

# Composites de raquis de palma africana y polietileno de baja densidad: Efecto de la compatibilidad fibra-matriz en el comportamiento mecánico

## Oil palm empty fruit bunch reinforced low density polyethylene composites: Effect of fiber-matrix compatibility on mechanical behavior

Presentación: 4-5/10/2022

### Doctorando:

#### **Lauro Vladimir Valle Alvarez**

Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros, Escuela Politécnica Nacional – Ecuador

Centro Experimental de la Vivienda Económica, Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas – Argentina

Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad, Facultad Regional Córdoba, Universidad Tecnológica Nacional – Argentina

vladimirvalle81@hotmail.com

### Director:

#### **Jerónimo Kreiker**

### Co-director/a:

#### **Belén Raggiotti**

#### **Francisco Cadena**

### Resumen

Los residuos de raquis de palma africana aún no disponen de mecanismos que garanticen una gestión efectiva, pero sobre todo sustentable. En este contexto, el objetivo del estudio doctoral es el aprovechamiento de estos residuos en el desarrollo de composites con diferentes matrices poliméricas. En el presente trabajo se evalúa el efecto de tres agentes compatibilizantes en las propiedades mecánicas a tensión de composites de polietileno y raquis de palma africana. Los valores de las propiedades de tensión estudiadas evidenciaron un comportamiento similar entre composites con y sin compatibilizante comercial. De igual forma, se observó que la modificación aplicada a las fibras incrementa ligeramente el módulo elástico y la resistencia a la tensión. Sin embargo, dichas modificaciones tuvieron efecto negativo en la elongación a la rotura.

Palabras clave: compatibilizante, modificación, raquis de palma, comportamiento mecánico, composite

### Abstract

The mechanisms focused on effective and sustainable management of oil palm empty fruit bunch wastes are still unclear. Therefore, the aim of the doctoral study is the use of these residues in composites development with different polymeric matrices. In the present work, the effect of three compatibilizers on tensile properties of oil palm empty fruit bunch reinforced polyethylene composites was evaluated. The values of the tensile properties showed similar behavior between composites with and without commercial compatibilizer. Likewise, it was observed that fiber modifications slightly increase the elastic modulus and tensile strength; however, these modifications had a negative effect on the elongation at break.

Keywords: compatibilizer, modification, oil palm empty fruit bunch, mechanical behavior, composite

## Introducción

Durante las últimas décadas, se ha incrementado el interés de la comunidad científica mundial por el uso de materias primas renovables y principalmente de aquellas que provienen de residuos agroindustriales. La extracción de aceite de palma africana genera volúmenes muy significativos de desechos de raquis, los cuales hasta la fecha no disponen de mecanismos que garanticen una gestión efectiva, pero sobre todo sustentable. A pesar de que los estudios sobre el uso de residuos de raquis en la elaboración de materiales compuestos son vastos, la investigación de este tipo de materiales continúa en vigencia, debido al enfoque de economía circular en el cual cada vez más países se alinean. En la actualidad, se continúa investigando mecanismos para obtener "composites verdes" que presenten un balance positivo de propiedades mecánicas, químicas, eléctricas y acústicas. Considerando que la microestructura y propiedades de los residuos de raquis cambian en función de condiciones edafoclimáticas de cada región, aún se requiere el perfeccionamiento en la formulación de materiales compuestos tanto para la industria automotriz como para la de construcción (Hussain et al., 2021; Latip et al., 2019; Nurazzi et al., 2021).

La literatura científica especializada ha reportado numerosos estudios sobre composites elaborados con residuos de palma en diferentes matrices termoplásticas de polipropileno, poliestireno, poliésteres y policloruro de vinilo (Abdullah et al., 2016; Ching et al., 2014; Rozman et al., 1999, 2000, 2002; Shinoj et al., 2011; Wirjosentono et al., 2004). No obstante, uno de los factores críticos que aún no ha sido estudiado en su totalidad, es la interacción efectiva entre matriz y refuerzo. La diametral diferencia entre la naturaleza hidrofílica de fibras lignocelulósicas con la correspondiente hidrofóbica de poliolefinas sintéticas como el polietileno constituye una limitante que conduce a numerosas deficiencias en la integridad mecánica del producto final. Los agentes de acoplamiento y la modificación de la superficie del refuerzo son considerados los principales mecanismos para incrementar dicha interacción (Summerscales & Grove, 2013). En particular, el anhídrido maleico y poliolefinas maleizadas se perfilan como agentes de acoplamiento de acción efectiva entre refuerzos lignocelulósicos y matrices de polietileno y propileno (Kakou et al., 2014; Noorunnisa Khanam & AlMaadeed, 2014; Rozman et al., 2002; Shinoj et al., 2011). Desde la perspectiva de las modificaciones, aquellas de mayor aplicabilidad constituyen no solo el tratamiento con álcalis, sino también tratamientos térmicos sobre los 80°C (Godara, 2019; Latip et al., 2019).

