



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

*Desarrollo,  
compatibilización y  
caracterización de plásticos  
que imitan la madera con  
matriz de biopolietileno y  
harina de cáscara de argán*

---

**MEMORIA PRESENTADA POR:**

*Jaume Gómez Caturla*

**TUTOR/A:**

*Dra. Lourdes Sánchez Nacher*

*Dr. Octavio Ángel Fenollar Gimeno*

Máster en Ingeniería, Procesado y Caracterización de  
Materiales

Convocatoria de defensa: Julio 2021



# RESUMEN

## **“Desarrollo, compatibilización y caracterización de plásticos que imitan la madera con matriz de biopolietileno y harina de cáscara de argán”**

El presente 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, siguiendo los principios propuestos por la economía circular, donde el objetivo es disminuir los residuos a cero con la utilización de residuos de la industria del argán como rellenos. Los materiales desarrollados en este trabajo se prepararon por procesos de extrusión e inyección. Para aumentar la compatibilidad entre las partículas de cáscara de argán y la poliolefina se utilizaron diferentes compatibilizantes y refuerzos adicionales, concretamente polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA 3%), aceite de linaza maleinizado (MLO 7,5 phr), nanotubos de halloysita (HNTs 7,5 phr), y una combinación de MLO y HNTs (3,75 phr cada uno). Se analizaron las propiedades mecánicas, morfológicas, térmicas, termomecánicas, colorimétricas y de humectabilidad de cada material. 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. La estabilidad térmica también mejoró como resultado de la inclusión de MAS y HNTs. En general, se obtuvieron plásticos que imitan la madera con colores marrones rojizos, con rigidez aumentada, buena estabilidad térmica, compatibilidad mejorada y buenas propiedades de humectabilidad.

**Palabras clave:** Cáscara de argán, Biopolietileno, compatibilizante, plásticos que imitan la madera



# SUMMARY

## **“Development, compatibilization and characterization of wood plastic composites based on biopolyethylene matrix and argan shell flour”**

The present study reports on the development of wood plastic composites (WPC) based on micronized argan shell (MAS) as a filler and high-density polyethylene obtained from sugarcane (Bio-HDPE), following the principles proposed by the circular economy in which the aim is to achieve zero waste by the introduction of residues of argan as a filler. The blends were prepared by extrusion and injection molding processes. In order to improve compatibility between the argan particles and the green polyolefin, different compatibilizers and additional filler were used, namely polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA 3 wt.-%), maleinized linseed oil (MLO 7.5 phr), halloysite nanotubes (HNTs 7.5 phr), and a combination of MLO and HNTs (3.75 phr each). The mechanical, morphological, thermal, thermomechanical, colorimetric, and wettability properties of each blend were analyzed. The results show that MAS acts as a reinforcing filler, increasing the stiffness of the Bio-HDPE, and that HNTs further increases this reinforcing effect. MLO and PE-g-MA, altogether with HNTs, improve the compatibility between MAS and Bio-HDPE, particularly due to bonds formed between oxygen-based groups present in each compound. Thermal stability was also improved provided by the addition of MAS and HNTs. All in all, reddish-like brown wood plastic composites with improved stiffness, good thermal stability, enhanced compatibility, and good wettability properties were obtained.

**Keywords:** Argan shell, Biopolyethylene, compatibilizer, wood plastic composites



# RESUM

## **“Desenvolupament, compatibilització y caracterització de plàstics que imiten la fusta amb matriu de biopolietilè i farina de corfa d’argània”**

El present estudi es centra en el desenvolupament de plàstics que imiten la fusta basats en micronitzat de corfa d’argània (MAS) com a reforç y polietilè d’alta densitat obtés de la canya de sucre (Bio-HDPE) com a matriu, seguint els principis de l’economia circular, on l’objectiu es reduir els residus a zero mitjançant l’utilització de residus de l’industria de l’argània. Els materials desenvolupats en aquest treball es van preparar per processos d’extrusió e injecció. Per tal d’augmentar la compatibilitat entre les partícules de corfa d’argània i la poliolefina es van utilitzar diferents compatibilitzants y reforços addicionals, més concretament polietilen-graft-maleic anhidrid (PE-g-MA 3%), oli de llinosa maleinitzat (MLO 7,5 phr), nanotubs d’halloysita (HNTs 7,5 phr), y una combinació de MLO i HNTs (3,75 phr cadascun). Es van analitzar les propietats mecàniques, morfològiques, tèrmiques, termomecàniques, colorimètriques i d’humectabilitat de cada material. Els resultats van mostrar que el MAS va actuar com un element de reforç, augmentant la rigidesa del Bio-HDPE, y que els HNTs augmentaven encara més aquest efecte reforçant. El MLO i el PE-g-MA, juntament amb els HNTs, van millorar la compatibilitat entre el MAS i el Bio-HDPE, degut als enllaços formats entre els grups basats en oxigen de cada compost. L’estabilitat tèrmica també va millorar com a resultat de la incorporació de MAS i HNTs. En general, es van obtenir plàstics que imiten la fusta amb color marró vermellós, amb rigidesa augmentada, bona estabilitat tèrmica, compatibilitat millorada i bones propietats d’humectabilitat.

**Paraules clau:** Corfa d’argània, Biopolietilè, compatibilitzant, plàstics que imiten la fusta





# Tabla de Contenidos

|  |    |
|--|----|
| RESUMEN .....  | 3  |
| SUMMARY .....  | 5  |
| RESUM.....   | 7  |
| ABREVIATURAS.....  | 13 |
| LISTADO DE FIGURAS .....   | 17 |
| LISTADO DE TABLAS.....   | 21 |
| I. INTRODUCCIÓN.....   | 23 |
| I.1. Antecedentes .....  | 25 |
| I.2. Matrices poliméricas de origen renovable (Biopolímeros) ..... | 28 |
| I.2.1. Biopolímeros según su origen .....                          | 28 |
| I.2.2. Biopolímeros según el final de su ciclo de vida.....        | 30 |
| I.2.3. Bio-polietileno de alta densidad (Bio-HDPE) .....           | 30 |
| I.3. Argán.....  | 31 |
| I.4. Compatibilización .....                                       | 34 |
| I.4.1. Modificación de las partículas orgánicas .....              | 34 |
| I.4.2. Agentes de acoplamiento o compatibilizantes .....           | 35 |
| I.4.2.1. Polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA) .....        | 37 |
| I.4.2.2. Aceite de linaza maleinizado (MLO) .....                  | 38 |
| I.5. Cargas inorgánicas.....                                       | 40 |
| I.5.1. Nanotubos de halloysita (HNTs) .....                        | 41 |
| II. OBJETIVOS.....   | 45 |
| II.1. Objetivo general.....  | 47 |
| II.2. Objetivos particulares .....                                 | 47 |
| III. EXPERIMENTAL .....  | 49 |
| III.1. Materiales.....   | 51 |
| III.1.1. Biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE).....           | 51 |
| III.1.2. Micronizado de cáscara de argán (MAS) .....               | 52 |
| III.1.3. Polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA) .....        | 52 |
| III.1.4. Nanotubos de halloysita (HNTs) .....                      | 53 |
| III.1.5. Aceite de linaza maleinizado (MLO) .....                  | 53 |

|  |            |
|--|------------|
| <b>III.2. Preparación y procesado de materiales</b> .....  | <b>54</b>  |
| <b>III.3. Técnicas y ensayos de caracterización</b> .....  | <b>57</b>  |
| <b>III.3.1 Técnicas de caracterización mecánica</b> .....  | <b>58</b>  |
| <i>III.3.1.1. Ensayo de tracción</i> .....   | 58         |
| <i>III.3.1.2 Ensayo de impacto</i> .....   | 59         |
| <i>III.3.1.3 Ensayo de dureza Shore</i> .....  | 59         |
| <b>III.3.2 Técnicas de caracterización morfológica</b> .....   | <b>60</b>  |
| <i>III.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)</i> ....                                    | 60         |
| <b>III.3.3 Técnicas de caracterización térmica</b> .....   | <b>61</b>  |
| <i>III.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</i> .....   | 61         |
| <i>III.3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)</i> .....  | 63         |
| <b>III.3.4. Técnicas de caracterización térmomecánica</b> .....  | <b>64</b>  |
| <i>III.3.4.1. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)</i> .....  | 64         |
| <b>III.3.5. Técnicas de caracterización de apariencia visual</b> .....   | <b>65</b>  |
| <i>III.3.5.1. Colorimetría</i> .....   | 65         |
| <b>III.3.6. Técnicas de caracterización de absorción de agua</b> .....   | <b>67</b>  |
| <i>III.3.6.1. Goniometría</i> .....  | 67         |
| <i>III.3.6.2. Test de absorción de agua</i> .....  | 68         |
| <b>III.3.7. Técnicas de caracterización química</b> .....  | <b>69</b>  |
| <i>III.3.7.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)</i> ..... | 69         |
| <b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....  | <b>73</b>  |
| <b>IV.1. Propiedades mecánicas</b> .....   | <b>75</b>  |
| <b>IV.1.1. Ensayo de tracción</b> .....  | <b>75</b>  |
| <b>IV.1.2. Ensayo de dureza</b> .....  | <b>78</b>  |
| <b>IV.1.3. Ensayo de impacto</b> .....   | <b>79</b>  |
| <b>IV.2. Caracterización morfológica</b> .....   | <b>80</b>  |
| <b>IV.2.1. Caracterización de las partículas de cáscara de argán (MAS)</b> .....   | <b>80</b>  |
| <b>IV.2.2. Caracterización de las mezclas de Bio-HDPE/MAS</b> .....  | <b>82</b>  |
| <b>IV.3. Caracterización térmica</b> .....   | <b>86</b>  |
| <b>IV.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</b> .....   | <b>86</b>  |
| <b>IV.3.2. Termogravimetría (TGA)</b> .....  | <b>91</b>  |
| <b>IV.4. Caracterización térmica-dinámica-mecánica (DMTA)</b> .....  | <b>95</b>  |
| <b>IV.5. Caracterización colorimétrica</b> .....   | <b>98</b>  |
| <b>IV.6. Caracterización de comportamiento frente al agua</b> .....  | <b>101</b> |

|  |     |
|--|-----|
| IV.6.1. Caracterización por goniometría.....   | 101 |
| IV.6.2. Caracterización por ensayo de absorción de agua .....  | 105 |
| IV.7. Caracterización química por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) ..... | 109 |
| V. CONCLUSIONES.....   | 113 |
| V.1. Conclusiones .....  | 115 |
| REFERENCIAS .....  | 117 |



# ABREVIATURAS

|          |   |
|----------|---|
| MAS      | Micronizado de cáscara de argán                 |
| Bio-HDPE | Biopolietileno de alta densidad                 |
| PE-g-MA  | Polietilen-graft-maleico anhídrido              |
| HNTs     | Nanotubos de halloysita                         |
| HDPE     | Polietileno de alta densidad                    |
| PS       | Poliéster                                       |
| PLA      | Ácido poli(láctico)                             |
| Bio-PE   | Biopolietileno                                  |
| PBS      | Polibutilensuccinato                            |
| PCL      | Policaprolactona                                |
| PHAs     | Polihidroxialcanoatos                           |
| PHB      | Polihidroxibutirato                             |
| SEBS     | Poliestireno-b-(etilen-ran-butileno)-b-estireno |
| PP       | Polipropileno                                   |
| OLA      | Oligómero de ácido láctico                      |
| OLAmal   | Oligómero de ácido láctico maleado              |
| MAPP     | Polipropileno maleado                           |
| EVOs     | Aceites vegetales epoxidados                    |
| ESBO     | Aceite epoxidado de haba de soja                |
| ELO      | Aceite epoxidado de linaza                      |
| EPO      | Aceite epoxidado de palma                       |
| MCSO     | Aceite de semilla de algodón maleinizado        |
| MHO      | Aceite de semilla de cáñamo maleinizado         |
| MMTs     | Nanopartículas de montmorillonita               |
| CNTs     | Nanotubos de carbono                            |

|              |   |
|--------------|---|
| CNFs         | Nanofibras de carbono                                   |
| Al           | Aluminio  |
| Si           | Silicio   |
| H            | Hidrógeno   |
| O            | Oxígeno   |
| LLDPE        | Polietileno de baja densidad                            |
| PA6          | Poliamida 6   |
| L            | Longitud  |
| D            | Diámetro  |
| FESEM        | Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo |
| DSC          | Calorimetría diferencial de barrido                     |
| DMTA         | Análisis térmico-mecánico-dinámico                      |
| TGA          | Análisis termogravimétrico                              |
| FTIR         | Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier   |
| $\epsilon_b$ | Alargamiento a la rotura                                |
| $R_m$        | Tensión máxima  |
| E            | Módulo elástico   |
| $L_f$        | Longitud final  |
| $L_0$        | Longitud inicial  |
| $F_{max}$    | Fuerza máxima   |
| $S_0$        | Sección inicial   |
| $\sigma$     | Tensión   |
| $\epsilon$   | Deformación unitaria                                    |
| mm           | Milímetros  |
| kV           | Kilovoltios   |
| $T_g$        | Temperatura de transición vítrea                        |
| $T_{cc}$     | Temperatura de cristalización en frío                   |

|                    |   |
|--------------------|---|
| $T_m$              | Temperatura de fusión   |
| $T_d$              | Temperatura de degradación  |
| $X_c$              | Cristalinidad   |
| $\Delta H_m$       | Entalpía de fusión  |
| $\Delta H_{cc}$    | Entalpía de cristalización  |
| $\Delta H_{100\%}$ | Entalpía teórica de fusión del polímero con 100% de cristalinidad |
| $\omega$           | Fracción másica   |
| mg                 | Miligramos  |
| °C                 | Grados centígrados  |
| min                | Minutos   |
| $\mu\text{l}$      | Microlitros   |
| $G'$               | Módulo de almacenamiento  |
| $G''$              | Módulo de pérdidas  |
| $\delta$           | Ángulo de desfase   |
| $\tan \delta$      | Coeficiente de amortiguamiento                                    |
| ATR                | Reflectancia total atenuada                                       |
| cm                 | Centímetros   |
| MPa                | Megapascuales   |
| NR                 | No rotura   |
| phr                | Parts per hundred resin   |
| kJ                 | Kilojulios  |
| m                  | Metros  |
| mW                 | Milivatios  |
| $T_{5\%}$          | Temperatura a la cual el material pierde un 5% de su masa         |
| DTG                | Primera derivada del TGA  |
| ASF                | Partículas de cáscara de almendra                                 |





# LISTADO DE FIGURAS

|  |    |
|--|----|
| Figura 1: Producción de plásticos mundial desde 1950 hasta 2019 (Fuente: statista).....                            | 26 |
| Figura 2: Funciones de probabilidad del uso de polímeros con respecto a diferentes sectores.....                   | 26 |
| Figura 3: Producción de polímeros según su origen (Fuente: Nova-Institute) .....                                   | 27 |
| Figura 4: Celulosa.....  | 28 |
| Figura 5: Polihidroxicanoato .....   | 29 |
| Figura 6: Ácido poliláctico (PLA).....   | 29 |
| Figura 7: Biopolietileno.....  | 29 |
| Figura 8: Ciclo de vida del Bio-HDPE.....  | 31 |
| Figura 9: Argania spinosa .....  | 32 |
| Figura 10: Fruto del argán.....  | 32 |
| Figura 11: Cáscara del fruto del argán .....   | 33 |
| Figura 12: Componentes de la cáscara de argán.....   | 34 |
| Figura 13: Grupo anhídrido maleico .....   | 35 |
| Figura 14: Grupo epoxi.....  | 36 |
| Figura 15: PE-g-MA.....  | 37 |
| Figura 16: Maleinización del aceite de linaza.....   | 39 |
| Figura 17: Multifuncionalidad del MLO, reacción con PLA y partículas lignocelulósicas de cáscara de almendra ..... | 40 |
| Figura 18: Mineral natural de halloysita .....   | 42 |
| Figura 19: Estructura química nanotubos de halloysita .....  | 42 |
| Figura 20: Estructura multicapa de los nanotubos de halloysita.....  | 43 |
| Figura 21: Granza Bio-HDPE.....  | 51 |
| Figura 22: Harina de cáscara de argán .....  | 52 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 23: Estufa de secado.....  | 54 |
| Figura 24: Extrusora de doble husillo.....  | 55 |
| Figura 25: Trituradora.....   | 56 |
| Figura 26: Inyectora Meteor 270/75.....   | 56 |
| Figura 27: Probetas tracción (150x10x4 mm <sup>3</sup> ); a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO. .... | 57 |
| Figura 28: Probetas impacto (80x10x4 mm <sup>3</sup> ); a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO. ....   | 57 |
| Figura 29: Equipo de tracción.....  | 58 |
| Figura 30: Equipo para el ensayo Charpy.....  | 59 |
| Figura 31: Durómetro .....  | 60 |
| Figura 32: Microscopio FESEM.....   | 61 |
| Figura 33: DSC .....  | 62 |
| Figura 34: Crisol de aluminio (DSC).....  | 63 |
| Figura 35: Equipo TGA.....  | 64 |
| Figura 36: Equipo DMTA.....   | 65 |
| Figura 37: Espacio cromático .....  | 66 |
| Figura 38: Colorímetro.....   | 66 |
| Figura 39: Ángulo de contacto.....  | 67 |
| Figura 40: Goniómetro.....  | 68 |
| Figura 41: Interferómetro de Michelson.....   | 70 |
| Figura 42: Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier .....   | 71 |
| Figura 43: Curvas características de tracción de las diferentes muestras de Bio-HDPE  | 75 |
| Figura 44: Gráfico de barras de los principales parámetros del ensayo de tracción.....  | 77 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 45: Dureza Shore D .....   | 78  |
| Figura 46: Gráfico de barras del ensayo de impacto Charpy.....  | 79  |
| Figura 47: a) Imagen FESEM de las partículas de cáscara de argán con un aumento de 100x y un marcador de 100 $\mu\text{m}$ ; b) Histograma de la longitud de las partículas; c) Histograma del diámetro de las partículas.....          | 81  |
| Figura 48: Imagen a 1000x aumentos de la morfología de una partícula de cáscara de argán.....   | 82  |
| Figura 49: Imágenes FESEM a 100x aumentos de la superficie de rotura de probetas de impacto 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.....  | 83  |
| Figura 50: Imágenes FESEM a 1000x aumentos de la superficie de rotura de probetas de impacto 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..... | 85  |
| Figura 51: Imágenes FESEM a 5000x de la superficie de fractura de probetas de impacto compatibilizadas con HNTs: a) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs (7,5 phr HNTs); b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO (3,75 phr HNTs) .....                    | 86  |
| Figura 52: Primer ciclo de calentamiento en DSC.....  | 88  |
| Figura 53: Ciclo de enfriamiento en DSC.....  | 89  |
| Figura 54: Segundo ciclo de calentamiento en DSC .....  | 91  |
| Figura 55: Gráfico TGA variación de masa con la temperatura .....   | 92  |
| Figura 56: Primera derivada (DTG) de la curva TGA.....  | 93  |
| Figura 57: Análisis DMTA del módulo de almacenamiento.....  | 95  |
| Figura 58: Análisis DMTA de la tangente de $\delta$ . .....   | 97  |
| Figura 59: Apariencia visual de las muestras: 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.....  | 99  |
| Figura 60: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.....  | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 61: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.....          | 102 |
| Figura 62: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos .....    | 103 |
| Figura 63: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos .....     | 104 |
| Figura 64: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos..... | 105 |
| Figura 65: Absorción de agua de las muestras tras 14 semanas de inmersión en agua destilada.....                                | 106 |
| Figura 66: Absorción de agua durante las primeras horas de ensayo .....   | 108 |
| Figura 67: Espectros FTIR individuales .....  | 109 |
| Figura 68: Espectros FTIR de las mezclas .....  | 111 |

# LISTADO DE TABLAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabla 1: Propiedades Bio-HDPE.....  | 52  |
| Tabla 2: Propiedades PE-g-MA .....  | 53  |
| Tabla 3: Propiedades de los HNTs.....   | 53  |
| Tabla 4: Propiedades MLO.....   | 54  |
| Tabla 5: Composiciones de las mezclas de Bio-HDPE/MAS.....  | 55  |
| Tabla 6: Parámetros mecánicos del ensayo de tracción .....  | 77  |
| Tabla 7: Dureza Shore D.....  | 79  |
| Tabla 8: Datos de resiliencia.....  | 80  |
| Tabla 9: Datos térmicos obtenidos del primer ciclo de calentamiento en DSC .....  | 88  |
| Tabla 10: Parámetros enfriamiento DSC .....   | 89  |
| Tabla 11: Parámetros térmicos segundo ciclo de calentamiento en DSC .....   | 91  |
| Tabla 12: Principales parámetros obtenidos del ensayo de termogravimetría.....  | 93  |
| Tabla 13: Parámetros extraídos del ensayo DMTA .....  | 98  |
| Tabla 14: Parámetros de luminancia y coordenadas de color de las muestras.....  | 99  |
| Tabla 15: Ángulo de contacto de diferentes mezclas de Bio-HDPE/MAS con diferentes compatibilizantes a diferentes tiempos desde la aplicación de la gota de agua: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos..... | 101 |



I. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN





## I.1. Antecedentes

En las últimas décadas, está surgiendo una preocupación generalizada referente a los problemas medioambientales que acarrea el amplio uso de plásticos derivados de compuestos petroquímicos, junto a una necesidad de reducir la huella de carbono asociada a los procesos de obtención de estos polímeros.

Esta tendencia está encaminando a la industria hacia la búsqueda de materiales poliméricos de origen renovable, tratando de alejarse lo máximo posible del petróleo. Además, esto ha propiciado el uso de polímeros biodegradables, algunos de los cuales son capaces de descomponerse en condiciones de compostaje, al mismo tiempo que presentan propiedades muy similares a sus equivalentes petroquímicos [1].

La Figura 1 muestra la evolución de la producción total de materiales plásticos en el planeta desde el año 1959 hasta el 2019. Se observa una clara tendencia al alza con respecto a dicha producción con el paso de los años, la cual no se espera que deje de aumentar [2]. Llegando a una producción de casi 370 millones de toneladas en 2019. Esta tendencia al alza está muy relacionada con el auge en el sector del envase y el embalaje, donde el uso de polímeros se ha extendido en gran medida. Esto se ve reflejado en la Figura 2 [2], la cual muestra el tiempo de vida de los materiales poliméricos en función del sector para el que se destinen, además de indicar la porción del mercado destinado a diferentes sectores. Se observa como el sector del envase es el que mayor producción presenta, además de ser el que menor tiempo de vida presenta, siendo desechado muy rápidamente. A diferencia del sector del envase, donde el tiempo de vida es de apenas un año, el plástico en el sector de la construcción tiene un tiempo de vida mucho mayor, llegando a cubrir varias décadas antes de ser desechado.

# I. Introducción

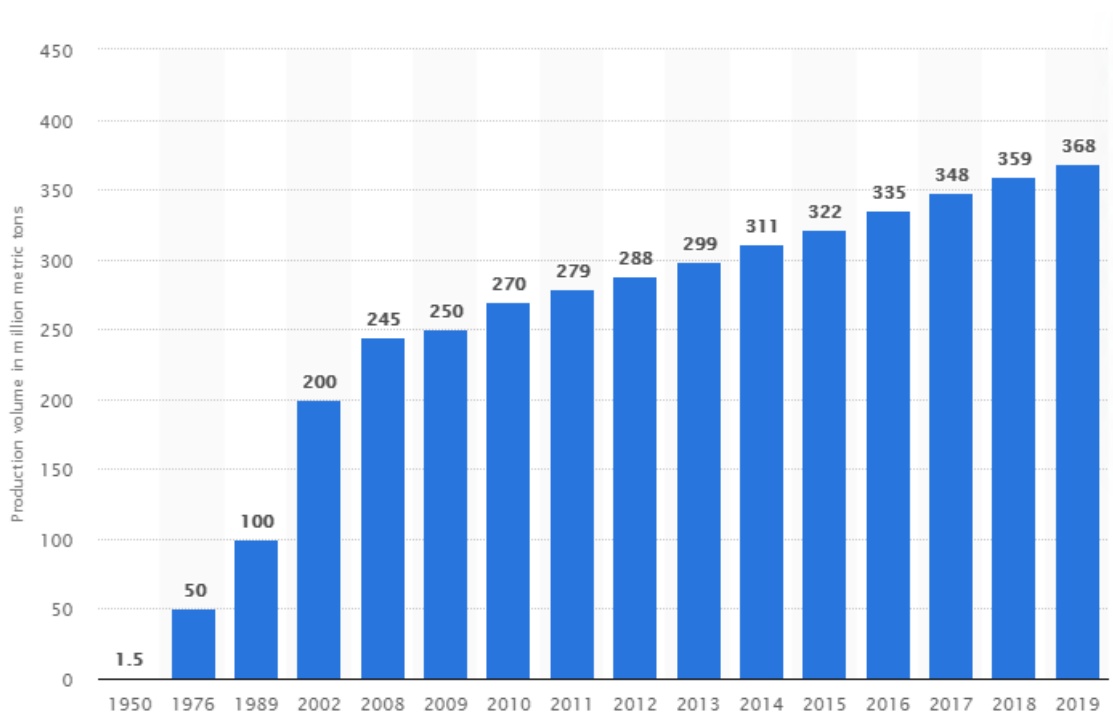


Figura 1: Producción de plásticos mundial desde 1950 hasta 2019 (Fuente: statista)

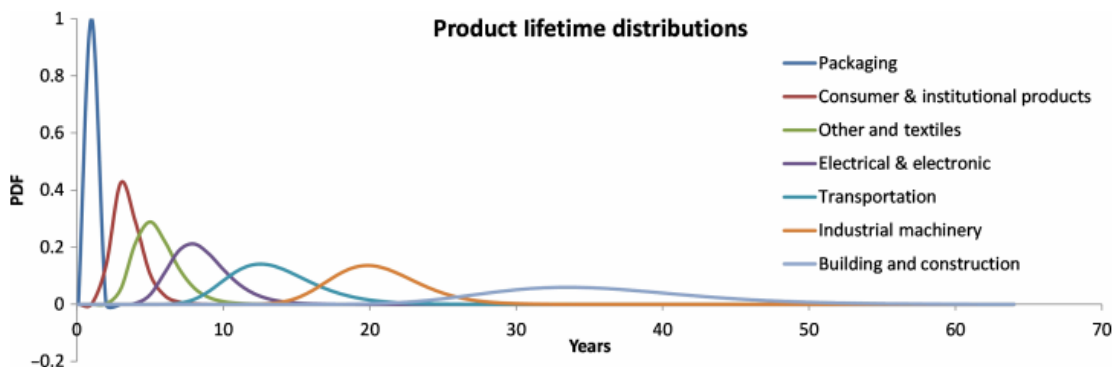


Figura 2: Funciones de probabilidad del uso de polímeros con respecto a diferentes sectores.

