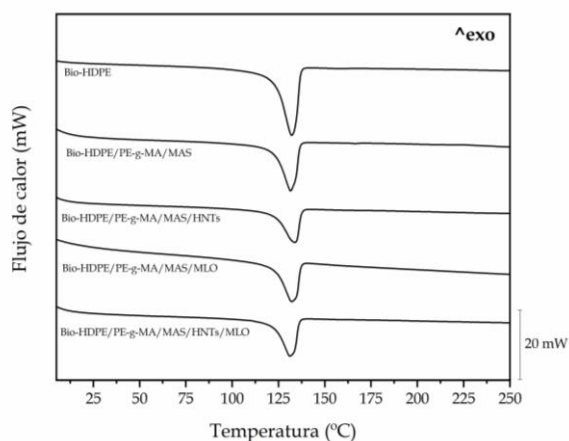
**Figura 3.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) a 5000x aumentos de superficies fracturadas de: a) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO.

### 3.2 Caracterización térmica

La Figura 4 muestra los termogramas DSC referentes al segundo ciclo de calentamiento, mientras que la Tabla 3 muestra los parámetros térmicos más importantes extraídos. En el caso del Bio-HDPE puro, se observa una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 131°C y una cristalinidad del 66.3%. Después de incorporar las partículas de argán junto con el PE-g-MA, la temperatura de fusión decrece hasta los 130.4 °C debido a la baja estabilidad térmica de los compuestos lignocelulósicos presentes en ellas. Por otro lado, la cristalinidad aumenta hasta un 74.2%, debido a un efecto de nucleación heterogénea inducido por las partículas de argán, que catalizan la cristalización [11]. Los HNTs aumentan la  $T_m$  hasta los 133.1°C, probablemente debido a su capacidad aislante frente al transporte de calor, propiedad común en materiales



basados en arcilla. La cristalinidad se ve reducida en cierta medida (60.4%), lo cual puede estar asociado a un exceso de elementos reforzantes (MAS y HNTs) que limitan el espacio para el crecimiento cristalino. El MLO no varía prácticamente la temperatura de fusión y disminuye un poco la cristalinidad debido a un aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas (plastificación). Por último, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO no presenta cambios ni en la temperatura de fusión ni en la cristalinidad con respecto al Bio-HDPE puro.



**Figura 4.** Termogramas del segundo ciclo de calentamiento para todas las muestras obtenidos mediante DSC.

**Tabla 3.** Parámetros térmicos de las mezclas DSC

Muestra	$T_m$ (°C)	$X_c$ (%)
Bio-HDPE	131.0 ± 0.5	66.3 ± 0.9
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS	130.4 ± 0.3	74.2 ± 0.7
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs	133.1 ± 0.4	60.4 ± 0.6
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO	131.2 ± 0.3	63.9 ± 0.9
Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO	130.4 ± 0.2	65.1 ± 0.7

#### 4. CONCLUSIONES.

Los resultados del presente trabajo muestran que es viable obtener materiales compuestos con un alto contenido renovable a partir de una matriz de Bio-HDPE, cargas lignocelulósicas de argán y aditivos naturales. En cuanto a las propiedades mecánicas se registró un aumento de la rigidez gracias a la incorporación de partículas de argán, indicando esto una correcta distribución de las partículas de argán en la matriz y conduciendo a una buena adhesión del refuerzo en el polímero. Los HNTs aumentaron aún más la rigidez de las mezclas, mientras que el MLO aumentó la ductilidad gracias a su efecto plastificante. El análisis morfológico verificó estos resultados, donde se observó una buena cohesión de las partículas en la matriz, y como esta aumentó gracias al efecto compatibilizante del MLO. Por otro lado, las partículas de argán redujeron ligeramente la estabilidad térmica del Bio-HDPE, mientras que los HNTs la aumentaron.

En general, se consiguió mejorar la compatibilidad entre las partículas de argán y la matriz de Bio-HDPE, que era el principal objetivo de este proyecto, abriendo una nueva línea de investigación referente al desarrollo de nuevos materiales formados por matrices no polares y agentes reforzantes polares.

#### 5. REFERENCIAS.

- [1] A. Wechsler, S.J.B. Hiziroglu, *Environment*, Some of the properties of wood-plastic composites, 42(7) (2007) 2637-2644.
- [2] D. Garcia-Garcia, A. Carbonell-Verdu, A. Jordá-Vilaplana, R. Balart, D. Garcia-Sanoguera, Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell, 133(37) (2016).
- [3] P. Liminana, L. Quiles-Carrillo, T. Boronat, R. Balart, N. Montanes, The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly (Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO), 11(11) (2018) 2179.
- [4] Z. Charrouf, D. Guillaume, *Technology*, Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health, 110(7) (2008) 632-636.
- [5] H. Essabir, E. Hilali, A. Elgharad, H. El Minor, A. Imad, A. Elamraoui, O. Al Gaudi, *Design*, Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles, 49 (2013) 442-448.
- [6] H. Essabir, M. El Achaby, R. Bouhfid, A. Qaiss, Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles, 12(1) (2015) 129-141.
- [7] V.P. Singh, K. Vimal, G. Kapur, S. Sharma, V. Choudhary, High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow, 23(3) (2016) 43.
- [8] J. Balart, V. Fombuena, O. Fenollar, T. Boronat, L. Sánchez-Nacher, Processing and characterization of high environmental efficiency composites based on PLA and hazelnut shell flour (HSF) with biobased plasticizers derived from epoxidized linseed oil (ELO), 86 (2016) 168-177.
- [9] L. Quiles-Carrillo, N. Montanes, A. Jorda-Vilaplana, R. Balart, S. Torres-Giner, A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/poly lactide blends, 136(16) (2019) 47396.
- [10] J.P. Lommerse, S.L. Price, R. Taylor, Hydrogen bonding of carbonyl, ether, and ester oxygen atoms with alkanol hydroxyl groups, 18(6) (1997) 757-774.
- [11] H. Essabir, M.O. Bensalah, D. Rodrigue, R. Bouhfid, Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: effect of filler content and coupling agent, 143 (2016) 70-83.