Tomando en consideración la necesidad de contribuir con elementos científico-tecnológicos que permitan el aprovechamiento de los residuos generados en la extracción industrial de aceite de palma en el Ecuador, el objetivo del trabajo doctoral es desarrollar materiales compuestos a partir del residuo de raquis y diferentes matrices poliméricas. Con base en la caracterización de las materias primas se procesarán composites, los cuales serán evaluados en sus principales propiedades con la finalidad de ser aplicados en la industria de la construcción. Particularmente, la optimización de la compatibilidad entre fibra-matriz y su efecto en las propiedades mecánicas constituye uno de los campos de elevado interés, por lo que el presente trabajo analiza la influencia de tres mecanismos de compatibilización en la formulación de composites de polietileno de baja densidad (PEBD) y residuos de raquis de palma africana.

## Desarrollo

Para la elaboración de composites de matriz polimérica y refuerzo de fibra natural se empleó PEBD (MFI , xxx) y residuos de raquis de palma africana provenientes de la industria ecuatoriana. En primer lugar, se procedió con la molienda y tamizado de los residuos hasta alcanzar un tamaño promedio de fibra de 180 µm. Luego se procedió a secar las fibras obtenidas a 103°C por 24 horas. La formulación de los materiales compuestos se realizó tomando en consideración la adición de copolímero polietileno anhídrido maleico (Sigma Aldrich) como agente compatibilizante, así como también dos mecanismos de modificación de la fibra:

- Modificación A: tratamiento a temperatura ambiente con solución de hidróxido de sodio al 15% (w/w) por 1 hora con agitación constante. Luego de varios enjuagues, las fibras se secaron a 80°C por 24 h.
- Modificación B: tratamiento con agua destilada a 90°C por 1 hora bajo agitación constante. Posteriormente, las fibras se secaron a 80°C por 24 h.

El resumen de las formulaciones ensayadas en el presente trabajo se muestra en la Tabla 1.

Muestra	Fibra (%)	Matriz (%)	Compatibilizante (%)	Tipo de modificación de la fibra	
M1	10	90	-	-	
M2			-	A	
M3			-	B	
M4		84	6	-	-
M5				A	
M6				B	

Tabla 1: Condiciones para la formulación de materiales compuestos

El procesamiento de cada una de las formulaciones se realizó a partir de la mezcla manual de las materias primas, en una extrusora doble husillo contra rotante marca AX PLÁSTICOS, modelo AX DR 16:40, con boquilla de geometría rectangular. Las condiciones empleadas en la extrusión se presentan en la Tabla 2.

Parámetro		Valor
Velocidad de alimentación (rpm)		9
Velocidad de husillo (rpm)		28
Perfil de temperatura (°C)	Zona 1	190
	Zona 2	200
	Zona 3	210
	Zona 4	215
	Zona 5	220
	Zona 6	220
	Zona 7	190

Tabla 2: Parámetros de procesamiento de materiales compuestos

## Caracterización

Los composites obtenidos fueron evaluados en su comportamiento mecánico bajo esfuerzo uniaxial de tensión sobre la base de la normativa ASTM D882. A partir de los datos de esfuerzo y deformación se determinó módulo de elasticidad, resistencia a la tensión y elongación a la rotura. Para el efecto se empleó una máquina de ensayos universales marca Instron modelo 1011. Se probaron al menos cinco probetas por cada formulación.

## Resultados

Durante el procesamiento por extrusión de composites de fibra de raquis y PEBD, se garantizó la facilidad operativa para mantener el flujo constante y homogéneo del material a través del equipo, de tal manera de obtener cintas con dimensiones homogéneas. Es así que el procesamiento empleado permitió obtener materiales compuestos de  $1,86 \pm 0,04$  mm de espesor promedio y con ciertas diferencias en el aspecto visual. A nivel macroscópico, las formulaciones M1 y M4 son aquellas que presentaron mejor conformación del material compuesto final, mientras que las muestras M2 y M5 mostraron muy bajos niveles de mezclado dispersivo y distributivo, lo cual permite suponer también niveles deficientes de compatibilidad entre matriz y refuerzo. La Figura 1 presenta las imágenes de cada una de las formulaciones obtenidas.