Teniendo en cuenta en primer lugar, que el sector del envase es el de mayor producción y el de menor tiempo de vida, esto supone una generación de residuos muy abundante. Además, si se evalúa el hecho de que, de toda la producción de polímeros, la gran mayoría corresponde a polímeros derivados del petróleo, esto implica un gran aumento en la huella de carbono correspondiente a este sector y una generación de residuos que en algunos casos no pueden reciclarse [3]. La Figura 3 muestra la producción global de plásticos desde 1950 hasta 2018, diferenciando entre los polímeros de origen biológico, y los de origen petroquímico. La cantidad de plásticos derivados del petróleo ocupa la mayor parte del mercado global, siendo un 10000% mayor al de los

bio-polímeros. Esto desemboca en el problema antes mencionado y es el origen del cambio de mentalidad de la sociedad de hoy en día, que está empezando a concienciarse sobre la acumulación de residuos proveniente de esta industria, los problemas medioambientales que ocasiona y la búsqueda de materiales alternativos con propiedades similares o idénticas a los petroquímicos, pero más respetuosos con el medioambiente.

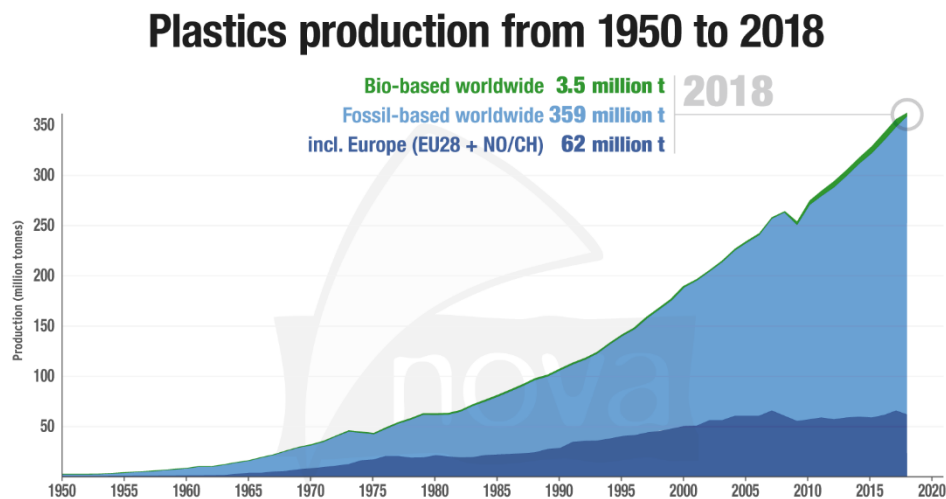


Figura 3: Producción de polímeros según su origen (Fuente: Nova-Institute)

Sin embargo, uno de los problemas de los plásticos de origen natural es que estos tienen un coste mayor que aquellos de origen petroquímico. Esto genera de manera directa un rechazo en la industria. Es por eso que la incorporación de cargas y la creación de nuevos materiales más económicos está cogiendo cada vez más relevancia.

Dentro de estos materiales, cada vez están cobrando mayor popularidad los plásticos que imitan la madera o “Wood plastic composites”- WPC. Esta tecnología supone incluir en matrices poliméricas cargas orgánicas de origen natural que disminuyan el coste de estos materiales, al mismo tiempo que aumentan su valor medioambiental (disminuyen la huella de carbono) y varían sus propiedades mecánicas, físicas y químicas [4]. Inicialmente, solo se utilizaba harina de madera o serrín como biocarga [5-8], pero con el tiempo se han empezado a emplear cargas de residuos de origen agroforestal o procedentes de la industria de la alimentación, como la piel de naranja [9], la cáscara de almendra [10], la piel de granada [11] o la cáscara del fruto del argán [12]. De forma que estas cargas se introducen en la estructura de polímeros como el ácido poli(láctico) (PLA), el polietileno de alta densidad (HDPE) o el poliéster (PS) [13-15]. Así se obtienen materiales con un coste menor que el del polímero puro, con propiedades añadidas, y de carácter ecoeficiente, que además consiguen una apariencia muy similar a la de la madera.

# I. Introducción

---

Sin embargo, uno de los principales problemas que limita el uso de biocargas como agentes reforzantes es su naturaleza hidrofílica, la cual provoca una adhesión interfacial pobre sobre una matriz hidrofóbica (no polar), como es el caso de la mayoría de polímeros, derivando en un empeoramiento de las propiedades mecánicas del material y en una mala compatibilización entre carga y matriz [16,17]. La mejora de esta compatibilización es uno de los desafíos a superar, y uno de los objetivos establecidos en este proyecto. Concretamente, en el caso del desarrollo de un plástico que imite la madera con matriz de biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE) y partículas de argán como agente reforzante.

## I.2. Matrices poliméricas de origen renovable (Biopolímeros)

El término biopolímero hace referencia a un material plástico cuya composición implica la presencia de materiales renovables. Estos ayudan a reducir la huella de carbono ya que están compuestos principalmente de carbono. Como todos los polímeros, estos suponen macromoléculas formadas por una concatenación de monómeros, es decir, una repetición de estructuras idénticas o muy similares. Estos materiales no tienen un efecto dañino sobre el medioambiente y pueden diferenciarse tanto por su origen como según el final de su ciclo de vida.

### I.2.1. Biopolímeros según su origen

Según su origen, los biopolímeros se diferencian en polímeros naturales y artificiales.

#### Biopolímeros naturales

En primer lugar, de acuerdo a su origen, los biopolímeros pueden encontrarse en estado natural, ya que una gran parte de ellos son sintetizados por los seres vivos. Un claro ejemplo es la celulosa [18], cuya estructura se muestra en la Figura 4. Esta molécula conforma la estructura de la mayor parte de la biomasa terrestre, estando presente en prácticamente todos los seres vivos y materia orgánica. Otro ejemplo de biopolímero natural son los polihidroxicanoatos (Figura 5), los cuales se generan a partir de la fermentación bacteriana de azúcares (glucosa, sacarosa, etc.) [19].

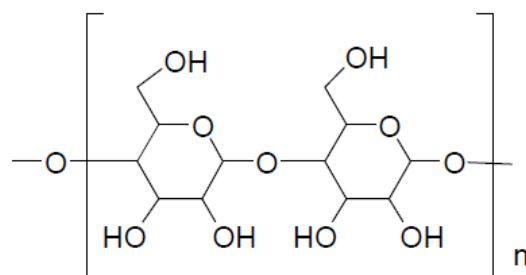


Figura 4: Celulosa

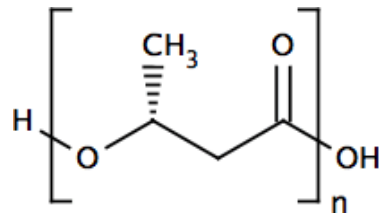


Figura 5: Polihidroxicanoato

## Biopolímeros artificiales

El segundo grupo referente al origen de los biopolímeros es el de los polímeros artificiales. Dentro de este grupo se engloban todos aquellos polímeros producidos o generados artificialmente pero que han sido obtenidos a partir de sustancias naturales. Uno de los ejemplos más claros dentro de esta clasificación es el ácido poliláctico (PLA), el cual se obtiene mediante policondensación del ácido láctico, este último obtenido a partir de biomasa mediante fermentación [20]. La estructura de este polímero viene definida en la Figura 6.

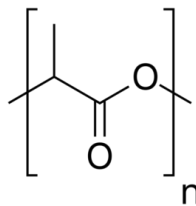


Figura 6: Ácido poliláctico (PLA)

El otro biopolímero más popular dentro de este grupo es el biopolietileno (Bio-PE), el cual se obtiene a partir de etanol proveniente de fuentes naturales, como la caña de azúcar [21]. Su estructura viene representada en la Figura 7.

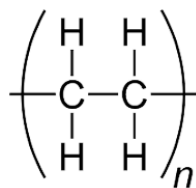


Figura 7: Biopolietileno

## Polímeros petroquímicos biodegradables

Existen una serie de polímeros que tienen su origen en el petróleo, pero, al mismo tiempo, son biodegradables, pudiendo desintegrarse en condiciones de compostaje. Dentro de esta clasificación se encuentran los poliésteres alifáticos como el polibutilen succinato (PBS) o la policaprolactona (PCL).

## I.2.2. Biopolímeros según el final de su ciclo de vida

Según el final de su ciclo de vida, se distingue entre biopolímeros degradables y no degradables.

### Biopolímeros biodegradables

Se trata de polímeros que son capaces de degradarse en condiciones de compostaje, es decir, se desintegran a partir de la acción de agentes biológicos, como pueden ser hidrólisis en condiciones de humedad, degradabilidad por acción de microorganismos, plantas o animales. La mayoría de biopolímeros se encuentra dentro de este grupo, como el ácido poliláctico (PLA), los polihidroxicarboxilatos (PHAs), el polihidroxibutirato (PHB), quitosano, quitina, celulosa, etc.

### Biopolímeros no biodegradables

A diferencia del anterior grupo, este tipo de polímeros, pese a ser obtenidos a partir de fuentes naturales, no pueden desintegrarse en condiciones de compost. Dentro de este grupo se encuentran el biopolietileno (Bio-PE) y las poliamidas.

## I.2.3. Bio-polietileno de alta densidad (Bio-HDPE)

La matriz polimérica que se ha utilizado en este estudio es el Bio-polietileno de alta densidad (Bio-HDPE). Al igual que su contraparte petroquímica, se trata de un polímero dentro de la clasificación de las poliolefinas, es decir, se trata de un polímero obtenido por la polimerización de alquenos. Este se encuentra dentro de los polímeros artificiales de origen renovable, aunque no es biodegradable. Su estructura química, ya mostrada en la Figura 7, está únicamente formada por cadenas de carbono con átomos de hidrógeno como único sustituyente, siendo la estructura polimérica más sencilla. Esta estructura implica una polaridad de la molécula casi nula, ya que la diferencia de electronegatividad entre el átomo de carbono y el de hidrógeno es muy baja.

Dentro de las matrices poliméricas de origen renovable, esta es una de las más interesantes, ya que combina su origen natural con la fácil procesabilidad de las poliolefinas. El Bio-HDPE utilizado en este estudio es producido mediante polimerización convencional de etileno, el cual ha sido obtenido por deshidratación catalítica a partir de bioetanol [21]. El bioetanol a su vez es obtenido a partir de fuentes naturales, en este caso la caña de azúcar, mediante un proceso de fermentación [22].

El Bio-HDPE obtenido posee las mismas propiedades físicas que su versión proveniente del petróleo, particularmente una buena resistencia mecánica y excelente ductilidad [23]. Este material tiene especial aplicación en el sector del embalaje [24]. Además, el proceso de producción de este polímero es completamente ecoeficiente, favoreciendo una reducción de la huella de carbono en la industria que lo emplee y desembocando en una menor emisión de gases de efecto invernadero (Figura 8). De hecho, la emisión de gases de efecto invernadero asociada a la producción de biopolietileno es de aproximadamente  $-0,75 \text{ kgCO}_2/\text{kg}_{\text{polietileno}}$ , un 140% menor que la asociada a la producción de polietileno petroquímico.



Figura 8: Ciclo de vida del Bio-HDPE

Cabe destacar que este polímero es uno de los más usados a nivel industrial. Entre algunas de sus aplicaciones destacan:

- Bolsas de plástico de todo tipo.
- Contenedores herméticos de uso doméstico.
- Tuberías para riego.
- Films y láminas para envasar todo tipo de alimentos, fármacos y productos agrarios.
- Films para uso en cocina.
- Envases para detergentes y productos de limpieza.
- Recubrimientos.
- Cubos y recipientes de líquidos.
- Algunas piezas mecánicas.
- Juguetes.
- Biberones.

Teniendo en cuenta todas estas aplicaciones, puede afirmarse que esta matriz polimérica está presente en la vida cotidiana de prácticamente cualquier ser humano, en sectores como el de la alimentación, farmacéutico, juguetería, muebles, químico, etc. Por tanto, teniendo en cuenta que su producción es tan grande, es interesante intentar que la mayor parte de este material contribuya a un desarrollo más sostenible de la sociedad.

## I.3. Argán

Como ha sido comentado previamente, este estudio se centra en la incorporación de micronizado de cáscara del fruto del argán (MAS) como carga orgánica reforzante en una matriz de biopolietileno de alta densidad, con el objetivo de desarrollar un "Wood plastic composite" (WPC) con propiedades mejoradas respecto a la matriz original.

# I. Introducción

---

El argán (*Argania spinosa*) (Figura 9) es una planta tropical que pertenece a la familia *Sapotaceae* y que es endémica del sudoeste y nordeste de Marruecos y del oeste y noroeste de Argelia. Este árbol es el único representante de su familia al norte del Sáhara y dispone de una superficie de cultivo de aproximadamente 800000 hectáreas, jugando un papel muy importante en el aspecto social y económico de estas zonas próximas al desierto del Sáhara [25].



Figura 9: *Argania spinosa*

El fruto de esta planta supone el mayor aspecto comercializable de la misma, teniendo aplicación tanto a nivel de alimentación como de cosmética. A partir del fruto (Figura 10) se extrae aceite de argán, el cual tiene gran importancia en el sector cosmético debido a su alto contenido en vitamina E [26]. Mientras que los residuos del fruto y las semillas son utilizados generalmente para alimentar al ganado o bien para calefacción a modo de biomasa [25,26]. En este proyecto se pretende aprovechar estos residuos, concretamente la cáscara del fruto del argán (Figura 11) para intentar obtener un material con propiedades mejoradas y más eficiente desde un punto de vista medioambiental. Utilizando la cáscara en forma de harina, triturándola previamente.



Figura 10: Fruto del argán





Figura 11: Cáscara del fruto del argán

En este caso las partículas de cáscara argán obtenidas actuarán como agente reforzante, mejorando la estabilidad mecánica y térmica del Bio-HDPE. Essabir et. al. [27] reportaron un aumento de las propiedades mecánicas y de la estabilidad térmica del polipropileno (PP), al incluir partículas de argán en su matriz.

La cáscara del fruto del argán es un componente lignocelulósico, y como tal, los principales elementos que conforman su estructura son moléculas orgánicas, principalmente celulosa, hemicelulosa, lignina y pectina [28]. La Figura 12 muestra la estructura química de estos cuatro componentes y, como puede observarse, todos ellos presentan abundantes grupos funcionales basados en oxígeno, especialmente grupos hidroxilo -OH. Esta estructura es la que provoca una elevada hidrofiliidad en las cargas orgánicas, ya que estos grupos funcionales son muy polares, otorgando gran polaridad al material donde se inserten, y, por tanto, dándole mayor afinidad por el agua, un disolvente polar. Esto también disminuye la afinidad con matrices poliméricas apolares, como el Bio-HDPE, el cual es completamente apolar al estar formado únicamente por átomos de carbono e hidrógeno, provocando que al mezclarse, el material resultante tenga una menor homogeneidad estructural interna, lo cual afecta a sus propiedades mecánicas y térmicas. Este es el problema a resolver en este proyecto, para el cual se presentarán las soluciones en apartados posteriores.

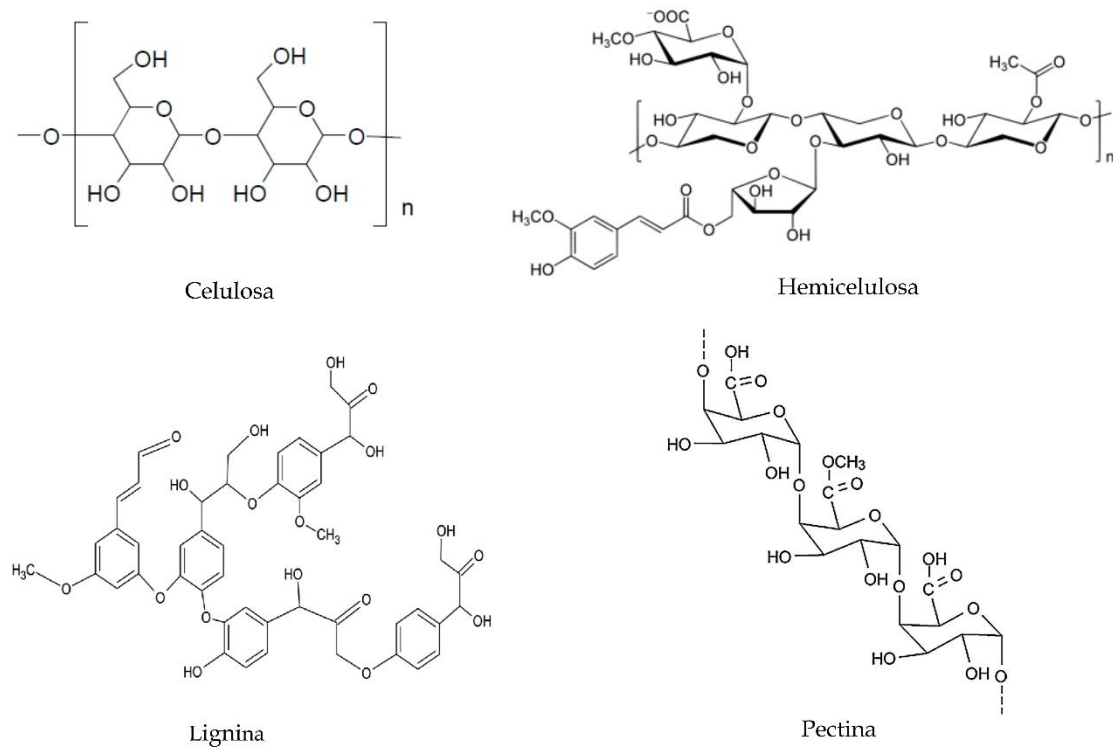


Figura 12: Componentes de la cáscara de argán

## I.4. Compatibilización

Como ha sido previamente expuesto, el principal problema del uso de biocargas en matrices poliméricas es su hidrofiliadad, la cual disminuye la afinidad de estas cargas con matrices apolares como en este caso con el Bio-HDPE. De forma que, al intentar crear un material con ambos componentes, la adhesión y cohesión de las partículas a la matriz polimérica es muy pobre.

Para solucionar este problema, se han realizado varios estudios para intentar mejorar la compatibilización entre estas cargas orgánicas y las matrices poliméricas. Surgiendo dos metodologías principales:

### I.4.1. Modificación de las partículas orgánicas

Por un lado, algunos de los métodos empleados para mejorar esta compatibilidad incluyen la modificación de la superficie de las partículas de las cargas del residuo, como el mercerizado, la benzoilación, acetilación, silanación, o copolimerización por injerto [29-31]. Estos procesos mencionados normalmente suponen incluir ciertos sustituyentes en la estructura química de las partículas orgánicas reforzantes. La benzoilación consiste en introducir un grupo bencénico en la molécula orgánica de las cargas; la acetilación trata de incluir un grupo acetilo en las cargas orgánicas; la silanación consiste en introducir grupos silano en la estructura de la molécula de la carga orgánica; y la copolimerización por injerto supone introducir otro polímero en la estructura. La inclusión de estas moléculas en las cargas orgánicas es la que les da una mayor afinidad

por el polímero en el que van a insertarse. Por ejemplo, si se introduce un grupo acetilo en cargas orgánicas, estas se volverán más afines hacia polímeros como el PLA, que tienen grupos funcionales basados en oxígeno en su estructura.

## I.4.2. Agentes de acoplamiento o compatibilizantes

Por otro lado, ha surgido una vertiente basada en el empleo de agentes de acoplamiento o compatibilizantes para mejorar la adhesión y la afinidad entre ambos componentes, además de aumentar la dispersión de las partículas reforzantes en la matriz, al mismo tiempo que otorgan propiedades adicionales a la mezcla [27,28,32]. Estos son compuestos químicos orgánicos que actúan como puente entre la matriz y la carga reforzante.

Dentro de esta vertiente, hay una gran cantidad de compuestos y métodos para incluir estos agentes de acoplamiento en estructuras poliméricas, pero hay dos tipos de compuestos que destacan por encima del resto:

### Incorporación del grupo anhídrido maleico

Varias investigaciones se han centrado en la incorporación del grupo anhídrido maleico en la estructura de diversos polímeros o copolímeros, para después utilizarlos como agentes compatibilizantes [33]. La Figura 13 muestra la estructura química de este compuesto, el cual presenta dos grupos carbonilo -CO por molécula. Este grupo se inserta en polímeros por un mecanismo de radicales en el que un peróxido actúa como iniciador y forma macroradicales del polímero, a los cuales el anhídrido maleico va uniéndose y distribuyéndose por la cadena [34]. De esta forma, otorga propiedades compatibilizantes porque debido a los grupos funcionales de los que dispone, es capaz de interactuar muy bien con partículas orgánicas, ya que los grupos carbonilo pueden reaccionar con grupos hidroxilo presentes en los compuestos lignocelulósicos, formando enlaces de carácter éster. Esto resulta de especial utilidad en polímeros que son intrínsecamente apolares, como el polietileno.

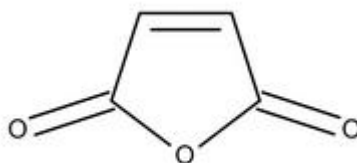


Figura 13: Grupo anhídrido maleico

Algunos de los polímeros que han sido modificados con este grupo funcional son: el polietileno (PE), el cual es completamente apolar; el copolímero poliestireno-b-(etileno-ran-butileno)-b-estireno (SEBS), el cual es un elastómero termoplástico que suele ser utilizado para mejorar las propiedades de impacto [35]; el polipropileno (PP); o incluso oligómeros como el oligómero del ácido láctico (OLA) [36]. La introducción de este grupo en los diferentes polímeros da lugar a nuevos compuestos como el polietileno-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA), el OLA maleado (OLAmal) o el polipropileno

# I. Introducción

---

maleado (MAPP). En el presente estudio se ha empleado el PE-g-MA como agente compatibilizante dentro de esta categoría.

## Utilización de aceites vegetales

Otro tipo de compuestos que han atraído un gran interés en los últimos años dentro de la industria del polímero son los aceites vegetales, los cuales se han utilizado ampliamente en la síntesis de polímeros.

Los aceites vegetales son compuestos triglicéridos extraídos de fuentes naturales, en este caso plantas o frutos de plantas. Estos normalmente tienen uso culinario, pero también se les ha encontrado uso como aditivos para la fabricación de polímeros. La utilización de los aceites vegetales como plastificantes es un proceso con un gran rendimiento económico, sin embargo, los aceites vegetales en estado puro no son adecuados para la mayoría de polímeros, ya que existe una falta de compatibilidad entre ellos. Esto lleva a que su solubilidad en polímeros sea baja, y por ello es preferible que se utilicen después de ser modificados químicamente para aumentar su polaridad.

Una gran cantidad de aceites vegetales modificados han sido utilizados a modo de plastificantes, compatibilizantes, estabilizadores, agentes de entrecruzamiento, entre otros. Todos estos términos hacen alusión tanto a un aumento de afinidad como, generalmente, a una mejora en las propiedades dúctiles del material en el que se insertan a través de un efecto sinérgico con el polímero.

Cabe destacar el uso de aceites vegetales epoxidados (EVOs), como el aceite epoxidado de haba de soja (ESBO) [37,38], el aceite epoxidado de linaza (ELO) [39,40], o el aceite epoxidado de palma (EPO) [41]. Estos aceites se obtienen por epoxidación de los aceites base, confiriéndoles grupos epoxi o anillos oxirano (Figura 14). El proceso de epoxidación se lleva a cabo mediante el uso de un ácido peróxido, como el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada), aunque también puede realizarse por otros métodos, como la utilización de enzimas o catalizadores metálicos [42]. Todos ellos han sido probados en mezclas poliméricas y composites, obteniendo efectos positivos de plastificación/compatibilización gracias a la reactividad del grupo epoxi.

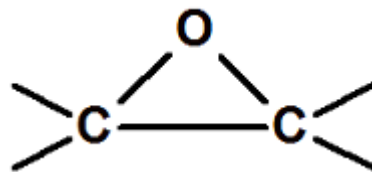


Figura 14: Grupo epoxi

Como alternativa a los aceites epoxidados, también se están investigando los aceites maleinizados, entre los que se encuentran el aceite de semilla de algodón maleinado (MCSO) [43], el aceite de semilla de cáñamo maleinado (MHO) [44] o el aceite de linaza maleinado (MLO) [45]. Estos se obtienen por un proceso de maleinización. Este proceso supone una manera fácil de modificar químicamente un aceite vegetal, y es similar al proceso de acoplamiento de anhídrido maleico explicado anteriormente. La maleinización consiste en insertar químicamente grupos anhídridos

maleicos en la estructura del triglicérido, mediante reacción o mediante condensación Diels-Alder (en caso de insaturaciones conjugadas en un ácido graso). Los aceites maleinizados presentan una reactividad mucho mayor que los aceites base, gracias a la polaridad del grupo anhídrido maleico. Además, estudios han reportado que ofrecen una gran estabilidad térmica, pudiendo someterse a temperaturas de hasta 300 °C [45].

En el presente trabajo, el aceite de linaza maleinado (MLO) ha sido utilizado en las formulaciones para actuar como compatibilizante, debido a las excelentes propiedades dúctiles que ofrece.

## I.4.2.1. Polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA)

El polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA) es un copolímero, obtenido a partir de la modificación del polietileno (PE) mediante copolimerización de radicales libres por injerto, introduciendo en su estructura el monómero polar anhídrido maleico. La estructura del compuesto que se obtiene se muestra en la Figura 15, donde se observa claramente el grupo anhídrido maleico insertado en la cadena de polietileno. Algunas de las propiedades que este polímero otorga al ser utilizado son la resistencia a la abrasión, lubricidad y además permite realizar enlaces químicos vía el grupo anhídrido [46]. Esta última propiedad es de especial interés, ya que la reactividad del compuesto se ve incrementada enormemente en comparación con la reactividad del polietileno puro, el cual no dispone de grupos funcionales intrínsecos que le faciliten reaccionar con otros elementos químicos.

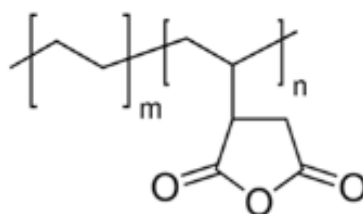


Figura 15: PE-g-MA

Este copolímero tiene una gran aplicación en el sector de los materiales y ha sido ampliamente utilizado. Normalmente, se diferencian tres campos de aplicación:

1. **Utilización del PE-g-MA para mejorar las propiedades base de un compuesto:** en estos casos se añade el PE-g-MA para que actúe como aditivo que mejore las propiedades, principalmente mecánicas, de la mezcla de polímeros y cargas.
2. **Compatibilizante en una mezcla de dos polímeros o mezcla de polímero y carga/refuerzo:** cuando se mezclan dos materiales para obtener uno nuevo, y las propiedades o resultados obtenidos no son los esperados, se utiliza el PE-g-MA como aditivo para intentar mejorar la interacción entre los dos componentes iniciales y así obtener mejores resultados.