En términos generales, el comportamiento mecánico de los composites muestra ciertas diferencias, debidas al uso de agente compatibilizante comercial y a las modificaciones realizadas a nivel superficial en la fibra. Es importante tomar en cuenta que la compatibilidad está determinada por las interacciones iónicas o interacciones entre dipolos que pueden formarse entre fibra y matriz.

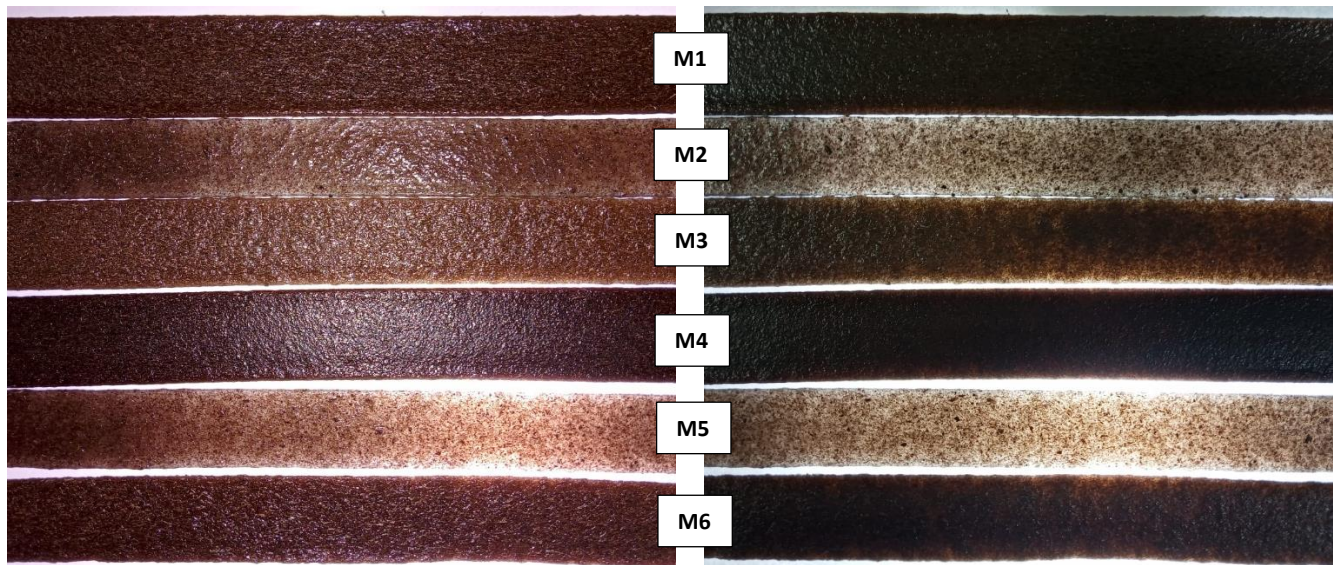
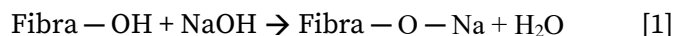


Figura 1: Materiales compuestos elaborados por extrusión con fibra de raquis y PEBD: iluminación anterior (izquierda) e iluminación posterior (derecha)

Las propiedades mecánicas, que se observan en la Figura 2, evidencian una considerable dispersión de los resultados en cada uno de las propiedades estudiadas. Este comportamiento se asocia a dos factores: (i) las fibras de palma africana tienden a formar agregados y presentan diferentes irregularidades superficiales, así como también contenidos de ceras y aceites. De igual manera es importante considerar que microestructuralmente las fibras de palma africana están constituidas por microfibrillas y una lacuna; (ii) durante el procesamiento por extrusión, se forman defectos debido a la salida de vapor de agua, sustancias volátiles y aire atrapado dentro del material.

Los factores mencionados anteriormente determinan la existencia de una distribución de tamaños de defectos, lo cual a su vez conduce a una variabilidad en el comportamiento mecánico de los composites. Bajo esta consideración, es factible suponer que los composites obtenidos contienen un gran número de defectos con diversos radios de curvatura en sus extremos. Desde la perspectiva de la fractura de materiales, estos defectos generan concentración de tensiones, seguido por la formación de grietas, que luego de su extensión termina en la fractura del material (Alcalá et al., 2002). En este sentido, los resultados obtenidos permiten suponer que la resistencia a la rotura de los composites elaborados está limitada por las imperfecciones anotadas anteriormente.

El módulo elástico y la resistencia a la tensión muestran tendencias relativamente similares. Se presenta un ligero incremento de las dos propiedades al emplear la modificación con hidróxido de sodio, debido a que este tratamiento provoca la ionización del grupo hidroxilo en la fibra descrito por la reacción [1] (Godara, 2019). Adicionalmente, se produce la rotura de enlaces de hidrógeno y aumento de la reactividad de la celulosa (Gieparda et al., 2021). Se conoce además que el tratamiento con álcalis elimina aceites, ceras y lignina de la superficie, provocando el incremento de la resistencia a la tensión y del módulo elástico. Este efecto no se alcanza con el tratamiento térmico a 90°C.



Si bien la combinación en el uso del compatibilizante con la modificación térmica da lugar a un incremento de las propiedades en mención, esta no es significativa. En términos generales y considerando el comportamiento macro de los composites, no existen diferencias destacables entre el uso de compatibilizante/modificación en comparación con el composite elaborado solo con PEBD y fibra. Por otro lado, se ha reportado que las fibras de raquis incrementan la resistencia a la tracción en materiales compuestos de matriz polimérica termoplástica debido a la composición química de la fibra (14 % hemicelulosa, 19 % lignina y 65 % celulosa y 2 % cenizas). La celulosa aporta con rigidez al composite (Hussain et al., 2021). Sin embargo, las cadenas poliméricas de la celulosa inician su descomposición a temperaturas superiores a 90° C, por lo que debido al perfil de temperatura de extrusión, la celulosa superficial se degradó parcialmente, lo que no permitió mejorar la resistencia a la tracción (Nurazzi et al., 2021).

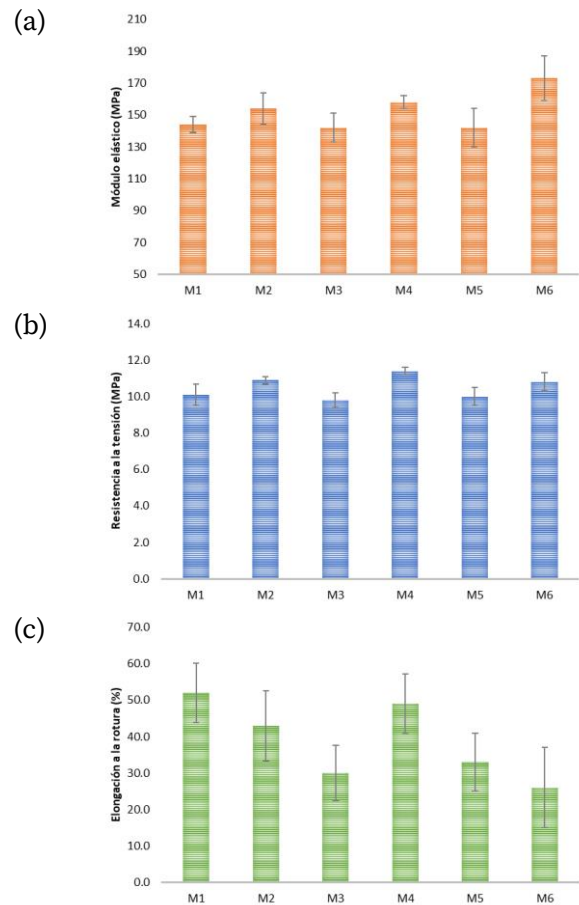


Figura 2: Comportamiento mecánico de composites de raquis de palma africana y PEBD: (a) Módulo elástico, (b) Resistencia a la tensión y (c) Elongación a la rotura.

En cuanto a la elongación a la rotura, los resultados evidencian una tendencia diferente a las otras dos propiedades. Para este caso, el uso de compatibilizante no permite superar el valor obtenido con matriz y fibra solos. Tanto la modificación A como la B disminuyen el porcentaje de elongación del composite. No obstante, esta tendencia se agudiza con el tratamiento en agua a 90°C.

## Conclusiones

Los materiales compuestos de PEBD y raquis de palma africana, elaborados por medio de extrusión, exhibieron características macroscópicas disímiles en cuanto al grado de mezclado dispersivo y distributivo. Los valores de las propiedades de tensión estudiadas muestran un comportamiento similar entre las formulaciones M1 y M4. De igual forma, los resultados permiten inferir que la modificación aplicada a las fibras incrementa ligeramente la compatibilidad entre la matriz y la fibra. Adicionalmente, el perfil de temperatura de procesamiento que conlleva un valor máximo de 220 °C probablemente produce degradación en la fibra de raquis de palma africana, lo que conlleva a la disminución de la compatibilidad entre fibra y matriz.