3. **Como componente adicional en una mezcla de varios polímeros o varias cargas y polímeros:** en este caso el PE-g-MA se inserta en una mezcla de varios materiales, para intentar tanto mejorar las propiedades como para dar compatibilidad a los elementos que la forman. Pero en este caso no actúa como compatibilizante principal y por ello no se le da énfasis a este aspecto.

En el presente estudio se utilizará el PE-g-MA bajo el punto de vista de los dos últimos campos de aplicación, ya que se insertará en varias formulaciones, actuando como único y principal compatibilizante en algunas, y como compatibilizante secundario o para mejorar las propiedades de la mezcla en otras.

Teniendo en cuenta que el objetivo de este trabajo es mejorar la compatibilidad entre el Bio-HDPE y las partículas de cáscara de argán, el PE-g-MA ha sido elegido debido a que supone uno de los compatibilizantes más eficaces, pudiendo actuar como puente entre las partículas de naturaleza lignocelulósica y las cadenas poliméricas, gracias a su doble funcionalidad. En primer lugar, la fracción de polietileno en el PE-g-MA interacciona con cadenas poliméricas gracias a su afinidad química, mientras que los grupos anhídridos en la estructura del compatibilizante pueden reaccionar con grupos hidroxilo presentes en la estructura lignocelulósica de las cargas orgánicas por esterificación, dando lugar a un aumento en la interacción matriz-carga y un efecto positivo en la dispersión de las cargas y la rigidez de la mezcla [47-49]. A pesar de las ventajas que este compuesto da, las propiedades dúctiles de las mezclas en estos casos no suelen mejorar, debido a la fragilidad que las cargas orgánicas otorgan por la formación de agregados, que actúan como concentradores de tensiones.

### **I.4.2.2. Aceite de linaza maleinizado (MLO)**

El aceite de linaza maleinizado (MLO) es un aceite vegetal modificado a partir del aceite de linaza convencional. La linaza o lino es una planta cuya semilla es muy utilizada para extraer tanto harina como aceite, disponiendo de un gran contenido en aceite. El tallo de esta planta se utiliza para confeccionar tejidos y es de donde se originan los conocidos tejidos de lino.

El aceite vegetal extraído de las semillas de la linaza tiene una gran variedad de usos, sobre todo en alimentación, nutrición y cosmética. Sin embargo, en los últimos años se visto el gran potencial que tiene en su aplicación como aditivo para materiales [50].

Como ha sido comentado previamente, el aceite de linaza por sí solo no es adecuado para dar compatibilidad a mezclas de polímeros. Para ello debe realizarse un tratamiento, en este caso, una maleinización. Mediante este proceso, llevado a cabo bajo temperatura, se le inyectan grupos anhídridos maleicos a la estructura del aceite vegetal. La Figura 16 muestra el proceso de maleinización del aceite de linaza, y se observa claramente como los grupos anhídridos se introducen en su estructura química. Estos grupos son los que dotan al nuevo aceite de la capacidad de reaccionar con grupos hidroxilo para formar monoésteres y así aumentar la afinidad con otros polímeros y con partículas lignocelulósicas. De esta forma, el MLO es capaz de actuar como compatibilizante.

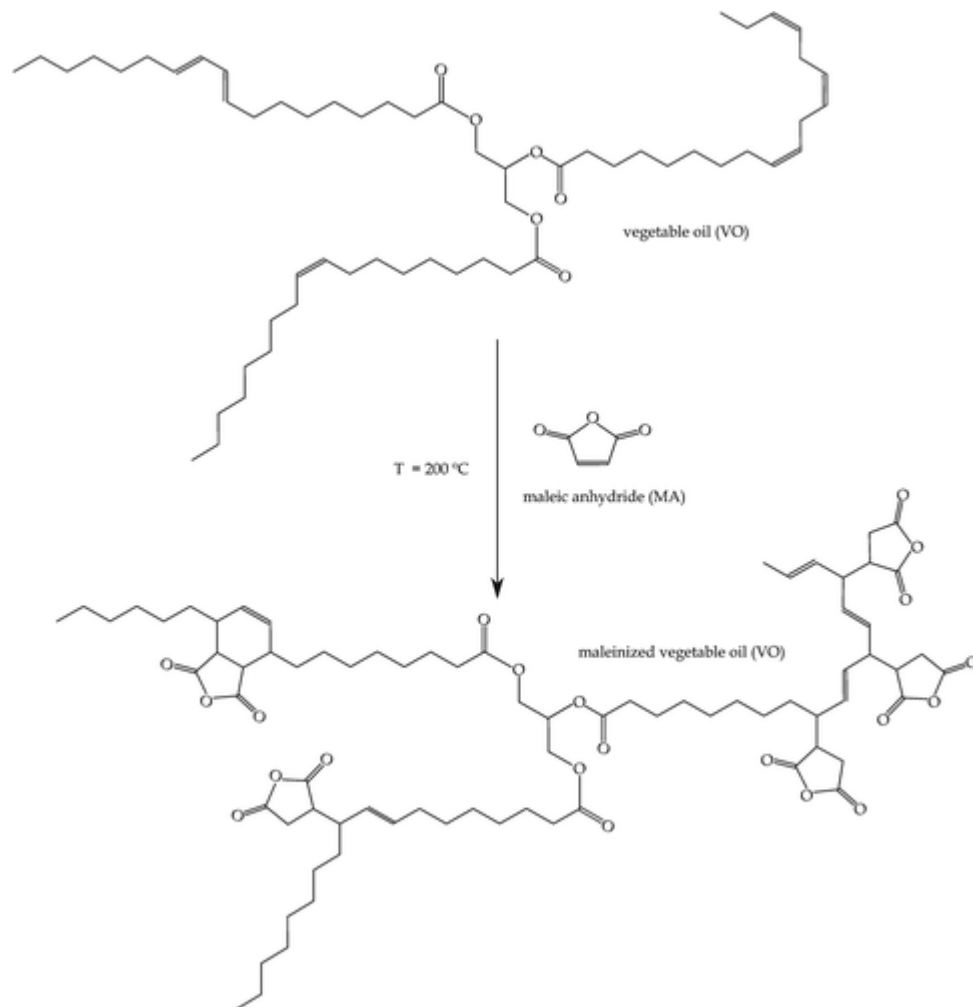


Figura 16: Maleinización del aceite de linaza

Este aceite ha sido muy utilizado en “Wood plastic composites”, como por ejemplo en una matriz de succinato de polibutileno (PBS) con harina de cáscara de almendra [51]. Además, también se han reportado las excepcionales propiedades que este aceite puede dar a composites en cuanto a resiliencia y propiedades dúctiles generales [14].

Este aceite ha sido elegido para este proyecto debido, además de los estudios que corroboran su eficacia, a su multifuncionalidad, ya que, al tratarse de una molécula de gran tamaño, dispone de varios grupos anhídridos, pudiendo reaccionar con varios componentes afines a este grupo a la vez, y actuando como base para toda una mezcla. La Figura 17 [14] ejemplifica muy bien esta multifuncionalidad, donde se muestra el mecanismo de reacción entre una molécula de MLO y moléculas de ácido poliláctico (PLA) y partículas de cáscara de almendra.

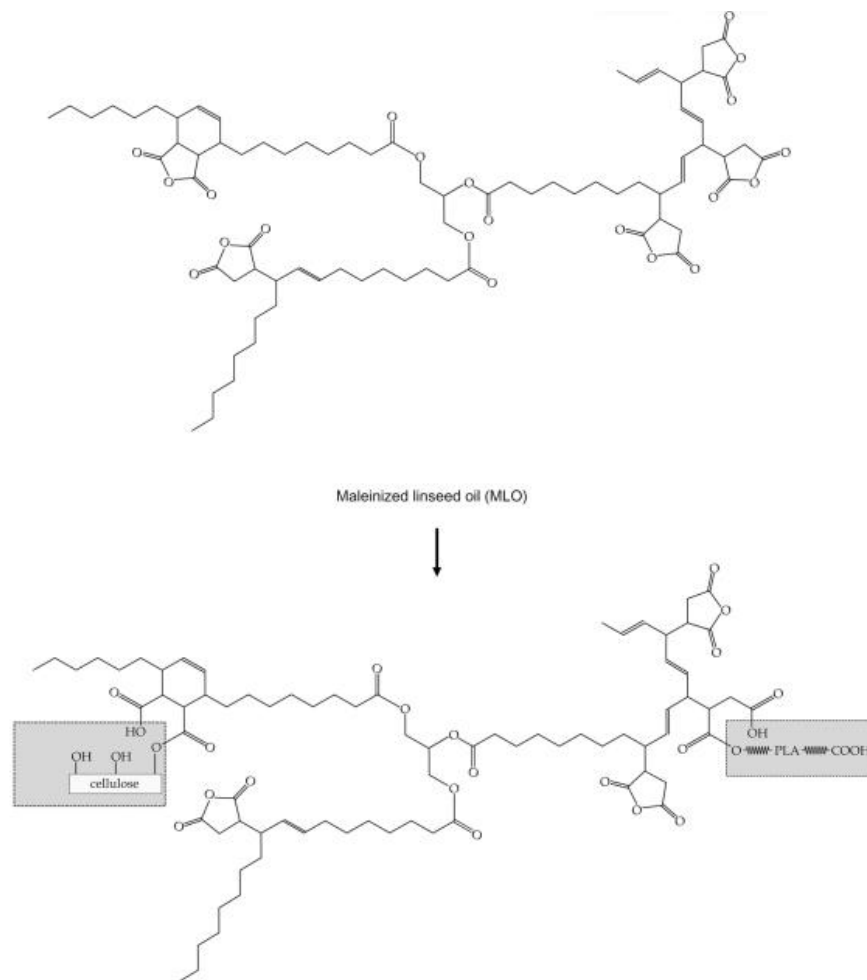


Figura 17: Multifuncionalidad del MLO, reacción con PLA y partículas lignocelulósicas de cáscara de almendra

## I.5. Cargas inorgánicas

Además de insertar cargas orgánicas en una matriz polimérica, también es posible insertar cargas reforzantes de naturaleza inorgánica como aditivos. Por ejemplo, partículas de sílice, alúmina o partículas de vidrio han sido probadas en polímeros como resinas epoxi para mejorar su resistencia a impacto [52,53]. En este aspecto, los avances en nanotecnología son los que han permitido desarrollar un gran número de estudios basados en la inclusión de nanopartículas o nanofibras en la estructura de polímeros para crear nanocomposites, otorgándoles propiedades superiores y únicas con respecto a los polímeros puros.



Algunas de las partículas estudiadas dentro del campo de la nanotecnología incluyen las nanopartículas de montmorillonita (MMTs), las cuales se han empleado para fabricar nanocomposites con propiedades mecánicas mejoradas [54]; y nanopartículas de sílice, también empleadas para mejorar las propiedades mecánicas pero con resultados no excesivamente eficientes.

Dentro de las cargas inorgánicas, los nanotubos de carbono (CNTs) o nanofibras de carbono (CNFs) han atraído una gran atención en la modificación de polímeros debido a sus excelentes propiedades mecánicas, su baja densidad, pequeño tamaño (nanoescala) y la elevada área interfacial de que disponen, pudiendo actuar sobre una gran superficie del polímero en el que se insertan. Se han llevado a cabo muchos estudios con este material, consiguiendo mejorar las propiedades de las matrices poliméricas en las que se insertan. Sin embargo, los resultados normalmente están por debajo del potencial teórico predicho para estas nanopartículas [55]. Relacionado con el presente trabajo, cabe destacar el trabajo de Ashori et. al. [56], que desarrollaron “*wood plastic composites*” de polietileno de alta densidad con residuo de caña de azúcar y con nanotubos de carbono, consiguiendo resultados favorables con propiedades mecánicas mejoradas. A pesar de las grandes ventajas y el excelente comportamiento de los CNTs, su mayor problema es el elevado coste que suponen, y las dificultades de preparación tanto de los nanotubos como de los nanocomposites en los que se insertan. Convirtiéndose, en este sentido, el desarrollo de tecnologías que permitan procesar y producir nanocomposites con CNTs de forma masiva uno de los mayores desafíos.

Como alternativa a los nanotubos de carbono, en los últimos años se han empezado a estudiar y a emplear otras alternativas de gran interés, como los nanotubos de halloysita (HNTs)

## I.5.1. Nanotubos de halloysita (HNTs)

La halloysita es un mineral natural basado en arcilla (Figura 18), compuesto por aluminio (Al), silicio (Si), hidrógeno (H) y oxígeno (O). Posee una morfología nanotubular, es decir, está formado por nanotubos cuyas dimensiones típicas se encuentran en 15-100 nm de diámetro interno, 40-120 nm de diámetro externo, y una longitud de 300-1000 nm [57]. Este mineral se encuentra en varios depósitos naturales de varios países, como Estados Unidos, Francia, Nueva Zelanda y China.



Figura 18: Mineral natural de halloysita

Los nanotubos de halloysita son químicamente similares a la caolinita, otro mineral de arcilla dentro de la familia de los silicatos, con estructura química  $(Al_2[Si_2O_5(OH)_4] \cdot nH_2O)$ , donde  $n$  puede ser 2 y 0, indicando un 2 nanotubos hidratados y un 0 nanotubos deshidratados [57]. La estructura en cuanto a enlaces químicos de los nanotubos de halloysita se muestra en la Figura 19, donde se ven los anillos con átomos de silicio y aluminio intercalados, destacando además los grupos hidroxilo unidos al átomo de aluminio, ya que estos grupos serán importantes en el presente trabajo. En este sentido, Frost et. al. [58] reportaron la existencia de dos tipos de grupos hidroxilo en los HNTs, hidroxilos situados en el interior de las capas de los nanotubos, e hidroxilos situados en el exterior, en la superficie de los nanotubos. Debido a la estructura multicapa de los HNTs, la mayoría de los hidroxilos se encuentran en el interior, mientras que muy pocos se sitúan en la superficie. A consecuencia de esto, la dispersión de HNTs en una matriz polimérica es más sencilla, comparada con la de otras nanopartículas como los nanotubos de carbono o las partículas de montmorillonita, ya que el contacto e interacción entre nanotubos es menor. La Figura 20 muestra la estructura de varias capas que forma un nanotubo de halloysita, donde la zona interior es rica en grupos hidroxilo (coincidente con la zona inferior de la Figura 19), mientras que la zona exterior es rica en estructuras de siloxano (zona superior de la Figura 19).

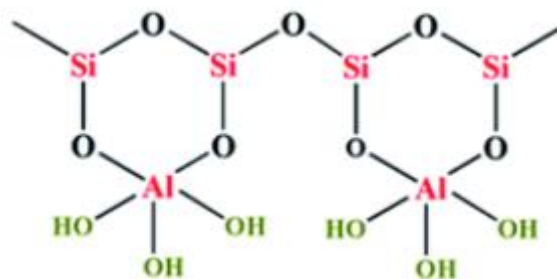


Figura 19: Estructura química nanotubos de halloysita

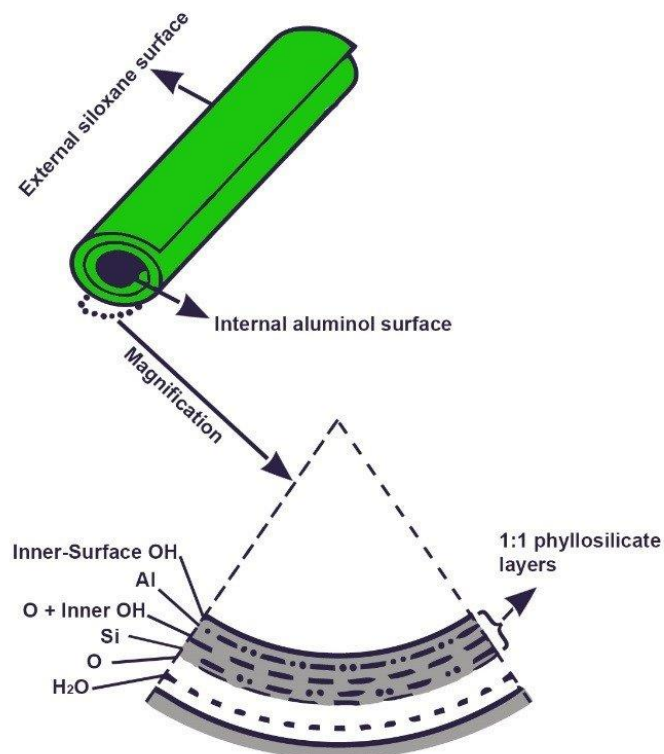


Figura 20: Estructura multicapa de los nanotubos de halloysita

Numerosos estudios han reportado la capacidad de los HNTs para otorgar mejoras en la estabilidad térmica, resistencia al fuego, propiedades mecánicas y comportamiento cristalino de polímeros como el polipropileno (PP) [59-63], el polietileno de baja densidad (LLDPE) [64], poliamida 6 (PA6) [65], resina epoxi [66], ácido poli(láctico) (PLA) [67,68], entre otros. Una de las ventajas de estas nanopartículas es su disponibilidad en el medio natural y su bajo coste en comparación con otras partículas como los nanotubos de carbono, teniendo una estructura tubular similar. Esto hace a los HNTs perfectos candidatos a alternativas más baratas a los CNTs.

En este estudio los HNTs se incorporarán a algunas formulaciones como agentes reforzantes adicionales, para observar si son capaces de mejorar el comportamiento mecánico y térmico de las mezclas de Bio-HDPE y cáscara de argán. De forma similar a las partículas de cáscara de argán, el desafío en este caso es conseguir una compatibilidad entre los HNTs y la matriz polimérica, ya que los HNTs disponen de grupos hidroxilo que no tienen gran afinidad por una poliolefina apolar como es el Bio-HDPE. Por ello se pretende observar como interaccionan los HNTs con el argán, el PE-g-MA y el MLO, con los que sí puede tener cierta afinidad.

## II. Objetivos

---

II. OBJETIVOS  
OBJETIVOS

## II. Objetivos

---

### II.1. Objetivo general

El objetivo principal del presente trabajo final de máster es el desarrollo de formulaciones basadas en una matriz polimérica de biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE) y partículas micronizadas de cáscara de argán (MAS) como agente reforzante, para obtener plásticos que imiten la madera (WPC). Además de emplear PE-g-MA y aceite de linaza maleinizado (MLO) como compatibilizantes para intentar mejorar la afinidad entre carga y matriz; y nanotubos de halloysita (HNTs) como agentes reforzantes adicionales. Todo ello para obtener un material ecoeficiente con propiedades añadidas y con un menor coste.

### II.2. Objetivos particulares

Para poder alcanzar el objetivo general mencionado anteriormente, se proponen los siguientes objetivos parciales:

- a) Estudio del estado del arte referente a la temática del trabajo (matrices de origen renovable y aprovechamiento de residuos de la industria del aceite de argán).
- b) Estudio y optimización de formulaciones para mejorar la compatibilidad polímero-carga.
- c) Procesado por extrusión/inyección de las formulaciones con biopolietileno y harina de cáscara de argán.
- d) Caracterización de las propiedades mecánicas, térmicas, termomecánicas, colorimétricas, hidrofílicas, de absorción de agua y morfológicas.
- e) Síntesis y análisis de los resultados obtenidos para cada una de las formulaciones desarrolladas.
- f) Optimización y selección de la mejor formulación en base a los resultados obtenidos.

## II. Objetivos

---



III. EXPERIMENTAL  
EXPERIMENTAL

### III. Experimental

---

### III.1. Materiales

Las diferentes formulaciones desarrolladas en este estudio tienen como base una matriz polimérica de biopolietileno (Bio-HDPE), partículas de micronizado de cáscara de argán (MAS) como agente reforzante, polietilen-graft-maleico (PE-g-MA) como compatibilizante, aceite de linaza maleinizado (MLO) como compatibilizante/plastificante y nanotubos de halloysita (HNTs) como agentes reforzantes adicionales. En este caso se han combinado estos elementos de diferentes formas en las formulaciones para intentar mejorar la compatibilidad entre las partículas de cáscara de argán y la matriz de Bio-HDPE. Estas formulaciones se especificarán más adelante.

#### III.1.1. Biopolietileno de alta densidad (Bio-HDPE)

En este caso se utilizó biopolietileno de alta densidad, grado SHA7260, suministrado por FKUR Kunststoff GmbH (Willich, Alemania) y fabricado por Braskem (São Paulo, Brasil). Este biopolímero fue suministrado en forma de granza, como puede verse en la Figura 21.



Figura 21: Granza Bio-HDPE

Las propiedades del polímero dadas por el fabricante vienen especificadas en la Tabla 1.

### III. Experimental

---

Tabla 1: Propiedades Bio-HDPE

| Propiedad física                      | Valor | Método ASTM |
|---------------------------------------|-------|-------------|
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )         | 0,955 | D792        |
| Índice de fluidez a 190 °C (g/10 min) | 20    | D1238       |
| Tensión a rotura (MPa)                | 26    | D638        |
| Módulo a flexión (MPa)                | 1150  | D790        |
| Dureza Shore D                        | 63    | D2240       |

Este polímero termoplástico, fabricado en Brasil, supone una opción ecoeficiente frente a otros polietilenos derivados del petróleo. Particularmente, este biopolietileno se ha obtenido por polimerización convencional de etileno obtenido por deshidratación catalítica a partir de bioetanol [21], el cual se extrae de fuentes naturales, en este caso, de la caña de azúcar. Esto hace que este material sea completamente de origen renovable y, por tanto, ecoeficiente, teniendo las mismas propiedades que su equivalente petroquímica.

#### III.1.2. Micronizado de cáscara de argán (MAS)

El micronizado de cáscara del fruto del argán fue suministrado por la empresa MICRONIZADOS VEGETALES S.L (Benamejé, Córdoba, España). Estas partículas suponen un residuo de la cáscara del fruto del argán, el cual se emplea para la fabricación de aceites, de forma que pueden aprovecharse estos residuos en forma de harina (Figura 22) para ser incorporadas como cargas reforzantes en matrices poliméricas. En este caso, dando un color de maderas rojizas a la mezcla polimérica, color característico de este fruto, al mismo tiempo que varían sus propiedades.



Figura 22: Harina de cáscara de argán

#### III.1.3. Polietilen-graft-maleico anhídrido (PE-g-MA)

El polietilen-graft-maleico anhídrido empleado en este trabajo fue suministrado por Sigma-Aldrich S.A. (Madrid, España) con número CAS 9006-26-2. Este copolímero basado en polietileno fue suministrado en forma de granza y fue empleado a modo de

### III. Experimental

---

compatibilizante, para intentar mejorar la afinidad entre la matriz polimérica y la carga reforzante. Las propiedades de este material dadas por el fabricante están especificadas en la Tabla 2.

Tabla 2: Propiedades PE-g-MA

| Propiedad física                      | Valor            |
|---------------------------------------|------------------|
| Densidad (g/cm <sup>3</sup> )         | 0,92             |
| Índice de fluidez a 190 °C (g/10 min) | 5                |
| Viscosidad (cP)                       | 500              |
| Solubilidad                           | Tolueno y Xileno |
| Contenido mínimo (%)                  | 100              |

#### III.1.4. Nanotubos de halloysita (HNTs)

Los nanotubos de halloysita empleados en este estudio fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Madrid, España) con número CAS 1332-58-7. Este nanomaterial es un filossilicato inorgánico que está estructurado en forma de nanotubos con multicapas. En este caso se suministró en forma de polvo y fue empleado a modo de carga reforzante adicional, ya que este material es capaz de otorgar una fuerte estabilidad térmica y mecánica gracias a su naturaleza característica de materiales basados en nanoarcillas. Sus propiedades vienen especificadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Propiedades de los HNTs

| Propiedad física                   | Valor |
|------------------------------------|-------|
| Diámetro (nm)                      | 30-70 |
| Longitud (µm)                      | 1-3   |
| Índice de refracción               | 1,54  |
| Área superficial m <sup>2</sup> /g | 64    |
| Contenido mínimo (%)               | 100   |

#### III.1.5. Aceite de linaza maleinizado (MLO)

El aceite de linaza maleinizado (MLO), VEOMER LIN utilizado en este trabajo fue suministrado por Vandeputte (Mouscron, Bélgica). Este aceite vegetal modificado fue utilizado como compatibilizante, debido a las excelentes propiedades que posee cuando se emplea con biopolímeros, mejorando tanto sus propiedades dúctiles como la afinidad entre los elementos de la mezcla. Su efecto compatibilizante se debe a su doble funcionalidad, ya que contiene ácidos grasos no polares y grupos anhídridos polares. Además, al ser un aceite de origen natural, da un valor añadido al material en cuanto a ecoeficiencia. Este componente fue suministrado en forma líquida y sus propiedades vienen especificadas en la Tabla 4.

### III. Experimental

---

Tabla 4: Propiedades MLO

| Propiedad física        | Valor   |
|-------------------------|---------|
| Viscosidad a 20 °C (cP) | 1000    |
| Valor ácido (mg KOH/g)  | 105-130 |

## III.2. Preparación y procesado de materiales.

Para poder caracterizar y evaluar las propiedades de los materiales objetivo de este trabajo, se desarrollaron y fabricaron varias probetas de cada una de las formulaciones con diferentes geometrías, con el objetivo de realizar todos los ensayos pertinentes. El primer paso de esta preparación es el secado y eliminación de la humedad residual que pueda quedar en cada uno de los componentes a emplear durante el transcurso del trabajo. Para ello, tanto la granza de Bio-HDPE y PE-g-MA como la harina de cáscara de argán y los nanotubos de halloysita en polvo se sometieron a un proceso de secado a 40 °C durante 48 h en una estufa de secado modelo CARBOLITE Eurotherm 2416 CG (Hope Valley, England) (ver Figura 23).



Figura 23: Estufa de secado

Una vez que todos los componentes estaban secos, se realizaron diversas mezclas de acuerdo a las formulaciones especificadas objeto de estudio. Estas formulaciones vienen especificadas en la Tabla 5. Se prepararon 800 g (100%) de cada una de las mezclas. En este caso las proporciones de HNTs y MLO se añadieron como porcentaje adicional respecto a la masa total (parts per hundred resin (phr)), para no disminuir en gran medida la proporción del resto de componentes.

### III. Experimental

Tabla 5: Composiciones de las mezclas de Bio-HDPE/MAS

| Formulación                    | 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/HNTs     | 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/HNTs/MLO | 67           | 3           | 30      | 3,75       | 3,75      |

Para preparar todas las mezclas se introdujeron los componentes que correspondían en una bolsa tipo “zip” y se agitaron bien para homogeneizar cada una de las mezclas. Las formulaciones preparadas, se llevaron a una extrusora de doble husillo corrotante, suministrada por Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, España) (Figura 24), la cual tiene un diámetro de 25 mm y un ratio de longitud respecto a diámetro (L/D) de 24. El proceso de extrusión se llevó a cabo con una velocidad de giro de los usillos de 22 rpm. El perfil de temperaturas en la extrusora para poder fundir cada una de las mezclas fue de 140-145-150-155 °C, desde la zona de alimentación (tolva) hasta la zona de la boquilla.



Figura 24: Extrusora de doble husillo

Este proceso permitió obtener filamentos continuos de cada una de las mezclas, que, tras ser enfriados a temperatura ambiente, se llevaron a una trituradora (Figura 25) para conseguir pequeñas partículas o “pellets” similares a la granza y que fueran más fáciles de procesar mediante inyección. El tiempo de residencia dentro de la trituradora fue de aproximadamente 1 minuto en todos los casos.

### III. Experimental

---



Figura 25: Trituradora

Con todas las mezclas trituradas y organizadas en bolsas, los materiales se sometieron a un proceso de inyección en una inyectora Meteor 270/75 suministrada por la empresa Mateu & Solé (Barcelona, España) (Figura 26). El perfil de temperaturas para la inyección fue de 135-140-150-160 °C desde la zona más cercana a la tolva hasta la zona de la boquilla. Se utilizó una fuerza de cierre de 75 toneladas y los tiempos de llenado y enfriado se establecieron en 1 y 10 segundos, respectivamente.



Figura 26: Inyectora Meteor 270/75

Una vez terminado el proceso, se obtuvieron dos tipos de probetas: probetas normalizadas para el ensayo de tracción (150x10x4 mm<sup>3</sup>) Figura 27 y probetas normalizadas para los ensayos de impacto (80x10x4 mm<sup>3</sup>) Figura 28. A partir de estas probetas se obtuvieron también las muestras para los ensayos térmicos, termomecánicos y morfológicos.



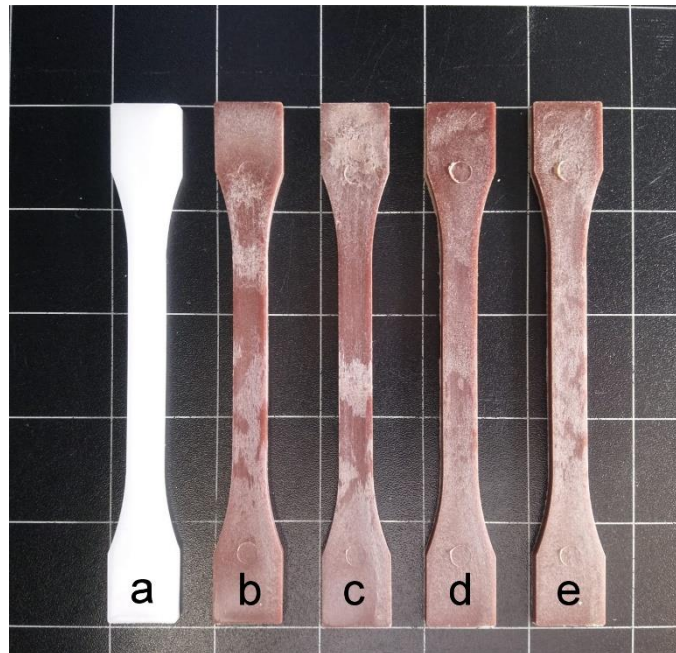


Figura 27: Probetas tracción ( $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ); a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO.

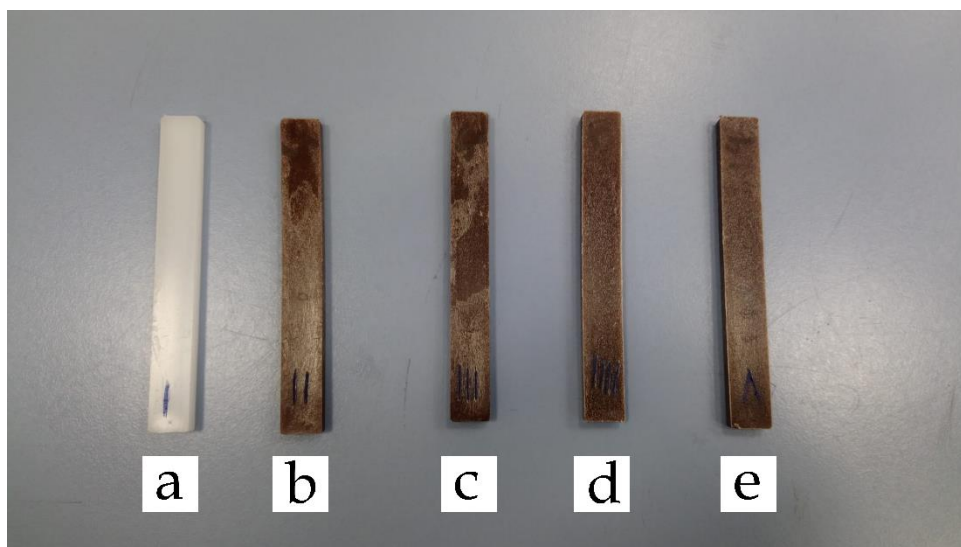


Figura 28: Probetas impacto ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ); a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO.

### III.3. Técnicas y ensayos de caracterización

Para poder evaluar correctamente las propiedades de los materiales objeto de este estudio, es necesario aplicar diversos tipos de técnicas de caracterización que permitan obtener información de propiedades físicas y químicas. En primer lugar, para

## III. Experimental

---

observar el comportamiento resistente o dúctil de las formulaciones, se realizaron ensayos mecánicos, entre ellos, ensayos de tracción, impacto y dureza. Seguidamente, para observar la morfología de las muestras, se estudiaron las superficies de fractura de las probetas de impacto mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM). Por otro lado, para evaluar las propiedades térmicas, se emplearon calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico-mecánico-dinámico (DMTA) y análisis termogravimétrico (TGA). El comportamiento hidrofílico y de absorción de agua se estudió mediante la utilización del ensayo de goniometría y el ensayo de absorción de agua. El aspecto visual y las propiedades colorimétricas se estudiaron mediante el ensayo de colorimetría basado en el espacio cromático CIE-L\*a\*b\*. Por último, la estructura química de las muestras se estudió mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

### III.3.1 Técnicas de caracterización mecánica

#### III.3.1.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción se empleó para evaluar el comportamiento mecánico de los materiales frente a esfuerzos de tracción. En este caso se utilizó una máquina de ensayos universal modelo ELIB 30 suministrada por S.A.E. Ibertest (Madrid, España) (Figura 29). Este equipo aplica una fuerza uniaxial en el mismo sentido que el eje de la muestra, siguiendo la norma UNE EN ISO 527-4.



Figura 29: Equipo de tracción

En el presente proyecto se utilizó una célula de carga de 5 kN y una velocidad de ensayo de 5 mm/min. A partir de los diagramas tensión-deformación obtenidos del ensayo se extrajeron los parámetros del módulo de Young (E), la tensión máxima ( $R_m$ ) y

### III. Experimental

---

el porcentaje de alargamiento a la rotura ( $\epsilon_b$ ). Estos se calculan según las siguientes expresiones:

$$\epsilon_b = \frac{L_f - L_0}{L_0} * 100$$

$$R_m = \frac{F_{max}}{S_0}$$

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon}$$

Donde  $L_f$  es longitud final de la probeta,  $L_0$  es longitud inicial de la probeta,  $F_{max}$  es la carga máxima,  $S_0$  es la sección inicial de la probeta,  $\sigma$  es tensión y  $\epsilon$  es deformación unitaria.

Para este ensayo se utilizaron las probetas de dimensiones  $150 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  y se realizaron 5 ensayos para cada uno de los materiales desarrollados.

#### III.3.1.2 Ensayo de impacto

El ensayo de impacto se utiliza para evaluar la resistencia a impacto de un material. Esta propiedad está directamente relacionada con la absorción de energía del propio material en situación de impacto tras la aplicación de una carga antes de la fractura.

En este caso concreto se ha empleado el método Charpy para ensayar las muestras. El equipo utilizado para ello ha sido un péndulo suministrado por Metrotec S.A. (San Sebastián, España) (Figura 30). Se ha utilizado un péndulo de 1 J y a las probetas se les ha realizado una entalla para proceder con el ensayo. El procedimiento para realizar el ensayo viene estipulado por la norma UNE-EN ISO 179:2011: *Plásticos. Determinación de las propiedades al impacto Charpy.*



Figura 30: Equipo para el ensayo Charpy

Para este ensayo se han empleado probetas rectangulares de dimensiones  $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  y se realizaron 5 ensayos para cada una de las formulaciones desarrolladas.

#### III.3.1.3 Ensayo de dureza Shore

### III. Experimental

---

La dureza que exhibe un material polimérico se mide en las escalas Shore A o Shore D según la norma ISO 868:2003.

En este caso, debido a la naturaleza de los materiales ensayados, se ha empleado la escala Shore D, utilizando un durómetro modelo JBA 673-D suministrado por la empresa J. Bot, S.A. (Barcelona, España) (Figura 31).



Figura 31: Durómetro

Para la realización de este ensayo se emplearon probetas características del ensayo de impacto ( $80 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ ). Según la norma UNE-EN ISO 868:2003. En este caso se tomaron entre 8 y 10 medidas para cada uno de los materiales.

#### III.3.2 Técnicas de caracterización morfológica

##### III.3.2.1 Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM)

La microscopía electrónica de barrido por emisión de campo es una técnica muy utilizada y que proporciona una gran cantidad de información en cuanto al estudio de la morfología de las muestras a estudiar. En este caso se empleará para estudiar la superficie de fractura de las probetas de impacto.

Antes del ensayo, las muestras se sometieron a un proceso de metalización por “sputtering” con una aleación de oro-paladio, utilizando un equipo EMITECH modelo SC7620 de Quorum Technologies, Ltd. (East Sussex, UK).

La obtención de las imágenes de las superficies de fractura de cada una de las muestras se realizó mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) modelo Zeiss Ultra 55, suministrado por Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido) (Figura 32). El FESEM fue operado con un voltaje de aceleración de 2 kV.



Figura 32: Microscopio FESEM

### III.3.3 Técnicas de caracterización térmica

#### III.3.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica termoanalítica de gran utilidad y que permite obtener gran cantidad de información en materiales poliméricos, ya que permite observar un gran número de transiciones térmicas asociadas a polímeros de diversa naturaleza. Esto permite realizar estudios de procesos de curado en resinas termoestables, compatibilización de polímeros, miscibilidad, reacciones de polimerización, etc [69,70]. Esta técnica se basa en un registro del cambio de entalpía entre la muestra y la referencia con el tiempo o la temperatura. Las principales transiciones térmicas a identificar son:

- **Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ):** Esta indica un cambio de movilidad en las cadenas poliméricas del material, asociada a un cambio en la capacidad calorífica del mismo. Por debajo de esta, el material se comporta de forma rígida, mientras que, por encima, se comporta de manera dúctil. Es una transición reversible que viene indicada por un salto de la línea base en el DSC.
- **Temperatura de recristalización en frío ( $T_{cc}$ ):** Temperatura asociada a un proceso de enfriamiento rápido del polímero, al cual no le ha dado tiempo a ordenar completamente sus cadenas y por tanto hay parte cristalina que se ordenará al alcanzar esta temperatura, iniciada esta ordenación por un aumento en la movilidad de las cadenas. Viene indicada por un pico exotérmico en el diagrama, ya que, al producirse, libera calor.
- **Temperatura de fusión ( $T_m$ ):** Esta temperatura indica el estado de la fase cristalina del polímero. Por debajo de ella, la fase cristalina permanece en estado sólido, mientras que, por encima, pasa a estado líquido. Estos cambios

### III. Experimental

---

vienen asociados a cambios de ordenación en las cadenas poliméricas. Viene identificada por un pico endotérmico, ya que necesita energía para poder efectuarse el cambio de fase.

- **Temperatura de degradación ( $T_d$ ):** Es indicativa de la degradación del material. Esta puede ser identificada por un proceso exotérmico, si la degradación es debida a reacciones de oxidación o combustión del material; o por un proceso endotérmico, si la degradación se debe a la rotura o pirólisis de las cadenas poliméricas.

La cristalinidad de un polímero es un parámetro muy importante, y está estrechamente relacionado con las entalpías de fusión y recristalización del mismo. Estas entalpías vienen determinadas por el área bajo la curva del diagrama DSC en los picos a esas temperaturas. La cristalinidad se calcula de acuerdo a:

$$X_c(\%) = \frac{|\Delta H_m| - |\Delta H_{cc}|}{|\omega \cdot \Delta H_{100\%}|} * 100$$

Donde  $X_c$  (%) es la cristalinidad del material,  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión,  $\Delta H_{cc}$  es la entalpía de recristalización,  $\Delta H_{100\%}$  es la entalpía teórica de fusión del polímero si tuviera un 100% de cristalinidad y  $\omega$  es la fracción másica del polímero.

Para realizar el ensayo, se hace uso de dos crisoles de aluminio, uno actúa como referencia, que está vacío, y el otro contiene a la muestra. De forma que el equipo mide el flujo de calor entre los dos crisoles.

El equipo utilizado para realizar este ensayo fue un calorímetro diferencial de barrido (DSC) modelo Mettler-Toledo 821 (Schwerzenbach, Switzerland) (Figura 33).



Figura 33: DSC

### III. Experimental

---

La preparación de las muestras se realiza introduciendo fragmentos dentro del rango de peso establecido (5-10 mg) previamente dentro del crisol de aluminio, intentando modificar lo menos posible la muestra. Una vez se pesa la muestra, se introduce dentro del crisol y se tapa con una tapa de aluminio (Figura 34), sellándola para evitar que caiga durante el ensayo. Además, se le aplican dos orificios a la tapa para que los gases que puedan liberarse durante el calentamiento puedan escapar del crisol.



Figura 34: Crisol de aluminio (DSC)

Los dos crisoles se colocan dentro de un microhorno en el equipo DSC, encima de sus respectivas células, se cierra el horno y ya puede empezarse el ensayo.

En este caso se han programado tres ciclos dinámicos, 2 de calentamiento y uno de enfriamiento:

- **1<sup>er</sup> ciclo:** Calentamiento de 25 °C a 160 °C.
- **2<sup>o</sup> ciclo:** Enfriamiento de 160 °C a 0 °C.
- **3<sup>er</sup> ciclo:** Calentamiento de 0 °C a 250 °C.

La velocidad de enfriamiento y calentamiento se estableció a 10 °C/min y todos los ensayos se realizaron bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando un flujo de 66 mL/min. Los dos primeros ciclos se realizaron para eliminar cualquier rastro de memoria térmica en el material (posibles enfriamientos rápidos anteriores, etc.).

Las normas referentes a este ensayo empleadas han sido: UNE-EN ISO 11357-1:2017, UNE-EN ISO 11357-2:2015, UNE-EN ISO 11357-7:2016, UNE-EN ISO 11357-5:2015, UNE-EN ISO 11357-4:2014, UNE-EN ISO 11357-3:2018 y UNE-EN ISO 11357-6:2018.

#### III.3.3.2 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica dentro de los ensayos térmicos, diseñada para evaluar y analizar los cambios y transiciones que sufren los materiales al ser expuestos a cambios controlados de temperatura.

Este ensayo suele ser utilizado para determinar procesos de degradación, adsorción, desorción o descomposición. Los cambios térmicos que pueden ser detectados por este ensayo deben estar sujetos a un cambio de masa con la temperatura, por tanto, no pueden evaluarse transiciones como la transición vítrea.

En este estudio se ha empleado un equipo LINSEIS TGA 1000 (Selb, Germany) (Figura 35). Se pesaron entre 15-17 mg de cada muestra y se introdujeron en crisoles de aluminio de 70  $\mu$ l, se estableció un programa térmico dinámico de calentamiento desde 40 hasta 700 °C, con una velocidad de variación de temperatura de 10 °C/min en una atmósfera de aire. A partir de los datos obtenidos se tomaron las temperaturas

### III. Experimental

---

correspondientes a una pérdida de masa del 5% como temperatura de inicio de degradación. También se obtuvieron diagramas correspondientes a la primera derivada de los termogramas, de los cuales se extrajeron las temperaturas de degradación a partir de los picos de variación máxima. Por último, se analizaron las masas residuales al finalizar el ensayo.



Figura 35: Equipo TGA

Cabe destacar que, en este ensayo, el polímero puede estar en condición seca, húmeda o en estado acuoso, siempre que el tamaño de la muestra esté dentro del rango de la balanza del equipo. El crisol que contiene la muestra debe estar completamente limpio y exento de impurezas.

Las normas seguidas para la realización de este ensayo son: ISO 247-1:2018 y ISO 247-2:2018.

#### III.3.4. Técnicas de caracterización termomecánica

##### III.3.4.1. Análisis térmico mecánico dinámico (DMTA)

Este tipo de ensayo ha sido diseñado para evaluar el comportamiento viscoelástico de los materiales en función del tiempo, la temperatura y la frecuencia de esfuerzo dinámico. El DMTA consiste en aplicar un esfuerzo mecánico de carácter sinusoidal sobre el material, a partir del cual se determinan las propiedades mecánicas de este, teniendo en cuenta el desfase que existe entre el esfuerzo aplicado y la respuesta física del material (deformación).

Los parámetros más importantes que se obtienen a partir de este ensayo son:



### III. Experimental

---

- **Módulo de almacenamiento ( $G'$ ):** Parámetro representativo del comportamiento resistente (componente elástica) del material a cortadura o tracción.
- **Módulo de pérdidas ( $G''$ ):** Parámetro referente a la componente viscosa del material, indicativo de la energía disipada por fricción interna entre las moléculas o cadenas poliméricas.
- **Ángulo de fase ( $\delta$ ):** Ángulo de retraso entre el esfuerzo aplicado y la deformación sufrida por el material.
- **Coeficiente de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ):** Coeficiente indicativo del retardo entre las tensiones aplicadas y las deformaciones sufridas por el material.

El equipo empleado para la realización de este ensayo ha sido un analizador dinámico modelo DMA1, suministrado por Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Switzerland) (Figura 36). Para el análisis, se emplearon muestras rectangulares de dimensiones  $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ , obtenidas a partir de probetas normalizadas para ensayos de impacto. El rango de temperaturas estudiado fue de  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $120 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una velocidad de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . La frecuencia seleccionada fue de  $1 \text{ Hz}$  y la máxima deformación a flexión se estableció en  $10 \text{ }\mu\text{m}$ .



Figura 36: Equipo DMTA

### III.3.5. Técnicas de caracterización de apariencia visual

#### III.3.5.1. Colorimetría

La técnica de colorimetría se basa en la medida de los colores de las muestras estudiadas en términos de luminancia y coordenadas del espacio cromático.

En este ensayo se miden las coordenadas del espacio cromático CIELab, llamadas  $L^*a^*b^*$ .  $L^*$  hace referencia a la luminancia, que es indicativa del brillo que tiene el color que presenta la muestra, esta va de 0 a 100. La coordenada  $a^*$  indica la variación entre el color verde ( $a^* < 0$ ) y el color rojo ( $a^* > 0$ ). Mientras que la coordenada  $b^*$  indica la variación

### III. Experimental

---

entre el color azul ( $b^* < 0$ ) y el color amarillo ( $b^* > 0$ ). Estas tres coordenadas permiten situar el color de la muestra en el espacio cromático (Figura 37).

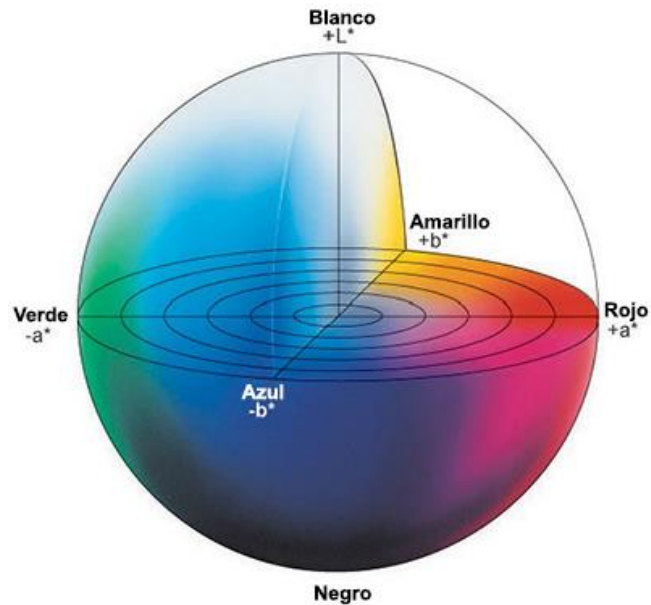


Figura 37: Espacio cromático

Para la realización del ensayo, se ha empleado un colorímetro A Konica CM-3600d Colorflex-DIFF2, suministrado por Hunter Associates Laboratory, Inc. (Reston, Virginia, USA) (Figura 38), con un soporte para realizar las medidas.



Figura 38: Colorímetro

### III. Experimental

---

La normativa empleada en este ensayo ha sido la UNE-EN ISO 11664-4:2011. Se han realizado 5 medidas para cada material estudiado.

#### III.3.6. Técnicas de caracterización de absorción de agua

##### III.3.6.1. Goniometría

La técnica de goniometría es utilizada para medir el grado de hidrofiliidad de la superficie de un material. Esta técnica permite medir la energía superficial de la muestra a partir del ángulo de contacto de gotas de diferentes disolventes sobre la superficie de la misma. En este estudio se empleó únicamente agua destilada como disolvente

El ángulo de contacto es el ángulo que forma la gota de disolvente sobre la superficie de la muestra este determinará la hidrofiliidad o hidrofobicidad de la muestra en caso de que se utilice agua como disolvente. En este caso, la (A) muestra un material hidrófobo, ya que el ángulo de contacto es muy elevado ( $>90^\circ$ ) y por tanto la energía superficial será muy baja, mientras que la Figura 39 (B) muestra un material hidrófilo, ya que el ángulo de contacto es pequeño ( $<90^\circ$ ) y por tanto la energía superficial será elevada.

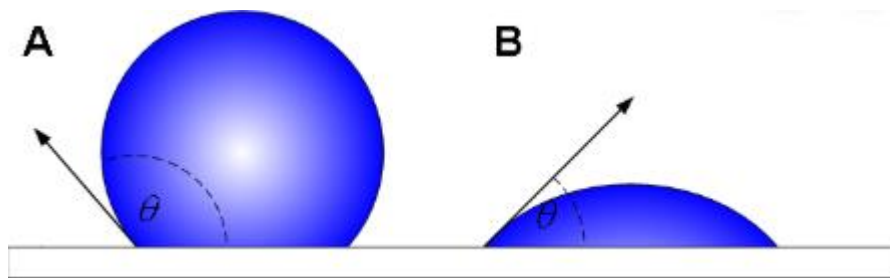


Figura 39: Ángulo de contacto

El equipo empleado para medir el ángulo de contacto en este ensayo fue un goniómetro EasyDrop Standard modelo FM140 (KRÜSS GmbH, Hamburg, Deutschland) (Figura 40), el cual se compone de un soporte para la muestra, un soporte para una jeringuilla con el disolvente a utilizar (en este caso agua) y una cámara que enfoque a la superficie de la muestra para observar el comportamiento de las gotas del disolvente. Esto acompañado de un software que trate las imágenes y calcule los ángulos de contacto, en este caso el software utilizado fue el Drop Shape Analysis SW21; DSA1).

### III. Experimental

---



Figura 40: Goniómetro

En este estudio se decidió evaluar como evolucionaba la hidrofiliidad de los materiales con el tiempo de contacto con el disolvente, así que se aplicaron gotas de agua destilada sobre cada una de las muestras (probetas de impacto) y se midió el ángulo de contacto a los 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos de haber aplicado la gota de agua destilada. Para realizar las mediciones se coloca la muestra sobre el soporte, de forma que al aplicar la gota la cámara la enfoque correctamente y el software pueda realizar un ajuste para calcular el ángulo de contacto de la gota. Cada medición se realizó 10 veces.

La normativa referente a este ensayo es la UNE-EN 828:2013.

#### III.3.6.2. Test de absorción de agua

El test de absorción de agua, también conocido como “*water uptake*”, es un ensayo utilizado para evaluar la capacidad de absorción de agua de un material cuando se le expone a una situación de inmersión en agua durante un período de tiempo muy prolongado, entre 12 y 14 semanas.

Durante el primer día se realizaron medidas en intervalos de horas, a 1, 3, 8 y 24 horas. A partir de ese momento se realizaron medidas cada semana, hasta la semana 6, a partir de la cual se realizaron medidas cada 2 semanas. En este caso se prolongó el experimento hasta las 14 semanas, para que la absorción de agua se estabilizara en las muestras.

La norma referente a este ensayo es la ASTM D570 - 98(2018).

### III.3.7. Técnicas de caracterización química

#### III.3.7.1. Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier por reflectancia total atenuada (FTIR-ATR)

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier es una técnica analítica que se basa en la absorción de radiación infrarroja por parte de la muestra a estudiar. Está fundamentada en la capacidad de esta radiación para cambiar los niveles vibracionales de ciertas moléculas, este cambio se da cuando la energía de la radiación es igual a la necesaria para producir dicho cambio. De esta forma, dependiendo de la vibración de las moléculas presentes en la muestra pueden identificarse enlaces químicos en toda la región desde el infrarrojo cercano hasta el infrarrojo lejano. Al hacer incidir un haz infrarrojo a cierta frecuencia, este interactuará con los enlaces moleculares de la misma frecuencia (absorción) y registrará una banda en el espectro. Es muy utilizada para estudiar componentes orgánicos, cuyos enlaces absorben en gran medida en el rango infrarrojo, y por ello es muy útil para estudiar la estructura química de materiales poliméricos.

En esta técnica se emplea un interferómetro de Michelson, que hace incidir el haz sobre un divisor de haz, dirigiendo la mitad del haz hacia un espejo fijo y la otra mitad a un espejo móvil. Ambos haces se recombinan posteriormente para dirigirse al detector y generar un interferograma. La señal que registra el detector es sinusoidal en el tiempo, por ello aplicando la transformada de Fourier se pasa esta señal al dominio de las longitudes de onda, de forma que se obtiene un espectro transmitancia/longitud de onda donde se observa a qué longitudes de onda se ha producido la absorción del infrarrojo y pudiendo identificar así los diferentes grupos funcionales que conforman la muestra. La Figura 41 muestra el esquema de un interferómetro de Michelson.