## Agradecimientos

El autor agradece el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para ejecución de la investigación, así como también el aporte de Ruth Salinas en la etapa experimental.

## Referencias

- Abdullah, M. A., Nazir, M. S., Raza, M. R., Wahjoedi, B. A., & Yussof, A. W. (2016). Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties. *Journal of Cleaner Production*, 126, 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.107>
- Alcalá, J., Llanes, L. M., Mateo, A. M., & Salán, M. N. (2002). *Fractura de materiales* (M. J. Anglada (ed.); First). Edicions UPC.
- Ching, K. S., Ealid, M., Ching, Y. C., Haniff, M., Khalid, M., & Beg, M. T. H. (2014). Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/oil palm empty fruit bunch fibre composite. *Materials Research Innovations*, 18(sup6), S6-364-S6-367. <https://doi.org/10.1109/ICOSP.2014.7015295>
- Gieparda, W., Rojewski, S., Wüstenhagen, S., Kicinska-Jakubowska, A., & Krombholz, A. (2021). Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 140, 106171. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106171>
- Godara, M. S. S. (2019). Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review. *Materials Today: Proceedings*, 18, 3428–3434. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.270>
- Hussain, M., Levacher, D., Leblanc, N., Zmamou, H., Djeran-Maigre, I., Razakamanantsoa, A., & Saouti, L. (2021). Properties of mexican tropical palm oil flower and fruit fibers for their prospective use in eco-friendly construction material. *Fibers*, 9(11). <https://doi.org/10.3390/fib9110063>
- Kakou, C. A., Arrakhiz, F. Z., Trokourey, A., Bouhfid, R., Qaiss, A., & Rodrigue, D. (2014). Influence of coupling agent content on the properties of high density polyethylene composites reinforced with oil palm fibers. *Materials and Design*, 63, 641–649. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.06.044>
- Latip, N. A., Sofian, A. H., Ali, M. F., Ismail, S. N., & Idris, D. M. N. D. (2019). Structural and morphological studies on alkaline pre-treatment of oil palm empty fruit bunch (OPEFB) fiber for composite production. *Materials Today: Proceedings*, 17, 1105–1111. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.06.529>
- Noorunnisa Khanam, P., & AlMaadeed, M. A. (2014). Improvement of ternary recycled polymer blend reinforced with date palm fibre. *Materials and Design*, 60, 532–539. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.033>
- Nurazzi, N. M., Asyraf, M. R. M., Fatimah Athiyah, S., Shazleen, S. S., Rafiqah, S. A., Harussani, M. M., Kamarudin, S. H., Razman, M. R., Rahmah, M., Zainudin, E. S., Ilyas, R. A., Aisyah, H. A., Norrrahim, M. N. F., Abdullah, N., Sapuan, S. M., & Khalina, A. (2021). A review on mechanical performance of hybrid natural fiber polymer composites for structural applications. *Polymers*, 13(13), 1–47. <https://doi.org/10.3390/polym13132170>
- Rozman, H. D., Lai, C. Y., Ismail, H., & Mohd Ishak, Z. A. (2000). Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites. *Polymer International*, 49(11), 1273–1278. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200011\)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U)
- Rozman, H. D., Lim, P. P., Abusamah, A., Kumar, R. N., Ismail, H., & Ishak, Z. A. M. (1999). The Physical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Composites Made from Various Thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials*, 44(1–2), 179–195. <https://doi.org/10.1080/00914039908012144>
- Rozman, H. D., Saad, M. J., & Ishak, Z. A. M. (2002). Modification of Oil Palm Empty Fruit Bunches with Maleic Anhydride: The Effect on the Tensile and Dimensional Stability Properties of Empty Fruit Bunch/Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(M), 827–835. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00109-5)
- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., & Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7–22. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.09.009>
- Summerscales, J., & Grove, S. (2013). Manufacturing methods for natural fibre composites. In *Natural Fibre Composites: Materials, Processes and Applications*. Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857099228.2.176>
- Wirjosentono, B., Guritno, P., & Ismail, H. (2004). Oil palm empty fruit bunch filled polypropylene composites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53(4), 295–306. <https://doi.org/10.1080/00914030490429942>