### III. Experimental

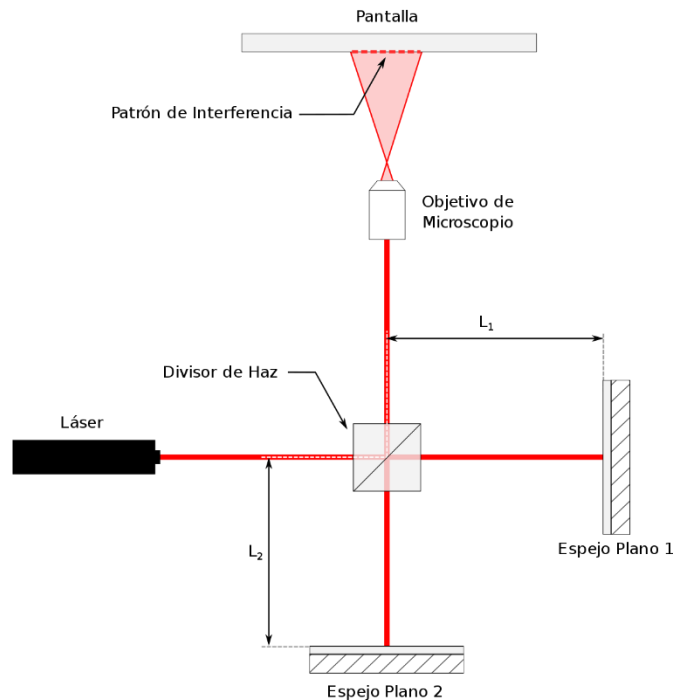


Figura 41: Interferómetro de Michelson

En este caso la técnica se llevó a cabo por reflectancia total atenuada (ATR), que consiste en la incidencia del haz infrarrojo sobre un cristal óptico con un alto índice de refracción, de forma que se crea una onda evanescente que se extiende más allá de la superficie del cristal hasta la muestra, que se encuentra en contacto con el cristal. Las regiones del espectro en que la muestra absorba radiación atenuarán la onda evanescente, saliendo el haz atenuado por el lado opuesto del cristal y dirigiéndose al detector. Esto resulta idóneo para muestras muy absorbentes que producirían picos muy intensos si se midieran por transmisión.

En cuanto a la preparación de las muestras, el equipo dispone de un soporte para muestras sólidas, de forma que en primer lugar se realiza un blanco (*background*) con el aire como medio, para evitar interferencias de componentes que se encuentren en el medio durante las medidas de las muestras. Una vez hecho el blanco, se coloca la muestra en el soporte y se realiza la medida, obteniendo así el espectro infrarrojo absorbancia (%) - número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En el presente estudio, para analizar las muestras de Bio-HDPE/MAS en el espectro infrarrojo, se utilizó un espectrofotómetro Bruker S.A. Vector 22 (Madrid, España) (Figura 42) junto a un accesorio ATR PIKE MIRacle™ de diamante (Madison, Wisconsin, USA). Los espectros obtenidos se promediaron a partir de la medición de 10 espectros para cada muestra, en un rango de número de onda entre  $4000$  y  $500 \text{ cm}^{-1}$  y con una resolución de  $2 \text{ cm}^{-1}$ .



Figura 42: Espectrofotómetro infrarrojo por transformada de Fourier

La normativa empleada para este ensayo es la ISO 10640:2011.





## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN



### IV.1. Propiedades mecánicas

En este apartado se detallan todos los resultados referentes a las propiedades mecánicas, evaluadas mediante los ensayos de tracción, dureza e impacto.

#### IV.1.1. Ensayo de tracción

El ensayo de tracción proporciona una gran cantidad de información respecto al comportamiento mecánico de los materiales ensayados. La Figura 43 muestra las curvas características tensión-deformación de los diferentes materiales ensayados, mientras que la Figura 44 y la Tabla 6 recogen los parámetros más importantes extraídos de este ensayo: el módulo elástico, la tensión máxima y el alargamiento a la rotura. Estos resultados son de gran importancia para evaluar la efectividad de los diferentes agentes utilizados en cuanto a la mejora de la resistencia del Bio-HDPE y en cuanto a la mejora de compatibilidad entre el Bio-HDPE y el MAS.

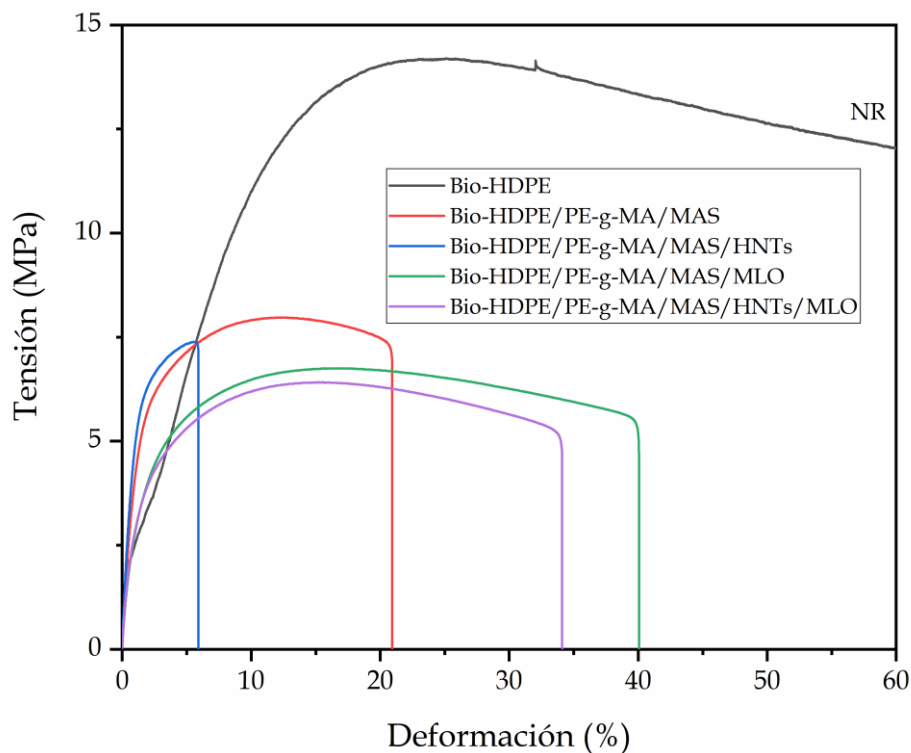


Figura 43: Curvas características de tracción de las diferentes muestras de Bio-HDPE

Como puede observarse, el Bio-HDPE puro parte de un módulo elástico y una resistencia máxima de 750 y 14,48 MPa, respectivamente. El alargamiento a la rotura no se ha podido determinar debido a que la máquina de tracción llegó a su máximo de elongación sin romper la probeta. Estos valores son indicativos de cierta rigidez y una elevada ductilidad por parte del Bio-HDPE, como ya ha sido reportado por otros autores

## IV. Resultados y discusión

---

en otros estudios [71]. Esto se ve reflejado en la gráfica, donde la resistencia máxima está muy por encima del resto de muestras. El área bajo la curva también es de considerable envergadura, indicando esto en primera instancia una gran tenacidad de este polímero, propiedad que será estudiada más concretamente mediante el ensayo de impacto.

Con la adición de partículas de cáscara de argán y PE-g-MA en la matriz de Bio-HDPE, se consigue aumentar el módulo elástico hasta 846 MPa. Este factor se puede relacionar de manera directa con una correcta distribución de las partículas en la matriz polimérica, provocando una buena adhesión de la carga con el polímero, lo que contribuye a la obtención de un material más rígido [28,72]. Esto se aprecia fácilmente en la Figura 43, donde la pendiente del tramo inicial de la curva de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS es más pronunciada que la del Bio-HDPE puro. No obstante, se aprecia una clara reducción en la resistencia máxima y en el alargamiento a la rotura de la mezcla hasta valores de 7,57 MPa y 20,7%, respectivamente, algo que puede estar relacionado con un exceso en la cantidad de partículas de cáscara de argán utilizada. En este contexto, Essabir et. al. [12] observaron un comportamiento similar al tratar HDPE con partículas de cáscara de argán, de forma que el módulo elástico aumentaba con la proporción de MAS, pero la resistencia máxima empezaba a disminuir a partir de un contenido superior al 5% en MAS, lo cual puede explicar la disminución en este caso. La reducción de ductilidad se puede ver perfectamente identificada con un valor de alargamiento a la rotura mucho menor que el del Bio-HDPE puro.

La inclusión de HNTs en la matriz polimérica, junto con el MAS, revela un claro aumento en la rigidez del material, teniendo el mayor valor de módulo elástico de todos los materiales ensayados (1126 MPa). Este efecto se ve reflejado en la gráfica con la obtención de una pendiente mucho mayor en el tramo inicial de la curva que en el resto de muestras. Esto puede ser atribuido al efecto reforzante de los HNTs, que consiguen una buena dispersión en la matriz polimérica gracias a la presencia del compatibilizante PE-g-MA. Un comportamiento similar fue reportado por Singh et. al. [73]. Por otro lado, los HNTs no producen cambios en la resistencia máxima con respecto a la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS pero reducen el alargamiento a la rotura hasta un 6%, haciendo el material mucho menos dúctil, sumando el efecto fragilizante de los HNTs al del MAS, anteriormente mencionado. En este caso el área bajo la curva es la menor de todas las curvas presentadas, indicando que este es el material más frágil de los estudiados.

Con respecto a la introducción del aceite de linaza maleinizado (MLO) en la matriz polimérica, este supone una reducción del módulo elástico y de la resistencia máxima a tracción con respecto al resto de muestras hasta valores de 442 y 6,66 MPa, respectivamente. Esto viene indicado por una pendiente menor en el tramo inicial de la curva y por un valor máximo de la curva menor. Sin embargo, el alargamiento a la rotura aumento un 100% con respecto a la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Esto puede ser debido al efecto plastificante que el MLO ejerce sobre la mezcla, aumentando las propiedades dúctiles del material y la compatibilidad entre sus componentes. Esta gran ductilidad viene verificada por el gran área bajo la curva del material, indicativa de sus tenacidad. Resultados similares fueron observados por Quiles-Carrillo et. al. [38] al tratar una mezcla de PA1010/Bio-HDPE con MLO.

## IV. Resultados y discusión

Por último, la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO presenta resultados a medio camino entre la mezcla con HNTs y la mezcla con MLO, dando valores de módulo elástico, resistencia máxima y alargamiento a la rotura de 523 MPa, 6,98 MPa y 33,9 %, respectivamente. Sin embargo, el efecto de aumento de la ductilidad del MLO parece prevalecer sobre el efecto reforzante de los HNTs, al presentar la muestra una elongación bastante elevada y no sufrir un aumento muy significativo del módulo elástico y la resistencia máxima. La curva obtenida es bastante similar a la obtenida para la muestra con MLO, pero con una pendiente ligeramente superior y un área bajo la curva ligeramente inferior.

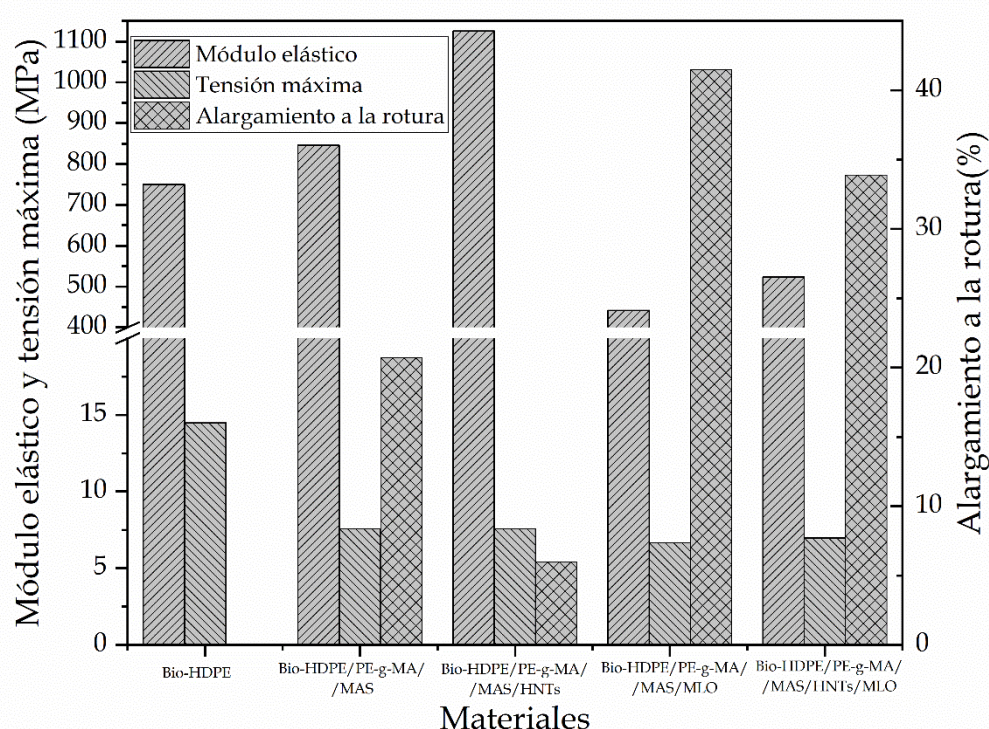


Figura 44: Gráfico de barras de los principales parámetros del ensayo de tracción

Tabla 6: Parámetros mecánicos del ensayo de tracción

| Muestra                       | E (MPa)   | $\sigma_{\max}$ (MPa) | $\epsilon_b$ (%) |
|-------------------------------|-----------|-----------------------|------------------|
| Bio-HDPE                      | 750 ± 47  | 14,48 ± 0,78          | NR               |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 846 ± 36  | 7,57 ± 0,81           | 20,7 ± 2,0       |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 1126 ± 65 | 7,57 ± 0,90           | 6,0 ± 0,9        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 442 ± 33  | 6,66 ± 0,39           | 41,5 ± 1,7       |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 523 ± 26  | 6,98 ± 0,59           | 33,9 ± 3,5       |

NR - No rotura

### IV.1.2. Ensayo de dureza

La Tabla 7 muestra los valores de dureza Shore D registrados para cada una de las muestras ensayadas, mientras que la Figura 45 muestra un gráfico de barras con la representación de los valores de dureza.

Cabe destacar que se observa una tendencia muy similar a la observada para el módulo elástico en el ensayo de tracción, ya que la rigidez está estrechamente relacionada con la resistencia del material a ser penetrado. Siendo la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs la que mayor dureza presenta (60,6), a comparación del Bio-HDPE puro (56,2), dando evidencia del efecto reforzante que los nanotubos y el MAS ejercen sobre la matriz polimérica. Esta dureza es muy similar a la observada para la mezcla ternaria de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS (59,2), verificando el efecto endurecedor de las partículas de cáscara de argán. Como cabía esperar, la muestra con MLO presenta una dureza de 53,2, siendo esta la más baja de todas las muestras por la ductilidad que este compuesto otorga a la mezcla. Ferri et. al. [74] observaron este efecto al mezclar diferentes proporciones de MLO con mezclas de PLA/TPS. Al combinar HNTs con MLO en la mezcla, la dureza obtenida es ligeramente superior a la de la muestra con MLO, esto debido al endurecimiento provocado por los HNTs y a la disminución en la composición de MLO (pasando de 7,5 phr a 3,75 phr).

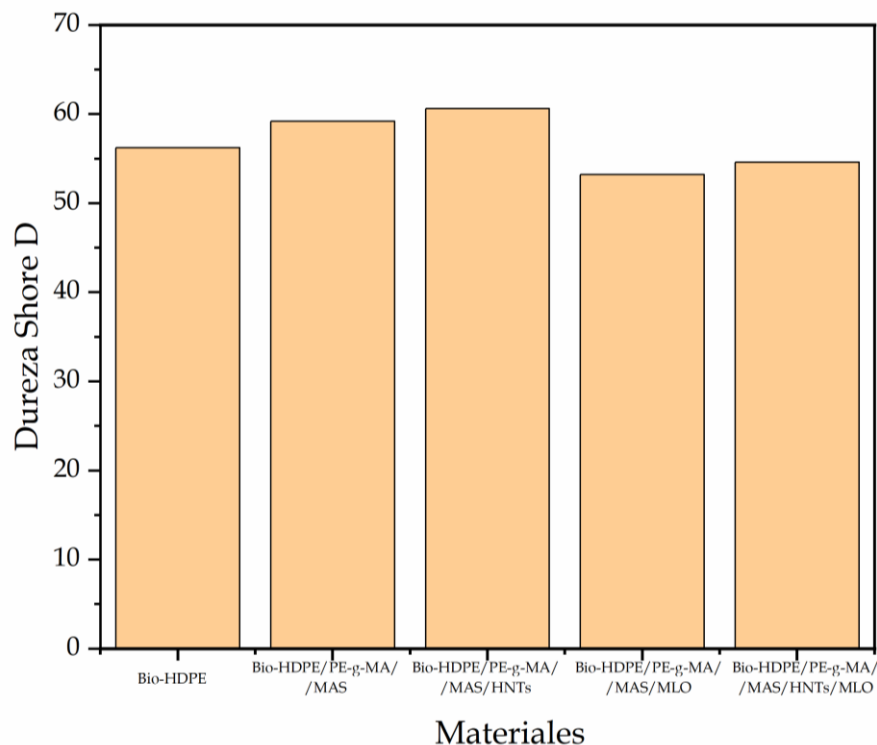


Figura 45: Dureza Shore D

## IV. Resultados y discusión

Tabla 7: Dureza Shore D

| Muestra                       | Dureza Shore D |
|-------------------------------|----------------|
| Bio-HDPE                      | 56,2 ± 1,3     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 59,2 ± 0,8     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 60,6 ± 1,3     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 53,2 ± 0,8     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 54,6 ± 0,5     |

### IV.1.3. Ensayo de impacto

La Tabla 8 muestra los resultados de resiliencia obtenidos para cada una de las muestras ensayadas, mientras que la Figura 46 presenta un gráfico de barras que ilustra los valores de resiliencia para cada material ensayado. El Bio-HDPE puro presenta una resiliencia de 2,7 kJ/m<sup>2</sup>, el cual es indicativo de una buena absorción de energía frente a impacto, como ya se ha indicado en el ensayo de tracción al observar la gran área bajo la curva tensión-deformación.

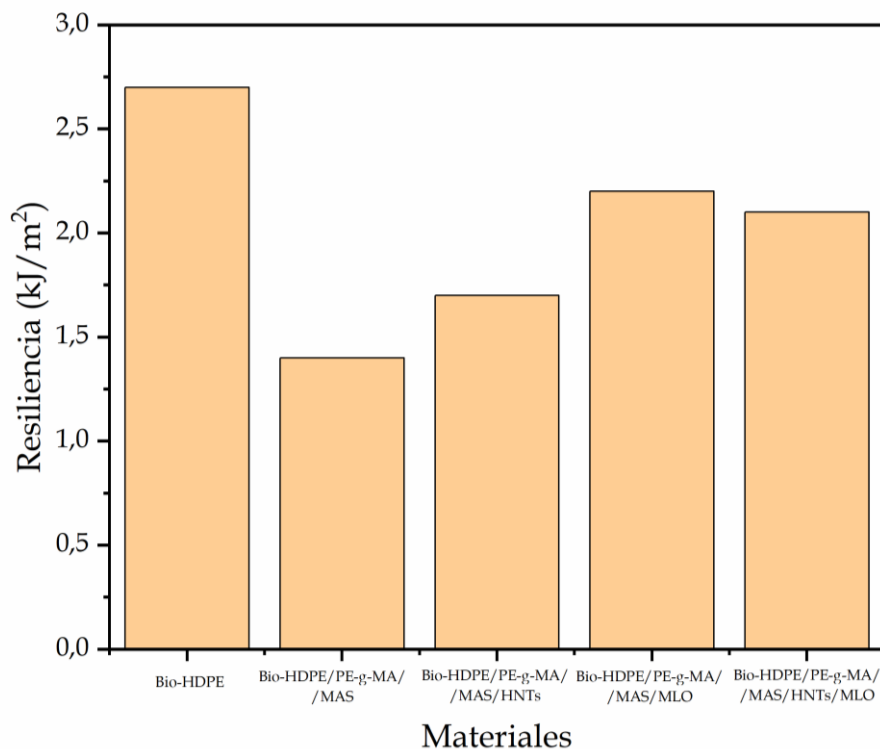


Figura 46: Gráfico de barras del ensayo de impacto Charpy.

## IV. Resultados y discusión

---

Tabla 8: Datos de resiliencia

| Muestra                       | Resiliencia (kJ/m <sup>2</sup> ) |
|-------------------------------|----------------------------------|
| Bio-HDPE                      | 2,7 ± 0,2                        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 1,4 ± 0,1                        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 1,7 ± 0,1                        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 2,2 ± 0,3                        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 2,1 ± 0,3                        |

La mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS presenta una reducción de la resiliencia hasta un valor de 1,4 kJ/m<sup>2</sup>, confirmando en este caso la elevada fragilidad del material comentada en los resultados de tracción, probablemente debida a la proporción de partículas de cáscara de argán utilizadas.

La inclusión de HNTs en la matriz polimérica consigue aumentar en 0,3 kJ/m<sup>2</sup> la resiliencia del material con respecto a la mezcla anterior, presentando una resiliencia de 1,7 kJ/m<sup>2</sup>. Este pequeño aumento puede deberse a la posible interacción entre las partículas de cáscara de argán y los nanotubos, obteniendo cierto efecto reforzante adicional. Además, también es posible que la presencia de HNTs consiga una buena dispersión tanto de las partículas como de los propios HNTs en la matriz polimérica, evitando la formación de agregados que actúen como concentradores de tensiones y acentuando el efecto reforzante de las cargas [73].

En cuanto a la adición del MLO, como cabía esperar, este otorga una resiliencia más elevada al material (2,2 kJ/m<sup>2</sup>) con respecto al resto de mezclas, probablemente debido al efecto plastificante que ejerce sobre las cadenas poliméricas, dándoles mayor movilidad y por tanto mayor capacidad de absorción de energía. Varios estudios han reportado la efectividad del MLO como plastificante para aumentar la resistencia a impacto de materiales frágiles, como el PLA o mezclas de PLA con harina de cáscara de almendra [40].

Por último, la resiliencia presentada por la muestra conteniendo HNTs y MLO (2,1 kJ/m<sup>2</sup>) es muy similar a la presentada por la muestra con MLO, demostrando el gran poder plastificante de este aceite. Aunque la resiliencia de las mezclas no supere a la del Bio-HDPE puro, los resultados demuestran que la adición de HNTs y MLO mejora la compatibilidad entre el MAS y la matriz polimérica, ya que sí que se mejora la resiliencia con respecto a la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS.

### IV.2. Caracterización morfológica

En este apartado se presentan los resultados referentes a la caracterización morfológica de las diferentes muestras, que en este caso se ha realizado mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM).

#### IV.2.1. Caracterización de las partículas de cáscara de argán (MAS)



## IV. Resultados y discusión

En primera instancia, se ha realizado un análisis de las partículas de cáscara de argán, para observar su morfología, geometría y el estado de su superficie. Para ello se presenta la Figura 47, en la cual se observa una imagen FESEM de las partículas de cáscara de argán y dos histogramas, uno para la longitud de las partículas y otro para el diámetro de las mismas. Esta imagen fue tomada de las partículas en forma de harina.

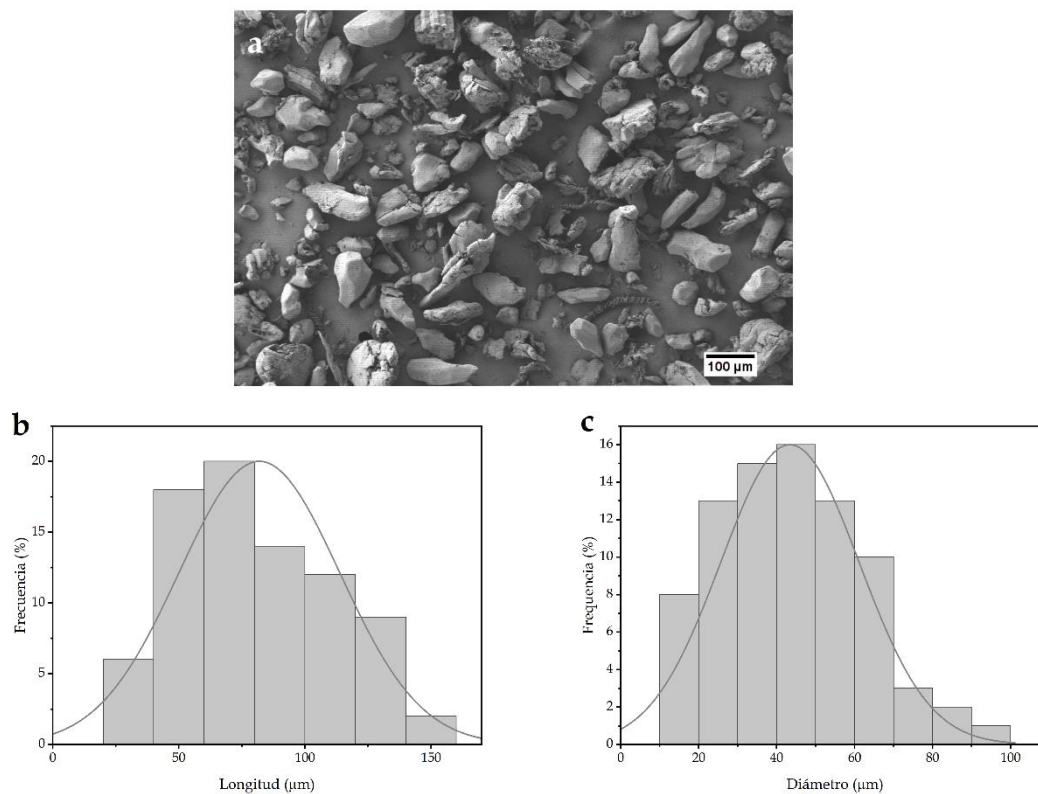


Figura 47: a) Imagen FESEM de las partículas de cáscara de argán con un aumento de 100x y un marcador de 100  $\mu\text{m}$ ; b) Histograma de la longitud de las partículas; c) Histograma del diámetro de las partículas.

El entrelazamiento es uno de los mecanismos más importante en lo referente a materiales compuestos poliméricos. Este mecanismo se basa en la unión entre las cargas añadidas al material y la matriz, que es el polímero. Dicho mecanismo depende en gran parte de la forma de las cargas que se insertan en la estructura del polímero. Como se observa en la Figura 47a, la mayoría de las partículas presentan una superficie rugosa, probablemente a consecuencia del proceso de molienda de las mismas y a la elevada dureza que presentan. Estas cargas exhiben un tamaño del orden de decenas de micras, incluso superando el centenar de micras. Una observación más detallada de las partículas deja entrever cierta porosidad en su superficie (Figura 48), lo cual puede provocar una buena interacción con la matriz del polímero actuando estos poros como puntos de anclaje para el Bio-HDPE. Una estructura muy similar fue observada por Laaziz et. al. [75] cuando estudiaron partículas de cáscara de argán con diferentes tratamientos.

## IV. Resultados y discusión

---

Adicionalmente, se tienen las Figura 47 b y c, las cuales muestran histogramas de la longitud y el diámetro de las partículas, respectivamente, puesto que su geometría es mayormente alargada. Estos histogramas han sido obtenidos a partir de la imagen FESEM presentada, y representan la frecuencia con la que las partículas se sitúan en un rango de tamaño determinado. Como puede verse, las partículas estudiadas tienen una longitud media de 70  $\mu\text{m}$  aproximadamente, aunque se han observado partículas con hasta 150  $\mu\text{m}$  de longitud y por debajo de 50  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, el diámetro medio es de 45  $\mu\text{m}$ , con mínimos por debajo de 20  $\mu\text{m}$  y máximos cercanos a 100  $\mu\text{m}$ . Estos parámetros resultan de interés y deben ser considerados en referencia a las propiedades mecánicas de los materiales en que se introduzcan estas partículas. Ya que partículas demasiado grandes pueden desembocar en una falta de cohesión mecánica, incrementado la heterogeneidad de la mezcla entre ambos materiales. En este sentido, Crespo et. al. [76] observo este efecto en partículas de cáscara de almendra con diámetros superiores a 150  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 48 se puede observar la morfología de una partícula de cáscara de argán con más detalle, la cual presenta una superficie rugosa, como se ha comentado previamente, acentuada por la presencia de huecos en su estructura. Estos huecos juegan un papel importante en la adhesión de estas partículas a la matriz polimérica según Crespo et. al. [76,77], ya que pueden favorecer el entrelazamiento entre el polímero y las partículas. Estos autores reportaron una estructura muy similar en partículas de harina de cáscara de almendra.

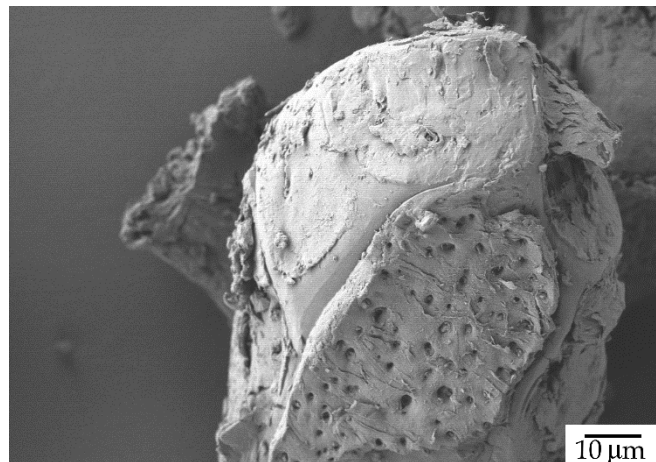


Figura 48: Imagen a 1000x aumentos de la morfología de una partícula de cáscara de argán

### IV.2.2. Caracterización de las mezclas de Bio-HDPE/MAS

Se procede en este apartado a analizar, mediante FESEM, la morfología de las superficies de rotura de probetas de impacto de cada una de las mezclas desarrolladas con base de Bio-HDPE.

La Figura 49 muestra imágenes a 100x aumentos, mientras que la Figura 50 muestra imágenes a 1000x aumentos de la morfología de las superficies de rotura por impacto Charpy de las muestras analizadas. La Figura 49a y la Figura 50a corresponden

## IV. Resultados y discusión

---

al Bio-HDPE puro, el cual presenta la típica superficie irregular, rugosa y cavernosa de un polímero con comportamiento dúctil, como también fue observado por Quiles-Carrillo et. al. [78]. Esto concuerda con las propiedades mecánicas analizadas en el apartado anterior, verificando la ductilidad de este polímero. Gracias a la Figura 49 se observan claramente la fase matriz de un color oscuro, correspondiente al Bio-HDPE y la fase dispersa, correspondiente a las partículas de cáscara de argán, que se muestran con un color blanquecino.

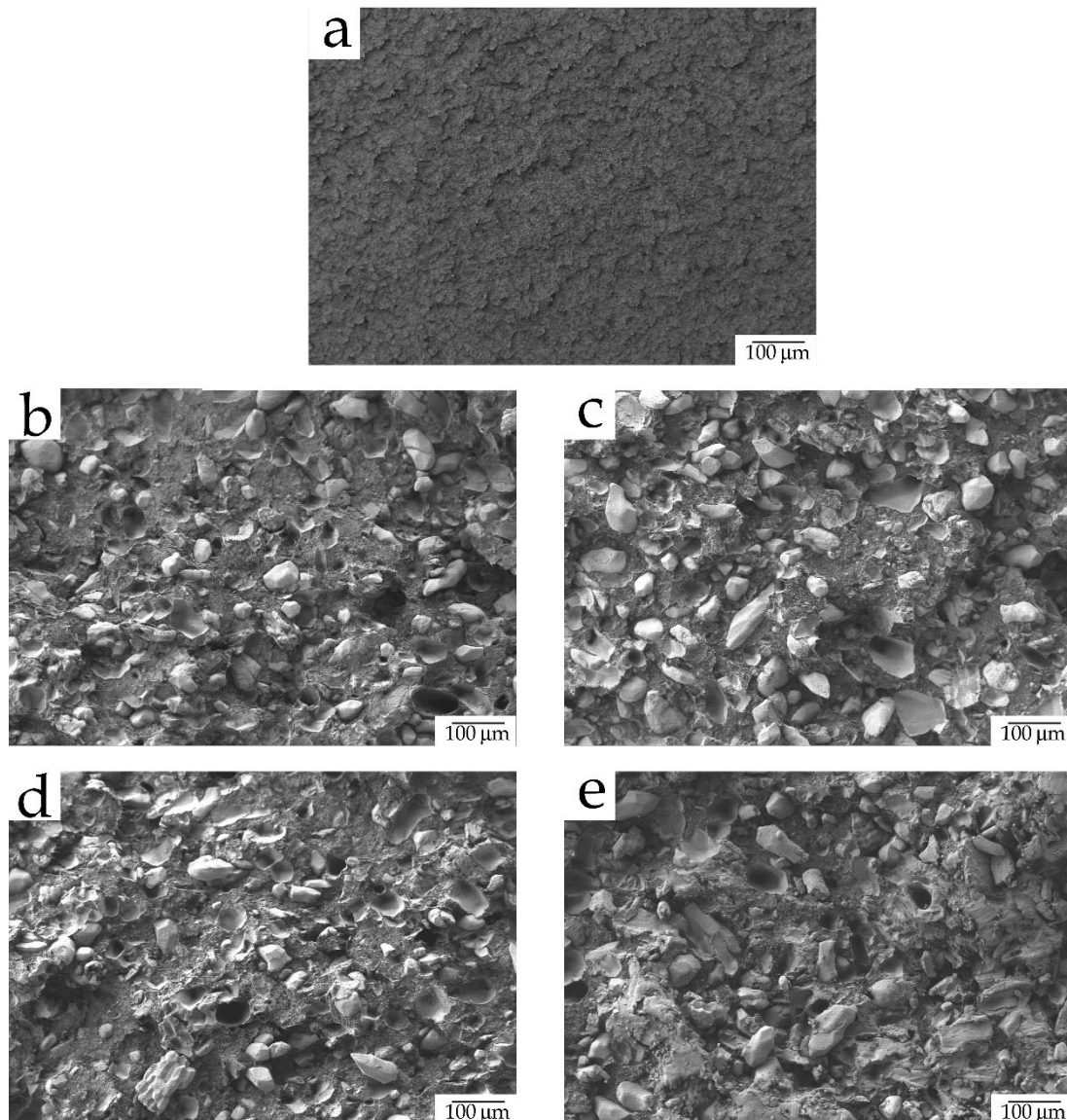


Figura 49: Imágenes FESEM a 100x aumentos de la superficie de rotura de probetas de impacto de: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO

Una vez se incorporan las partículas a la mezcla, estas se introducen en la matriz polimérica, como se muestra en las Figura 50b-e. El hueco que existe entre el borde de

## IV. Resultados y discusión

---

las partículas y la matriz polimérica es muy pequeño en todos los casos, lo que indica cierta interacción entre ambos elementos. Este comportamiento está muy ligado a la acción del PE-g-MA como compatibilizante y verifica el aumento de la rigidez del material en cuanto a módulo elástico en todas las muestras que no tienen MLO en la estructura. Cabe destacar que las muestras de la Figura 50d,e, es decir, las que llevan MLO, presentan estructuras más alargadas y en forma de hilo en la matriz polimérica. Esto es indicativo de una fractura dúctil de la matriz polimérica y demuestra el efecto plastificante del MLO sobre la mezcla, aumentando las propiedades dúctiles del material en gran medida. Este hecho está directamente relacionado con el gran alargamiento a la rotura observado en las propiedades mecánicas. Además, las partículas de cáscara de argán parecen estar más inmersas en la matriz polimérica en las muestras con MLO, lo cual indica un aporte del aceite a la compatibilización entre la carga y la matriz. Quiles-Carrillo et. al. [14] observaron resultados similares al incorporar MLO a mezclas de PLA con partículas de harina de cáscara de almendra.

También es de destacar una disminución en el número de huecos en la matriz polimérica con la adición de HNTs y MLO, Figura 49e. Estos huecos son indicativos del arranque de partículas de cáscara de argán tras la rotura por impacto y, por tanto, de una peor interacción entre el MAS y el Bio-HDPE. A la vista de estos resultados puede afirmarse que tanto el PE-g-MA como el MLO han conseguido que el Bio-HDPE y las partículas de cáscara de argán, que en un principio son incompatibles, actúen de forma sinérgica en una misma mezcla y se muestren más afines.

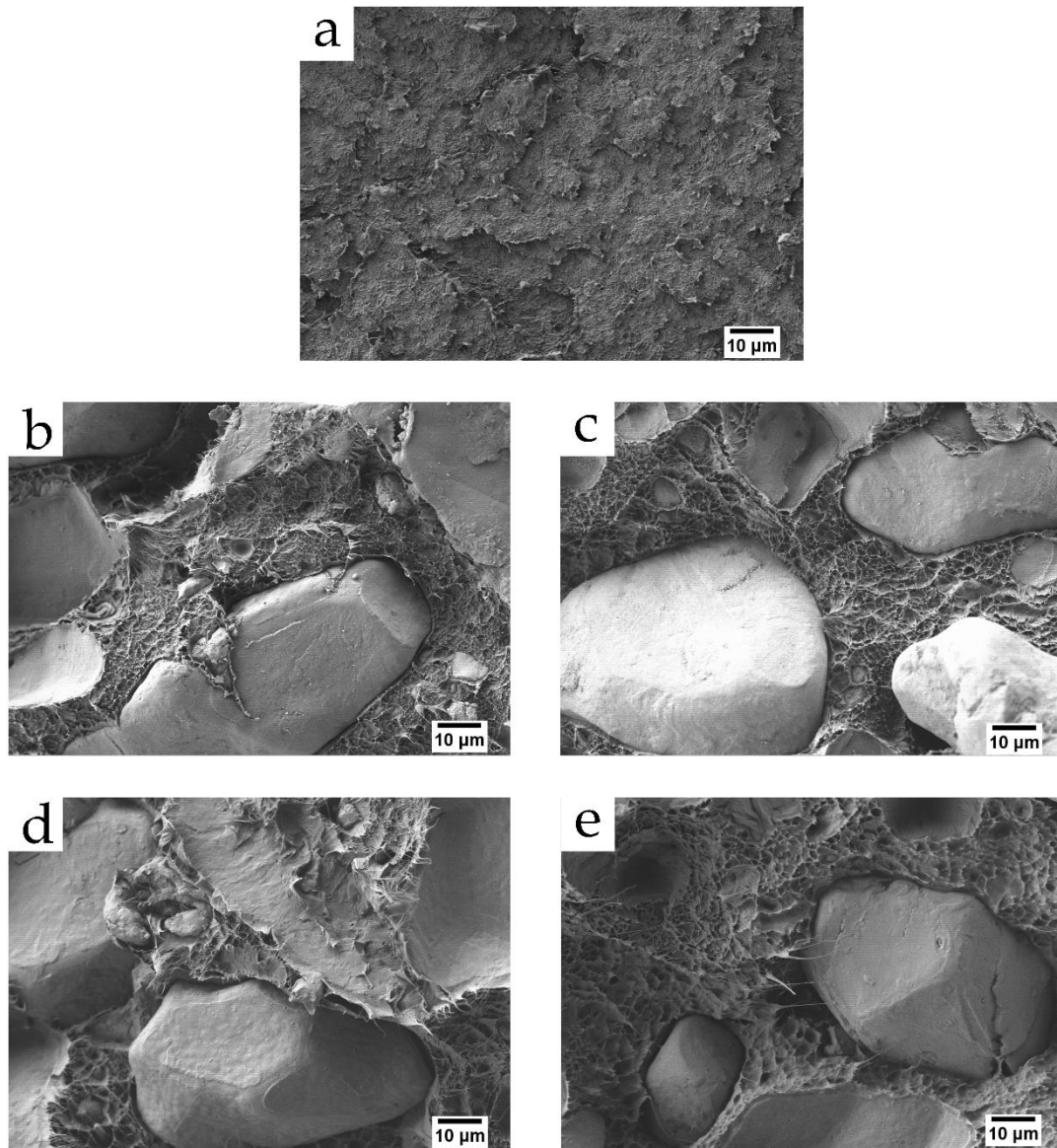


Figura 50: Imágenes FESEM a 1000x aumentos de la superficie de rotura de probetas de impacto de: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO

La presencia de los nanotubos de halloysita en las mezclas puede detectarse en la superficie de las partículas de cáscara de argán en la Figura 50d,f. Sin embargo, debido a su escala considerablemente menor al resto de elementos en la mezcla se ha decidido realizar un análisis a parte, en imágenes con un mayor número de aumentos. Para ilustrar mejor la presencia de los HNTs, se presentan las Figura 51a,b, donde se muestran imágenes a 5000x aumentos de muestras de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs y Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO, respectivamente. Como indican las imágenes, la escala de los nanotubos en este caso es muy inferior a unidades de micras.

## IV. Resultados y discusión

En este contexto, se puede observar una correcta disposición de los nanotubos en la superficie de las partículas de cáscara de argán, indicados en las imágenes mediante círculos. Este comportamiento y afinidad de los HNTs por las partículas lignocelulósicas puede atribuirse a una sinergia entre los grupos hidroxilo de los HNTs, los grupos anhídridos presentes en el PE-g-MA y los grupos hidroxilo presentes en los compuestos lignocelulósicos de las partículas de cáscara de argán [79]. Como era de esperar, la densidad de nanotubos es mayor en la muestra con 7,5 phr de HNTs (Figura 51a), donde estos cubren casi toda la superficie de la partícula de cáscara de argán. Mientras que la muestra con 3,75 phr de HNTs (Figura 51b) presenta pequeñas aglomeraciones de nanotubos en la superficie del MAS. Quizá sea este hecho el responsable del bajo aumento de propiedades mecánicas en cuanto a resistencia mecánica de la muestra con 3,75 phr de HNTs, unido esto al efecto plastificante del MLO.

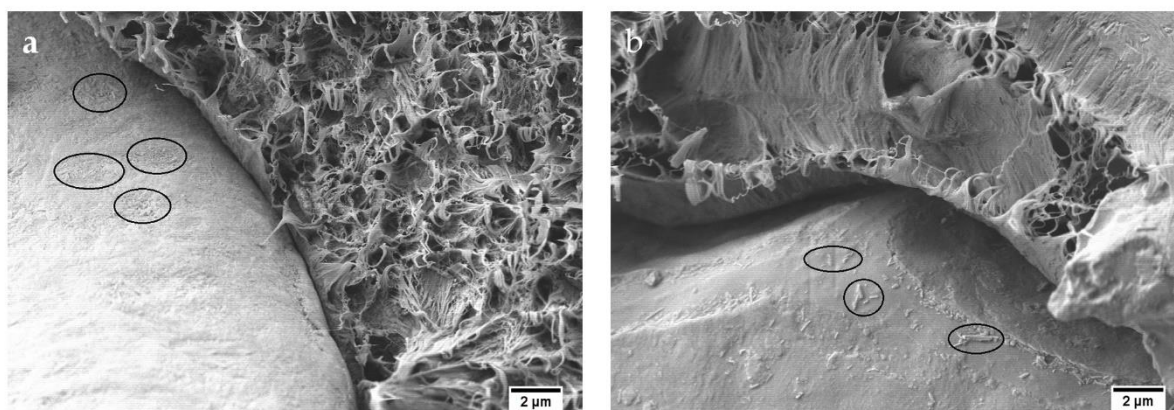


Figura 51: Imágenes FESEM a 5000x de la superficie de fractura de probetas de impacto compatibilizadas con HNTs: a) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs (7,5 phr HNTs); b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO (3,75 phr HNTs)

### IV.3. Caracterización térmica

La caracterización térmica de las diferentes muestras se realizó a partir de los ensayos de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

#### IV.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) resulta especialmente útil para estudiar el comportamiento térmico de un polímero dentro de un rango determinado de temperaturas, gracias a las variaciones de entalpía que el material experimenta durante los fenómenos de cambio de fase y cambio de movilidad de sus cadenas.

En este ensayo se han realizado 3 ciclos diferentes, un ciclo de calentamiento, seguido de un ciclo de enfriamiento lento y un último ciclo de calentamiento. Esto se ha hecho así para asegurar que el análisis térmico durante el segundo ciclo de calentamiento es correcto, eliminando durante el primer ciclo de calentamiento y el ciclo de

## IV. Resultados y discusión

---

enfriamiento lento cualquier rastro de memoria térmica que el polímero pudiera tener a causa de enfriamientos rápidos.

La Figura 52 muestra los termogramas DSC para cada una de las muestras durante el primer ciclo de calentamiento, que va desde los 25 °C hasta los 160 °C. Mientras que la Tabla 9 muestra los parámetros térmicos extraídos de cada uno de los termogramas, en este caso la temperatura de fusión, la entalpía de fusión y la cristalinidad de cada muestra. Se observa como todos los termogramas presentan un único pico endotérmico en todo el rango de temperaturas, correspondiente a la fusión del Bio-HDPE, ya que esta transición térmica requiere del aporte de energía para producirse. En este caso no se ha determinado temperatura de transición vítrea por DSC, ya que la transición vítrea del polietileno es muy baja (-100 °C) [80], y por eso no se observan cambios en la línea base de los termogramas. Respecto al pico de fusión ( $T_m$ ) para todas las muestras, se puede ver como no hay grandes cambios, teniendo el Bio-HDPE puro una  $T_m$  de 134,2 °C y variando el resto de muestras entre 133 °C y 135 °C aproximadamente. Esta transición está relacionada con un cambio de la fase cristalina del polímero a fase amorfa, siendo el punto más alto del pico endotérmico la temperatura a la que la velocidad de fusión es más alta. En primera instancia parece que la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO es la que mayor  $T_m$  presenta, con un valor de 135,5 °C. Sin embargo, este parámetro se analizará con mayor profundidad durante el segundo ciclo de calentamiento, ya que el principal objetivo de este primer ciclo es, como ya se ha comentado, eliminar la posible memoria térmica presente en los materiales que pueda afectar a los resultados. En cuanto a la cristalinidad, en este caso se ha calculado como la relación entre la entalpía de fusión del polímero y la entalpía de fusión del polietileno si este fuera 100 % cristalino (293 J/g para el polietileno [81]), teniendo en cuenta la fracción másica del polímero en la mezcla:

$$X_c(\%) = \frac{|\Delta H_m|}{|\omega \cdot \Delta H_{100\%}|} * 100$$

En este caso parece que la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS es la que mayor cristalinidad ofrece, con un 68,8 %. Este valor hace referencia al porcentaje de las cadenas del polímero que se encuentran ordenadas y que, a efectos físicos, no permiten el paso de la luz a través de su estructura. De igual forma que con el pico de fusión, este valor se analizará con mayor profundidad durante el segundo ciclo de calentamiento, ya que la cristalinidad puede verse bastante afectada si el material ha sido enfriado de forma rápida, no dejando que todo el porcentaje posible de polímero consiga ordenarse.

## IV. Resultados y discusión

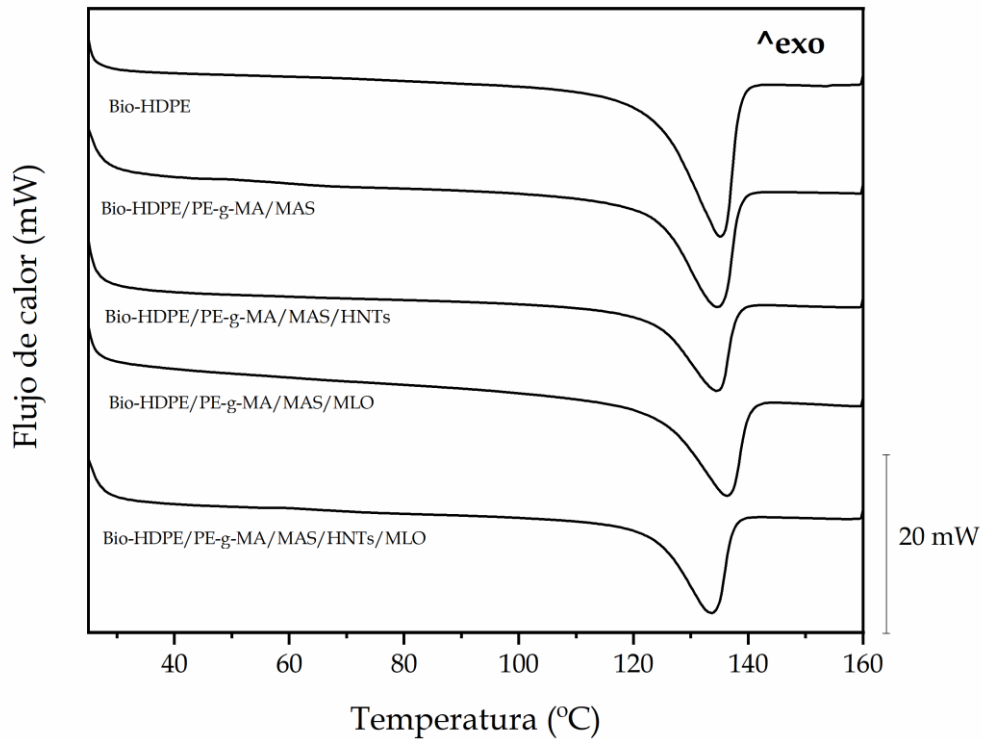


Figura 52: Primer ciclo de calentamiento en DSC

Tabla 9: Datos térmicos obtenidos del primer ciclo de calentamiento en DSC

| Muestra                      | $T_m$ (°C)  | $\Delta H_m$ (J/g <sup>-1</sup> ) | $X_c$ (%)  |
|------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------|
| Bio-HDPE                     | 134,2 ± 0,5 | 161,9 ± 1,5                       | 55,3 ± 0,9 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS         | 133,8 ± 0,3 | 135,0 ± 1,2                       | 68,8 ± 0,7 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs    | 133,7 ± 0,4 | 100,5 ± 1,0                       | 55,1 ± 0,6 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO     | 135,5 ± 0,3 | 100,7 ± 1,2                       | 55,1 ± 0,9 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO | 132,7 ± 0,2 | 112,1 ± 2,0                       | 61,4 ± 0,7 |

Después del primer ciclo de calentamiento, se ha realizado un ciclo de enfriamiento desde los 160 °C hasta 0 °C de forma lenta, para dejar que las cadenas poliméricas del material se reordenen lo máximo posible y de forma natural. La Figura 53 muestra los termogramas de cada una de las mezclas ensayadas para el rango de temperaturas indicado durante el enfriamiento. La Tabla 10 muestra los valores de temperatura de cristalización correspondientes a cada una de las muestras. En este caso, al tratarse de un proceso de enfriamiento, el polímero se encuentra completamente en estado amorfo, hasta llegar al punto de cristalización, identificado por un pico exotérmico en el termograma. A partir de este punto las cadenas del polímero empiezan a reordenarse, correspondiendo el punto más alto del pico con una velocidad más alta de reordenación/cristalización de las cadenas poliméricas. Puede apreciarse como el pico de cristalización aparece a una temperatura menor que en el caso de la fusión, esto se debe a que, al cristalizar, se forman varios núcleos a partir de los cuales crecen los cristales. La formación de estos núcleos requiere de menor energía que el inicio de fusión



## IV. Resultados y discusión

de la estructura del polímero, la cual requiere que cadenas enteras cristalizadas empiecen a romperse.

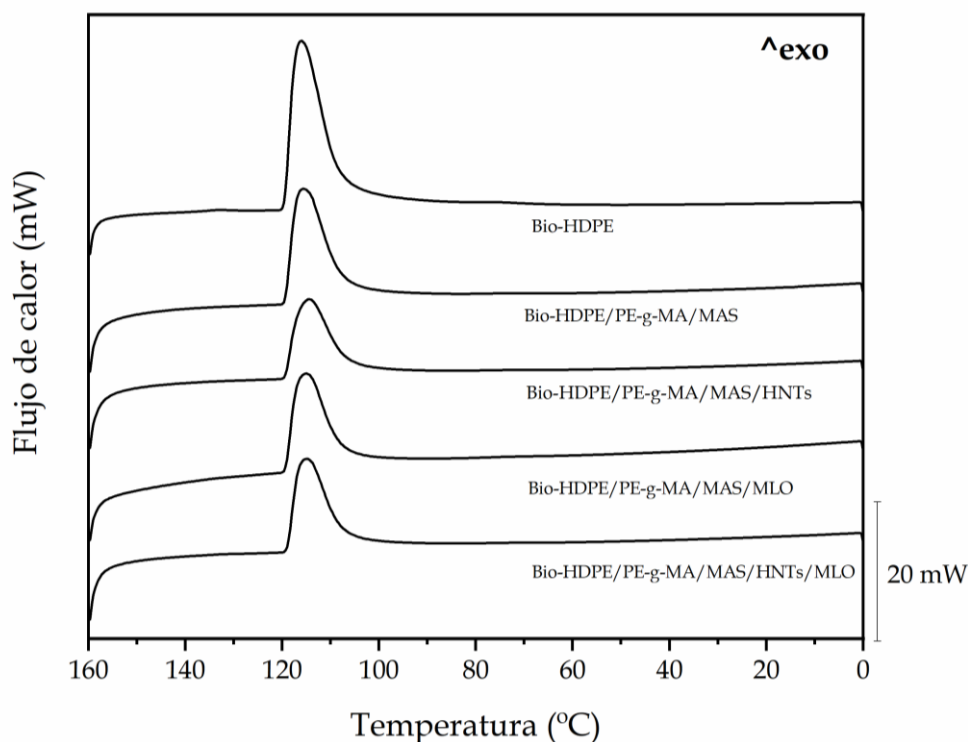


Figura 53: Ciclo de enfriamiento en DSC

Tabla 10: Parámetros enfriamiento DSC

| Muestra                      | $T_c$ (°C)  | $\Delta H_c$ (J/g <sup>-1</sup> ) |
|------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| Bio-HDPE                     | 117,3 ± 0,5 | 177,2 ± 1,5                       |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS         | 116,5 ± 0,3 | 136,3 ± 1,2                       |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs    | 115,1 ± 0,4 | 99,2 ± 1,0                        |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO     | 115,7 ± 0,3 | 107,1 ± 1,2                       |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO | 115,7 ± 0,2 | 116,2 ± 2,0                       |

Por último, se tiene el segundo ciclo de calentamiento, a partir del cual se realiza el análisis térmico de los materiales, ya que toda la memoria térmica del material ha sido previamente eliminada a través del primer ciclo de calentamiento y el ciclo de enfriamiento. Este ciclo muestra la variación del flujo de calor a lo largo del rango de temperaturas 0 - 250 °C. La Figura 54 muestra los termogramas correspondientes a este segundo ciclo de calentamiento para cada una de las muestras; mientras la Tabla 11 recoge los valores de temperatura de fusión ( $T_m$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y cristalinidad ( $X_c$ ).

De igual forma que en el primer ciclo de calentamiento, solo se observa la temperatura de fusión en los termogramas, ya que la transición vítrea del polietileno es

## IV. Resultados y discusión

---

demasiado baja. La temperatura de transición vítrea será obtenida a partir del ensayo dinámico-mecánico-térmico posteriormente.

En el caso del Bio-HDPE puro, esta muestra un punto de fusión de 131 °C y una cristalinidad del 66,3 %. Valores similares fueron reportados por Quiles-Carrillo et. al. [82].

Con la incorporación de las partículas de cáscara de argán junto con el PE-g-MA en la matriz de Bio-HDPE, la temperatura de fusión decrece ligeramente hasta 130,4 °C, esto es principalmente debido a la poca estabilidad térmica intrínseca de las partículas de cáscara de argán, al estar formadas por compuestos lignocelulósicos orgánicos. Por otro lado, la cristalinidad de la mezcla aumenta hasta un 74,2 %, lo cual se atribuye a la capacidad de las partículas de cáscara de argán para actuar como elementos que inducen un efecto de nucleación heterogénea que facilita la formación de cristales durante el enfriamiento. Es decir, se crean más puntos a partir de los cuales los cristales empiezan a crecer y el proceso de cristalización se ve catalizado en cierto modo. Este fenómeno fue observado por Essabir et. al. [27] al incorporar partículas de cáscara de argán en una matriz de polipropileno. Dicho efecto se ve acentuado por la presencia del PE-g-MA, que al actuar como compatibilizante aumenta la dispersión de las partículas en la matriz, creando mayor número de puntos de crecimiento de cristales.

En relación al efecto de los nanotubos de halloysita (HNTs) en la mezcla, se observa un claro aumento de la  $T_m$  hasta los 133,1 °C. Esto es debido al hecho de que los HNTs poseen cierta naturaleza aislante frente a la transmisión de calor, lo cual es común en materiales basados en arcilla, como es este caso. Un fenómeno muy similar fue observado por Tas et. al. [83] al estudiar la temperatura de fusión de mezclas de polietileno y nanotubos de halloysita (PE/HNTs). La cristalinidad se ve reducida en cierta medida hasta un 60,4 %. A pesar de que los HNTs también pueden actuar como agentes que favorecen la nucleación heterogénea y, por tanto, el crecimiento de cristales; es posible que debido a que en la mezcla hay una combinación de dos agentes nucleantes (MAS y HNTs), estos estén provocando un exceso debido al contacto partícula-partícula entre ellos mismos, limitando de cierta manera el espacio disponible para que los cristales crezcan [84]. Esta es la razón por la que la cristalinidad en la mezcla disminuye.

El MLO no varía en gran medida la temperatura de fusión, presentando la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO una  $T_m$  de 131,2 °C frente a los 131 °C del Bio-HDPE puro. Al mismo tiempo, la cristalinidad apenas se ve reducida en un 2,4 % con respecto al Bio-HDPE puro. El MLO actúa como compatibilizante y puede favorecer la dispersión de las partículas de cáscara de argán en la matriz de Bio-HDPE, aumentando el crecimiento cristalino al crear un mayor número de núcleos de crecimiento de cristales [85]. Sin embargo, en este caso no se aprecia un claro aumento de la cristalinidad, aunque la variación en el parámetro no es especialmente destacado, aunque sea a la baja, debido a la plastificación de las cadenas poliméricas. Por otro lado, si se compara esta muestra con la de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, sí que se ha aumentado la  $T_m$  en cierta medida, mientras que la cristalinidad se ha visto disminuida.

Por último, la muestra que presenta un sistema combinado de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO prácticamente no produce cambios ni en la temperatura de

## IV. Resultados y discusión

fusión ni en la cristalinidad con respecto al Bio-HDPE puro. Reduciendo ambos muy ligeramente hasta 130,4 °C y 65,1 %, respectivamente. Respecto a la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, la temperatura de fusión no se ha visto modificada, sin embargo, la cristalinidad sí que ha disminuido desde 74,2 hasta 65,1 %.

A partir de los resultados obtenidos, puede concluirse que las cargas y compatibilizantes utilizados no varían prácticamente el punto de fusión del Bio-HDPE, llegando incluso a aumentar este valor en el caso de los HNTs, aumentando también, por tanto, la estabilidad térmica de la mezcla.

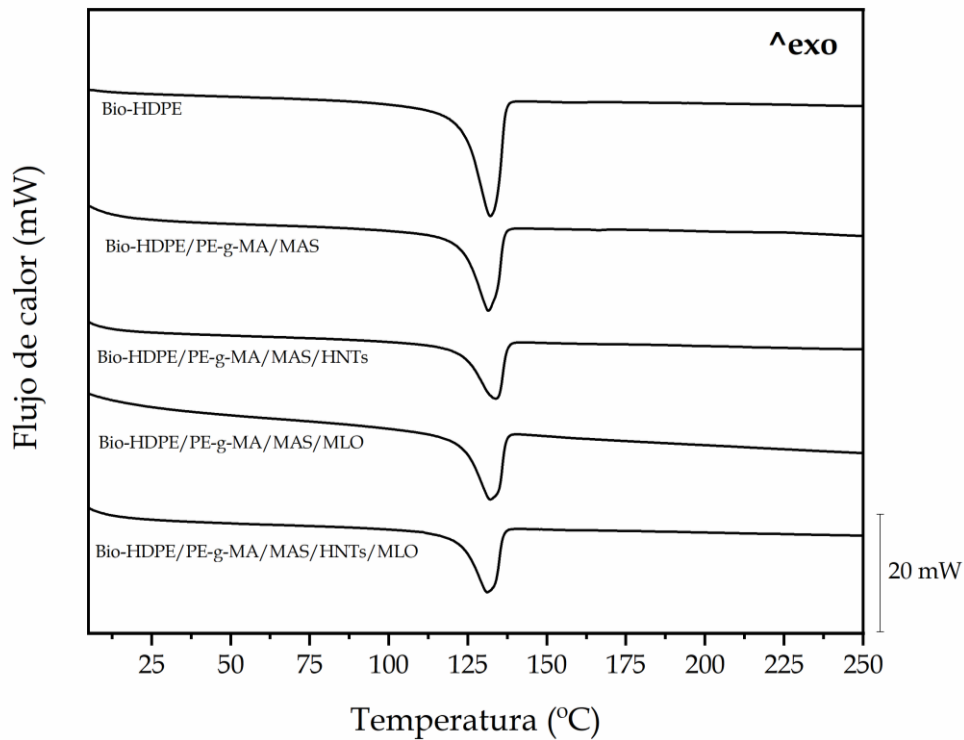


Figura 54: Segundo ciclo de calentamiento en DSC

Tabla 11: Parámetros térmicos segundo ciclo de calentamiento en DSC

| Code                          | $T_m$ (°C)  | $\Delta H_m$ (J/g <sup>-1</sup> ) | $X_c$ (%)  |
|-------------------------------|-------------|-----------------------------------|------------|
| Bio-HDPE                      | 131,0 ± 0,5 | 194,2 ± 1,5                       | 66,3 ± 0,9 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 130,4 ± 0,3 | 145,7 ± 1,2                       | 74,2 ± 0,7 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 133,1 ± 0,4 | 110,3 ± 1,0                       | 60,4 ± 0,6 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 131,2 ± 0,3 | 116,7 ± 1,2                       | 63,9 ± 0,9 |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 130,4 ± 0,2 | 118,8 ± 2,0                       | 65,1 ± 0,7 |

### IV.3.2. Termogravimetría (TGA)

La técnica de termogravimetría tiene gran utilidad para estudiar los procesos de degradación de los polímeros y analizar su estabilidad térmica. En este caso se ha empleado para ver como varía la masa de las muestras con la temperatura, alcanzando

## IV. Resultados y discusión

temperaturas muy superiores a las vistas durante el DSC. La Figura 55 muestra como varía el porcentaje de masa de cada una de las muestras a medida que aumenta la temperatura desde unos 43 °C hasta 700 °C. Para poder determinar de forma más precisa la temperatura de degradación de cada una de las mezclas se ha obtenido la primera derivada de las curvas TGA de cada muestra, esta indica la velocidad de degradación del material ensayado. Esto se ve ilustrado en la Figura 56. La Tabla 12 recoge los principales parámetros térmicos extraídos de las dos figuras previamente mencionadas. En este caso se han analizado la temperatura a la cual el material ha perdido un 5% de su masa ( $T_{5\%}$ ); la temperatura de degradación ( $T_{deg}$ ), considerada como la temperatura a la cual se produce el máximo absoluto en la gráfica de la DTG; y la masa residual en porcentaje que queda al terminar el ensayo.

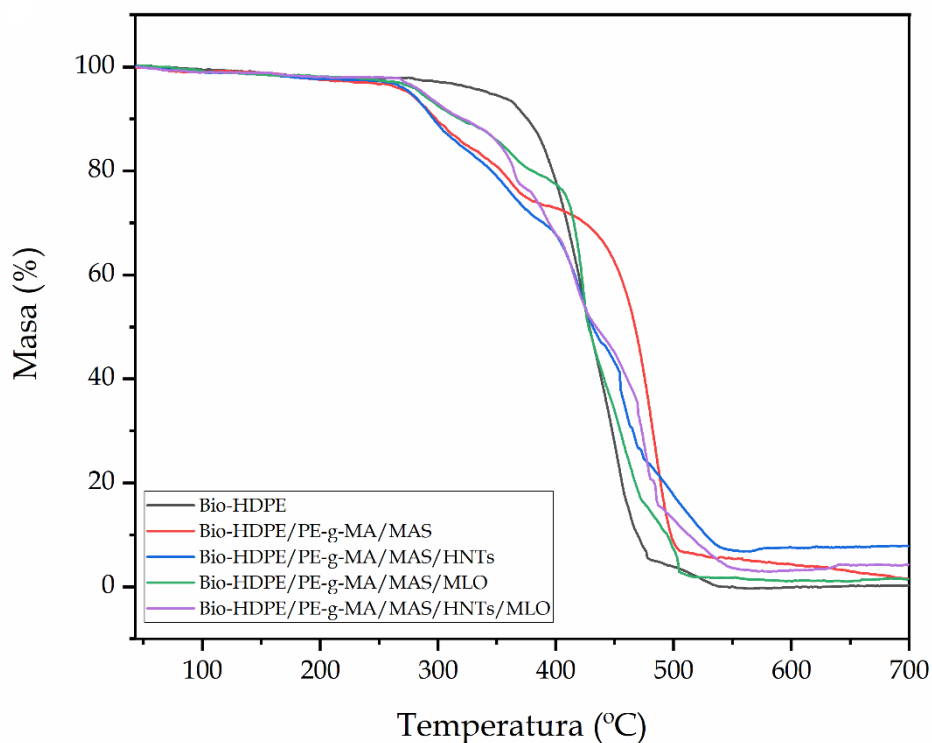


Figura 55: Gráfico TGA variación de masa con la temperatura

## IV. Resultados y discusión

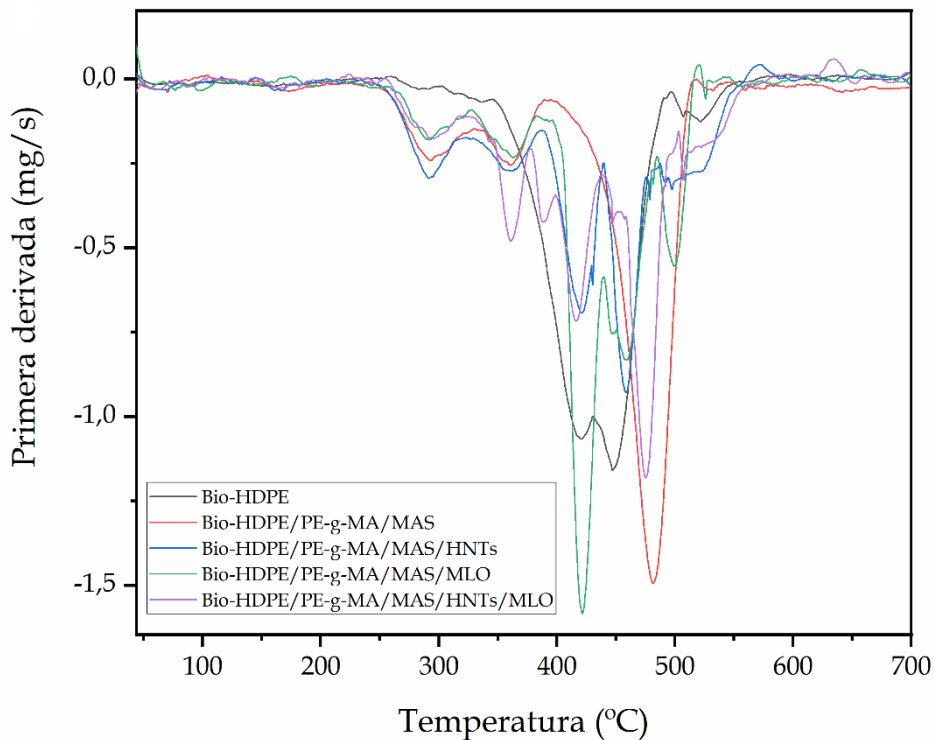


Figura 56: Primera derivada (DTG) de la curva TGA

Tabla 12: Principales parámetros obtenidos del ensayo de termogravimetría

| Muestra                       | T <sub>5%</sub> (°C) | T <sub>deg</sub> (°C) | Masa residual (%) |
|-------------------------------|----------------------|-----------------------|-------------------|
| Bio-HDPE                      | 342,8 ± 0,9          | 447,3 ± 2,2           | 0,3 ± 0,1         |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 275,8 ± 1,2          | 481,3 ± 1,7           | 1,5 ± 0,1         |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 276,8 ± 1,3          | 458,3 ± 1,5           | 7,8 ± 0,2         |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 285,3 ± 0,8          | 421,8 ± 1,8           | 1,5 ± 0,2         |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 287,8 ± 1,1          | 475,3 ± 0,9           | 4,3 ± 0,1         |

El Bio-HDPE puro mostró una temperatura para una degradación del 5 % de su masa (T<sub>5%</sub>) de aproximadamente 343 °C, mientras que su temperatura de máxima velocidad de degradación (T<sub>deg</sub>) se sitúa en 447 °C. Puede verse en la Figura 55 como su degradación se produce en una sola fase, descendiendo la masa hasta un valor residual del 0,3 % a los 550 °C aproximadamente. Un perfil térmico muy similar fue observado por Montanes et. al. [86] para muestras de Bio-HDPE puro.

La incorporación de partículas de cáscara de argán, junto con compatibilizantes y cargas reforzantes adicionales parece haber disminuido la temperatura de degradación inicial hasta valores de entre 275 y 290 °C. Esto puede atribuirse principalmente a la presencia de partículas de cáscara de argán en la matriz polimérica, que disminuyen la estabilidad térmica del material en cierta manera, como se ha comentado previamente en DSC. Essabir et. al. [28] reportaron este comportamiento en cargas lignocelulósicas de cáscara de almendra introducidas en una matriz de polipropileno. Puede observarse

## IV. Resultados y discusión

---

como todas las muestras a excepción del Bio-HDPE puro exhiben una degradación en varias fases. Particularmente, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS presenta una degradación en tres fases, atribuida a las degradaciones de la hemicelulosa y la pectina (280-340 °C); la degradación de la celulosa (340-448 °C); y la degradación de la lignina (448-477 °C). Todos estos compuestos están presentes en las partículas de cáscara de argán [28,87], y por tanto esta degradación multifase aparece en todas las muestras excepto en el Bio-HDPE puro.

Las mezclas que tienen MLO en su composición presentan una estabilidad térmica al inicio de la degradación mayor que el resto de mezclas, demostrando un efecto positivo del MLO respecto a la estabilidad térmica.

Referente al pico de máxima velocidad de degradación, este ha aumentado en todos los casos frente al Bio-HDPE puro a excepción de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO. Este hecho está muy ligado al efecto compatibilizante del PE-g-MA, que gracias al grupo anhídrido maleico en su estructura es capaz de interactuar muy bien con las cargas reforzantes de micronizado de argán y nanotubos de halloysita [73]. Consiguiendo una buena dispersión de las cargas y retrasando la aparición del pico de máxima degradación hasta valores de 481,3 y 458,3 °C para las muestras de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS y Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs, respectivamente. En el caso de los HNTs, su estructura tubular hueca, que es capaz de retener diferentes moléculas en su interior, es la responsable de retrasar el transporte de masa de los productos de degradación, como fue reportado por Singh et. al. [73]. En la gráfica de la DTG se observan varios picos de degradación, correspondientes a cada una de las fases de degradación comentadas previamente, exceptuando el Bio-HDPE que presenta un pico de gran tamaño principal, debido a su degradación en una sola fase.

Por último, la masa residual puede verse reflejada en la Figura 55 como el valor asintótico que alcanza cada una de las gráficas en el TGA, indicando un valor de masa constante con la temperatura. De acuerdo a estos resultados, todas las muestras tienen mayor masa residual que el Bio-HDPE puro. Esto resulta especialmente lógico en el caso de los HNTs, ya que son elementos inorgánicos que poseen una temperatura de degradación muy alta [73]. En este caso la muestra con 7,5 phr de HNTs retiene una masa residual del 7,8 %, mientras que la muestra con 3,75 phr de HNTs mantiene un 4,3 % de masa residual, siendo por tanto resultados bastante razonables teniendo en cuenta que la temperatura alcanzada durante el ensayo no es suficiente para degradar los HNTs. La introducción de las cargas lignocelulósicas de argán también provocó cierto incremento en la masa residual, ya que ciertos componentes de estas cargas no se degradan a 700 °C, como fue reportado por Liminana et. al. [51] en partículas de cáscara de almendra.

Los resultados obtenidos indican que, en general, la adición de las cargas y compatibilizantes utilizados mejoran la estabilidad térmica del Bio-HDPE en términos de degradación.

### IV.4. Caracterización térmica-dinámica-mecánica (DMTA)

El análisis térmico-dinámico-mecánico permite observar como varía el comportamiento mecánico del material ensayado con la temperatura, y además esta técnica es muy útil para determinar con precisión la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del material en cuestión. Concretamente, se analiza como varían el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el coeficiente de amortiguamiento o tangente de  $\delta$  ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura.

Se presentan la Figura 57 y Figura 58; que muestran como varían el módulo de almacenamiento y la tangente de  $\delta$ , respectivamente, en un rango de temperatura de entre  $-150$  y  $120$  °C, para cada una de las muestras estudiadas. La Tabla 13 recoge los parámetros que se han extraído de las figuras mencionadas. Se muestran valores del módulo de almacenamiento antes (a  $-140$  °C) y después ( $-25$  °C) de la transición vítrea, así como a los  $100$  °C, de cada uno de los materiales, para ver como evoluciona la rigidez con la temperatura. Para obtener el valor de transición vítrea, se ha decidido obtenerlo a partir del máximo del pico que aparece en el gráfico de  $\tan \delta$ , ya que parece ser el pico mejor definido, aunque también podría obtenerse a partir del módulo de almacenamiento o del de pérdidas.

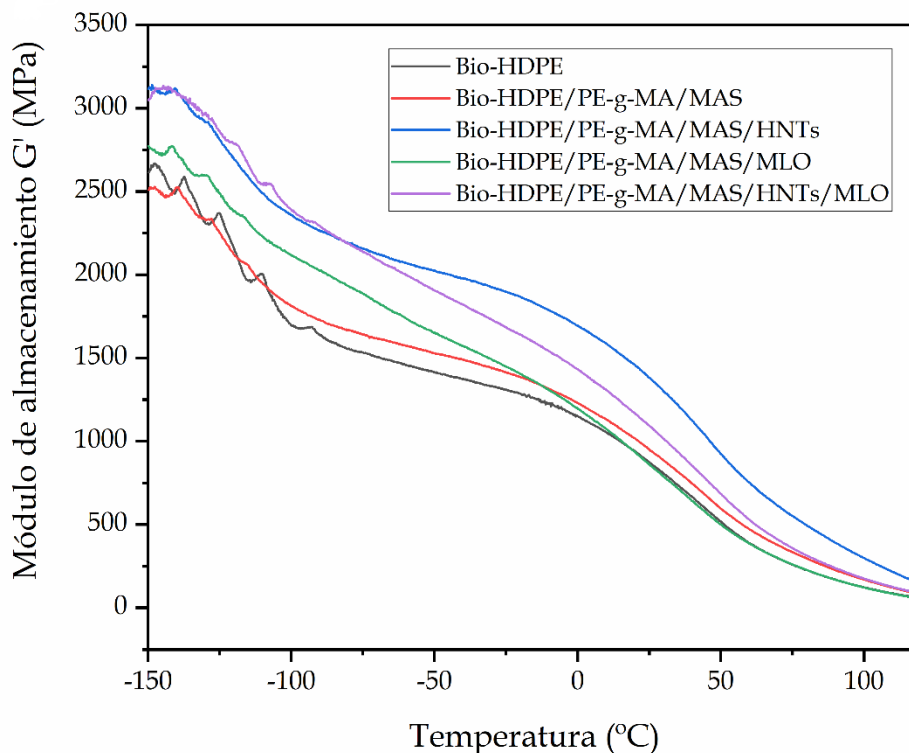


Figura 57: Análisis DMTA del módulo de almacenamiento.

## IV. Resultados y discusión

---

Referente al módulo de almacenamiento, se observa como este disminuye a medida que aumenta la temperatura, esto es debido a un aumento en la movilidad de las cadenas poliméricas con la temperatura, que disminuye la rigidez del polímero y lo hace más dúctil. El Bio-HDPE puro muestra un primer descenso de  $G'$  hasta aproximadamente  $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , el cual viene asociado a la transición vítrea del polímero, para luego seguir descendiendo debido a un ablandamiento de la matriz polimérica. Quiles-Carrillo et. al. observaron un perfil muy similar para esta poliolefina [78]. La adición de MAS y PE-g-MA en la matriz aumenta un poco el valor de  $G'$  en todo el rango de temperatura con respecto al Bio-HDPE puro. Concretamente, se produce un aumento a  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  desde 2513 MPa (Bio-HDPE) hasta 2523 MPa (Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS). Este efecto se acentúa a medida que la temperatura desciende, aumentando  $G'$  desde 1309 hasta 1413 MPa a  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , debido a un aumento en la rigidez de la mezcla por el efecto reforzante de las partículas de cáscara de argán [27]. Si se analiza el cambio de módulo entre  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$  se puede confirmar que se ha pasado la transición vítrea, pasando el material de un comportamiento vítreo a un comportamiento viscoelástico. Como era de esperar, la presencia de HNTs en la matriz aumenta drásticamente el módulo de almacenamiento, llegando a valores de 3111 y 1898 MPa a  $-140\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, a comparación de los valores obtenidos para el Bio-HDPE puro. Esto es indicativo de un claro aumento en la rigidez del material, confirmando los resultados comentados en la sección de propiedades mecánicas, asociado a una gran dispersión de los HNTs en la matriz. Provocando de esta forma una disminución de la movilidad de las cadenas poliméricas debido a interacciones físicas entre los nanotubos y cadenas adyacentes [88]. En el caso de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO, se observaron valores superiores de módulo de almacenamiento hasta los  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  en comparación con el Bio-HDPE puro y la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Por otro lado, el módulo resultó inferior en el último tramo de temperaturas, hasta los  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Esta reducción puede asociarse al efecto plastificante del MLO. Aunque, debido a que la diferencia no es muy grande y dado el aumento del módulo en la sección inicial del diagrama, puede decirse que el MLO actuó como elemento dispersivo de las partículas de cáscara de argán, en combinación con el PE-g-MA. Quiles-Carrillo et. al. [78] observaron un comportamiento muy similar estudiando el efecto del MLO para compatibilizar mezclas de Bio-HDPE y PLA. Por último, el efecto combinado de los HNTs (3,75 phr) y el MLO (3,75 phr) aumenta la rigidez del Bio-HDPE en todo el rango de temperatura, pero de una forma menos acentuada que la muestra con 7,5 phr HNTs. Esto es lógico puesto que la concentración es menor en este caso. Dado el aumento de módulo  $G'$  en esta última muestra, puede deducirse una buena compatibilización y efecto dispersivo del MLO hacia los HNTs y el MAS.

En cuanto al análisis de la evolución del coeficiente de amortiguamiento ( $\tan \delta$ ) con la temperatura, se muestra el gráfico de la Figura 58 con una ampliación de la zona donde se encuentran los picos referentes a la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ).

El pico observado a  $-115\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el Bio-HDPE puro corresponde a una relajación y de las cadenas poliméricas, la cual está directamente relacionada con su  $T_g$  [89], la cual se ha considerado como el máximo del pico. Este valor es muy similar a los observados en otros estudios [78]. Puede apreciarse una segunda relajación, llamada relajación  $\alpha$ , que aparece entre los  $50$  y  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  y viene indicada por un pico de gran tamaño. Esta



## IV. Resultados y discusión

relajación está asociada a un proceso de cizallamiento interlaminar y se divide en dos procesos ( $\alpha$  y  $\alpha'$ ), probablemente debido a la falta de homogeneidad de las regiones cristalinas [90]. La adición de cargas reforzantes y compatibilizantes no produce cambios significativos en la  $T_g$ . En el caso de las muestras de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS y Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs, se produce una reducción de 3-4 °C, mientras que el MLO la reduce aún más, unos 5 °C. Resulta lógico que la muestra con 7,5 phr de MLO posea la menor  $T_g$ , debido al efecto plastificante que el MLO ejerce sobre las cadenas poliméricas, dándoles mayor movilidad. En relación a la muestra combinada con 3,75 phr HNTs y 3,75 phr MLO, estos parecen ejercer un efecto sinérgico que desplaza el pico de transición vítrea +1 °C aproximadamente. Esto puede estar asociado a una buena dispersión de los HNTs en la matriz polimérica, catalizada por el MLO, que logran inmovilizar las cadenas poliméricas en cierta medida. Por otro lado, a comparación de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, la inclusión de MLO y HNTs ha conseguido aumentar tanto el módulo elástico a lo largo de todo el rango de temperaturas como la temperatura de transición vítrea en casi 4 °C. Esto significa que con la adición de ambos componentes se ha conseguido aumentar tanto la rigidez como la estabilidad térmica de la mezcla inicial.

En conclusión, la estabilidad térmica en cuanto a transición vítrea solo pudo ser mejorada con la combinación de todos los elementos, mostrando la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO una  $T_g$  de -114,3 °C, frente a los -115 °C del Bio-HDPE puro.

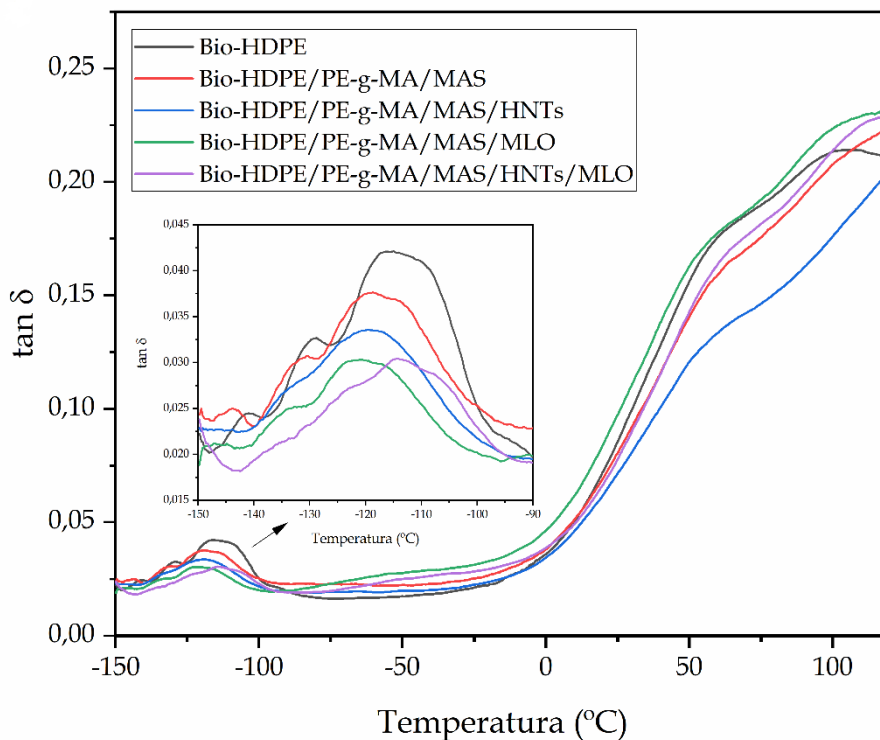


Figura 58: Análisis DMTA de la tangente de  $\delta$ .

## IV. Resultados y discusión

---

Tabla 13: Parámetros extraídos del ensayo DMTA

| Parts                        | G' (MPa) a<br>-140 °C | G' (MPa) at<br>-25 °C | G' (MPa)<br>at 100 °C | T <sub>g</sub> BIO-HDPE<br>(°C)* |
|------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------------|
| Bio-HDPE                     | 2513 ± 30             | 1309 ± 14             | 124 ± 2               | -115,0 ± 1,1                     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS         | 2523 ± 25             | 1413 ± 16             | 170 ± 4               | -118,7 ± 1,3                     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs    | 3111 ± 39             | 1898 ± 20             | 299 ± 8               | -119,0 ± 2,0                     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO     | 2730 ± 31             | 1449 ± 17             | 127 ± 2               | -120,5 ± 3,2                     |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO | 3090 ± 37             | 1685 ± 23             | 176 ± 5               | -114,3 ± 1,2                     |

\* La T<sub>g</sub> se ha obtenido mediante el criterio del máximo de la tan δ

### IV.5. Caracterización colorimétrica

En este apartado se procede a analizar las propiedades referentes al aspecto visual de las diferentes muestras. Teniendo en cuenta que se trata de materiales que tratan de imitar la madera o WPC, este aspecto es muy importante, ya que determinará cuan cerca de la madera se encuentran los materiales desarrollados. Imitando en este caso a maderas rojizas.

El color, la luminancia y la transparencia son formas de cuantificar el aspecto visual, y como se ha comentado, son importantes ya que de ellos depende el impacto que el material produce sobre un consumidor cuando este se fija en un producto hecho de este material.

La Figura 59 muestra el aspecto visual de probetas características del ensayo de tracción, mientras que la Tabla 14 incluye los valores de las coordenadas de color de las mezclas de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Puede observarse como en este caso todas las muestras son opacas, es decir, carecen de transparencia. Esto es debido a que la base del material es Bio-HDPE, el cual es un polímero semicristalino, y como se ha observado durante el análisis térmico, su cristalinidad es superior al 60%. La estructura cristalina del polímero no permite el paso de la luz y por ello todas las muestras presentan opacidad [91].

## IV. Resultados y discusión

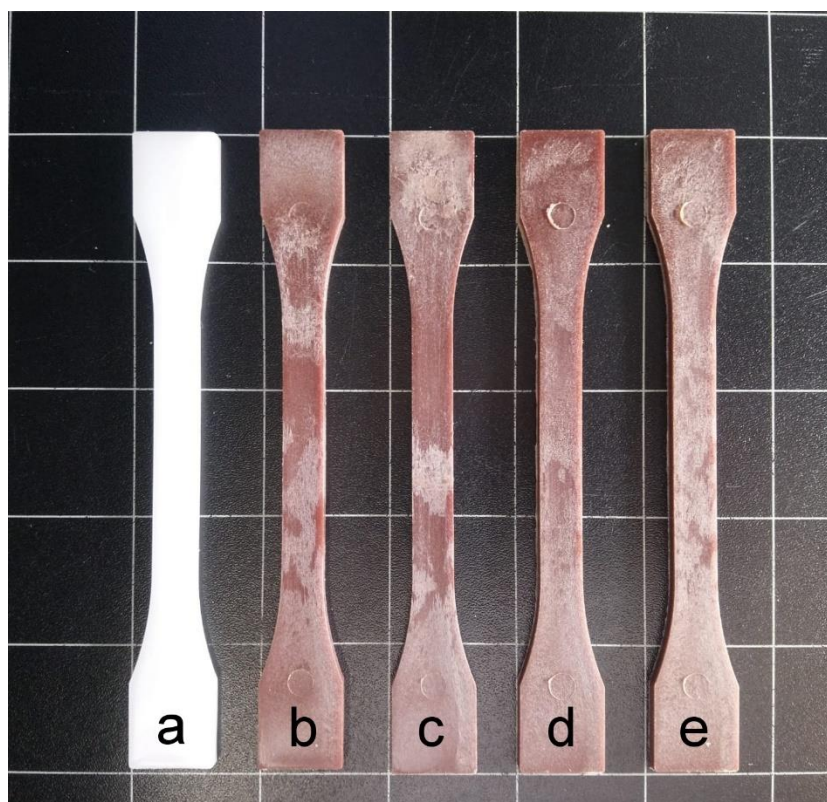


Figura 59: Apariencia visual de las muestras: a) Bio-HDPE; b) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS; c) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs; d) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO; e) Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO

Con el objetivo de analizar las variaciones de color y luminancia, se midieron las coordenadas de color  $L^*a^*b^*$  del espacio cromático de probetas inyectadas normalizadas para el ensayo de tracción de cada uno de los materiales.

Tabla 14: Parámetros de luminancia y coordenadas de color de las muestras

| Muestra                      | $L^*$          | $a^*$            | $b^*$            |
|------------------------------|----------------|------------------|------------------|
| Bio-HDPE                     | $72,7 \pm 0,3$ | $-2,29 \pm 0,01$ | $-5,35 \pm 0,07$ |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS         | $37,6 \pm 0,7$ | $6,21 \pm 0,48$  | $4,95 \pm 0,61$  |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs    | $39,2 \pm 2,4$ | $5,76 \pm 0,37$  | $5,05 \pm 1,12$  |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO     | $36,1 \pm 0,2$ | $5,53 \pm 0,31$  | $4,23 \pm 0,06$  |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNT/MLO | $37,0 \pm 0,1$ | $5,21 \pm 0,16$  | $4,39 \pm 0,24$  |

La luminancia ( $L^*$ ) es indicativa de la claridad de un color y de un acercamiento al color blanco. El Bio-HDPE puro presenta una claridad bastante elevada comparado con el resto de las muestras, ello debido a su característico color blanco, mientras que el resto de las muestras presentan colores marrones de diferentes tonalidades con una luminancia reducida por la adición de compatibilizantes y cargas. La luminancia varía desde un valor de 72,7 para el Bio-HDPE, hasta valores en el rango de 36-39 para el resto de muestras. Este alejamiento del color blanco se origina principalmente en la presencia

## IV. Resultados y discusión

---

de partículas de argán y de MLO en las mezclas, ya que el color intrínseco de estos componentes es marrón y marrón amarillento.

En cuanto a la coordenada de color  $a^*$ , esta mide el cambio de color entre el verde (negativo) y el rojo (positivo). En el caso del Bio-HDPE, este presenta un valor negativo pero cercano a 0, -2,29 en este caso, debido a la proximidad al color blanco del material. Un valor similar fue observado por Rojas-Lema et. al. [92] en films de Bio-HDPE puro. El resto de materiales presentan valores positivos y bastante similares entre sí, debido a un color marrón característico del micronizado de argán a partir de cáscara de semillas [93]. No obstante, se aprecia un pequeño cambio entre las muestras que tienen MLO de las que no lo tienen. Ya que las muestras con MLO presentan un color marrón más oscuro, y, por tanto, tienen un valor de  $a^*$  menos que las muestras que no llevan MLO. Estas últimas tienen un color marrón más claro y por tanto más cercano al rojo puro. Esto puede estar originado en la tendencia del MLO a llevar la coordenada  $a^*$  hacia valores más negativos, como ya fue observado por Quiles-Carrillo et. al. [94]. Esto justifica la disminución de este parámetro desde 6,21 y 5,76 para el Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS y el Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs, respectivamente; hasta 5,53 y 5,21 para el Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO y Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO, respectivamente.

Referente a la coordenada de color  $b^*$ , esta es indicativa de un color azul (negativo) o amarillo (positivo). En este aspecto, el Bio-HDPE puro muestra un valor negativo de -5,35, indicando cierto acercamiento a la tonalidad azul. Un valor muy similar fue observado por Rojas-Lema et. al. [92]. Por otro lado, el resto de los materiales tienen todos valores positivos entre en el rango 4-5 aproximadamente. Esto es debido a un acercamiento al color amarillento intrínseco característico del fruto del argán. De forma similar, el MLO también tiene un color amarillento, aunque menor que el del micronizado de argán, y, por tanto, consiguiendo valores de  $b$  menores, asociados a un color marrón más oscuro. Pasando en este caso de aproximadamente un valor de 5 para las muestras sin MLO, a valores de 4,2-4,3 para las muestras con MLO.

Cabe destacar que los HNTs parecen no afectar prácticamente al color, pero sí parecen indicar una tendencia a disminuir ligeramente la coordenada  $a^*$  y a aumentar ligeramente la coordenada  $b^*$ .

Los colores mostrados por los materiales desarrollados hacen de estos candidatos ideales como plásticos que imitan la madera – WPC [95]. Teniendo, en este caso, colores marrones con tonalidad rojiza que permitirían el uso de estos en la fabricación de productos basados en madera, donde la calidad y la estética son realmente importantes y dictaminan el éxito o el fracaso del producto [96]. Algunas de las aplicaciones en que podrían emplearse estos materiales son la producción de suelos, vallas, bancos, moldes, marcos de puertas, mobiliario de interiores, etc. Dándoles un aspecto realmente agradable y atractivo para el consumidor.

### IV.6. Caracterización de comportamiento frente al agua

Dentro de este apartado se engloban las técnicas de caracterización empleadas que hacen referencia al comportamiento de los materiales frente al contacto, exposición o inmersión al agua.

#### IV.6.1. Caracterización por goniometría

La primera de las técnicas utilizadas basadas en agua es la goniometría. Esta consiste en poner en contacto el material a estudiar con una gota de disolvente (agua) y observar y medir el ángulo que forma la gota con la superficie del material. Este ángulo es indicativo de la energía superficial del material estudiado con respecto al disolvente. En este sentido, cuando la energía superficial de un material es superior a la del disolvente, el material tiene facilidad para absorber al disolvente, es decir, es hidrófilo. El ángulo de contacto será pequeño en este caso. Por tanto, un ángulo de contacto grande es indicativo de una afinidad pobre hacia el agua.

Como se ha indicado en el apartado de antecedentes, uno de los principales problemas de los materiales basados en cargas lignocelulósicas es su hidrofiliadad, es decir, su tendencia a absorber agua. Por ello en el presente estudio es interesante analizar como se comportan las mezclas de Bio-HDPE/MAS frente al agua y como varía su ángulo de contacto. Con este fin se midieron los ángulos de contacto de gotas de agua dispuestas en la superficie de cada una de las muestras a diferentes tiempos después de haber aplicado la gota. De esta forma, la Tabla 15 recoge los diferentes ángulos de contacto para cada uno de los materiales estudiados a 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos después de haber aplicado una gota de agua destilada sobre su superficie. Mientras que la Figura 60, Figura 61, Figura 62, Figura 63 y la Figura 64 muestran de forma visual el estado de la gota de agua sobre la superficie en cada instante de tiempo para cada una de las muestras.

Tabla 15: Ángulo de contacto de diferentes mezclas de Bio-HDPE/MAS con diferentes compatibilizantes a diferentes tiempos desde la aplicación de la gota de agua: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos.

| Muestra/tiempo                | 0 min       | 5 min        | 10 min      | 15 min      | 20 min      | 30 min      |
|-------------------------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Bio-HDPE                      | 90,1 ± 3,2° | 88,1 ± 2,5°  | 88,2 ± 1,3° | 84,5 ± 4,2° | 83,3 ± 1,0° | 81,1 ± 2,1° |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS          | 89,9 ± 2,4° | 80,0 ± 0,8°  | 78,6 ± 2,0° | 76,1 ± 1,7° | 72,2 ± 0,6° | 56,7 ± 0,5° |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs     | 87,6 ± 1,3° | 77,9 ± 0,90° | 70,1 ± 1,8° | 67,7 ± 1,3° | 61,0 ± 0,9° | 59,4 ± 0,7° |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO      | 84,7 ± 0,9° | 73,0 ± 1,1°  | 67,1 ± 1,7° | 59,1 ± 0,8° | 52,2 ± 0,6° | 22,1 ± 0,4° |
| Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO | 92,5 ± 3,1° | 81,4 ± 1,9°  | 78,8 ± 1,2° | 73,8 ± 1,3° | 66,4 ± 0,8° | 47,7 ± 0,8° |

## IV. Resultados y discusión

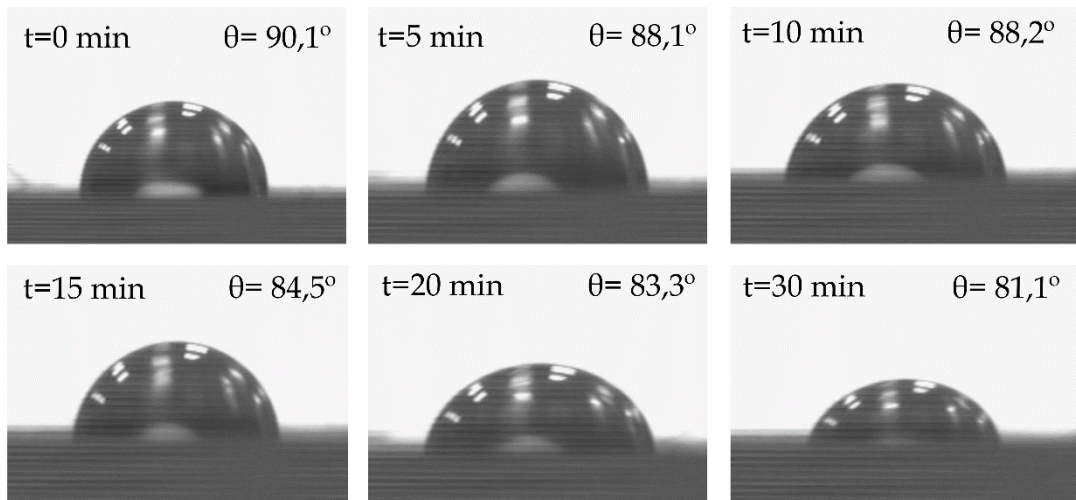


Figura 60: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos

Puede observarse como a tiempo inicial, todas las mezclas son hidrófobas, ya que se encuentran entorno a ángulos de contacto de  $90^\circ$  y superan por mucho los  $65^\circ$ , valor el cual es considerado el límite hidrofílico según Vogler [97]. Esto puede asociarse al hecho de que la matriz polimérica de Bio-HDPE es un compuesto completamente apolar, formado únicamente por enlaces C-H. En este enlace el carbono y el hidrógeno poseen prácticamente la misma electronegatividad. Esta es la principal razón por la cual el ángulo de contacto del Bio-HDPE apenas se ve reducido con el tiempo, ya que no dispone de grupos funcionales en su estructura capaces de atrapar con facilidad las moléculas de agua. Esto se ve reflejado en la Figura 60, donde la gota prácticamente no varía su ángulo de contacto.

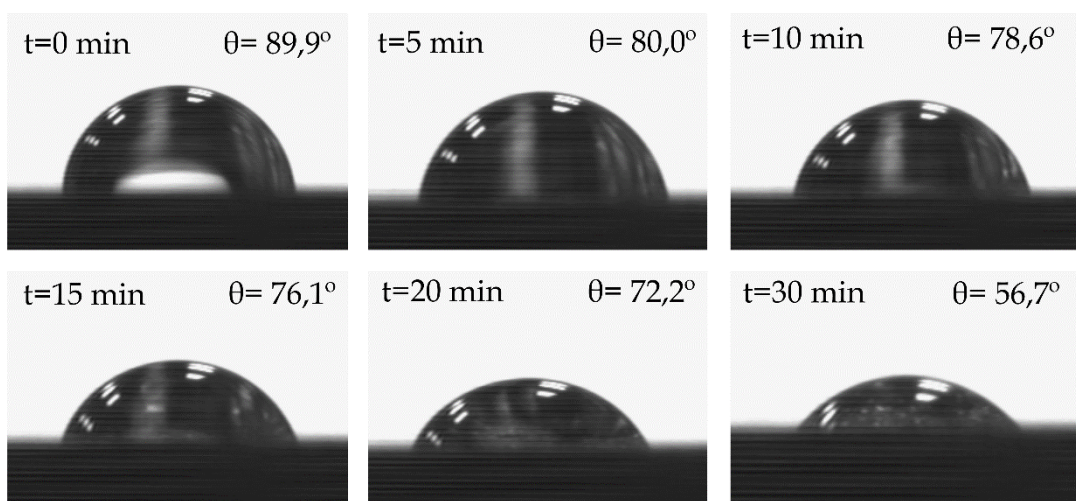


Figura 61: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos

## IV. Resultados y discusión

Con la introducción de PE-g-MA y MAS en la estructura del polímero, el ángulo de contacto sufre un descenso rápido, llegando a un valor de  $56,7^\circ$  a los 30 minutos. En este caso ya puede considerarse a la muestra como hidrofílica a largo plazo. Esto puede atribuirse a la acción de los grupos basados en oxígeno del PE-g-MA (grupos anhídridos maleicos) y de la celulosa, hemicelulosa y lignina presente en las partículas de cáscara de argán (grupos hidroxilo y carbonilo). Estos grupos dan polaridad a la mezcla y pueden formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, que es un disolvente polar, dando al material hidrofiliidad con el tiempo [98]. Esto puede verse en la Figura 61, donde se aprecia como la gota se aplana con el tiempo y disminuye su ángulo de contacto.

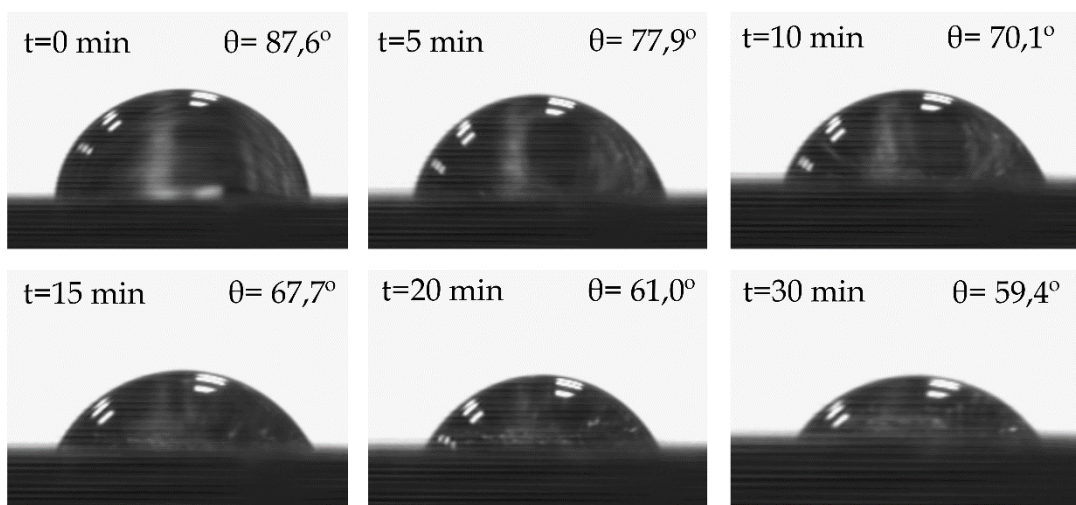


Figura 62: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos

La adición de HNTs en la mezcla provoca una reducción aún más rápida del ángulo de contacto que la mezcla anterior. Sin embargo, el ángulo de contacto a los 30 minutos es muy similar y ligeramente superior al de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Esta disminución del ángulo de contacto puede estar relacionada, por un lado, con los grupos funcionales polares presentes en la estructura de los nanotubos (grupos hidroxilo), que le dan afinidad a la mezcla por disolventes polares, como el agua. Por otro lado, a la capacidad de los nanotubos para retener y contener diferentes tipos de moléculas dentro de su estructura tubular hueca, estando el agua entre estas moléculas [99].

## IV. Resultados y discusión

---

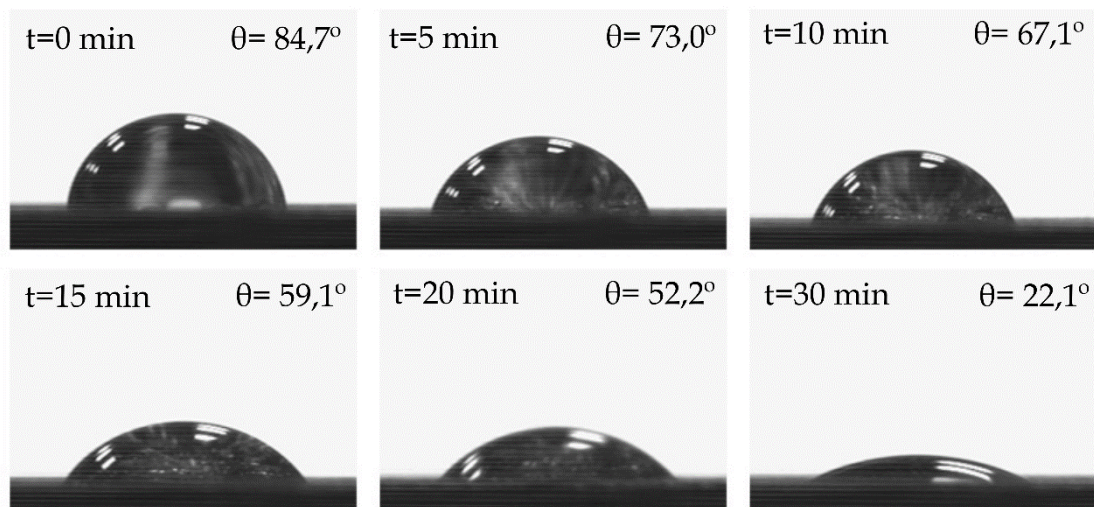


Figura 63: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos

Como era de esperar, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO es la que presenta el menor ángulo de contacto en todos los tiempos y es la que más rápido reduce este valor. Mostrándose como la mezcla más hidrofílica, llegando a un ángulo de contacto de 22,1 ° a los 30 minutos, el cual resulta un valor muy bajo. Esto es debido a la gran polaridad de la molécula de MLO, ya que posee una gran cantidad de grupos anhídridos y grupos carbonilo en su estructura. A través de estos grupos el agua puede formar puentes de hidrógeno mientras agua y muestra se mantengan en contacto [100]. La Figura 63 refleja perfectamente este comportamiento, donde se observa una clara disminución del ángulo de contacto con el tiempo, representada por un fuerte aplanamiento de la gota de agua.



## IV. Resultados y discusión

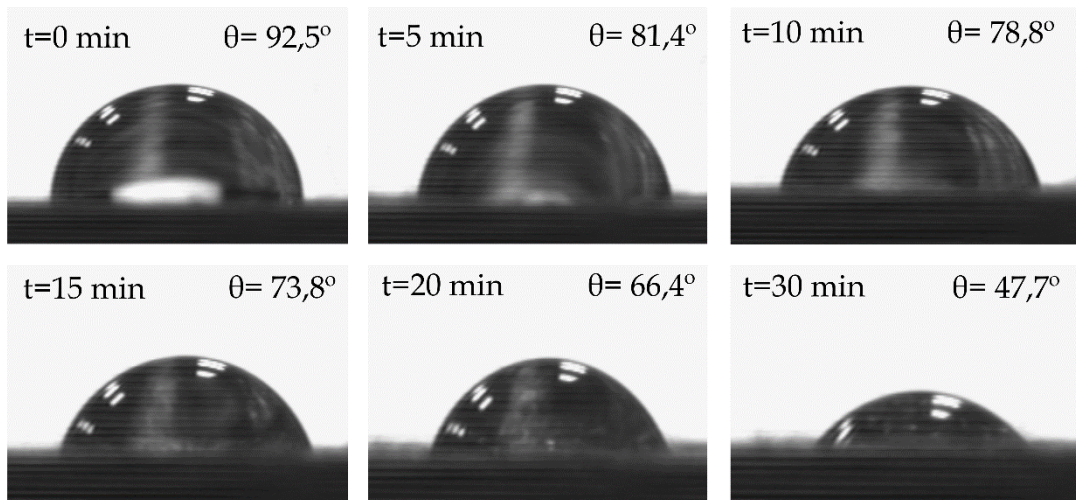


Figura 64: Ángulos de contacto de la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO con el tiempo: 0, 5, 10, 15, 20 y 30 minutos

Finalmente, la mezcla combinada de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO también reduce en gran medida el ángulo de contacto a lo largo del tiempo, siendo la segunda muestra con el menor ángulo de contacto a los 30 minutos, con un valor de 47,4°. Esto reafirma el efecto que el MLO tiene sobre la humectabilidad de las mezclas en las que se inserta. Probablemente la reducción del ángulo de contacto no sea tan acusada como en la mezcla anterior debido a que la proporción de MLO se reduce en este caso a 3,75 phr desde 7,5 phr del caso antes comentado.

De los resultados obtenidos con esta técnica puede concluirse que las cargas y los compatibilizantes añadidos no varían en gran medida la hidrofiliidad del Bio-HDPE en primera instancia, pero sí aumentan su capacidad para absorber agua si se le expone a esta durante períodos prolongados de tiempo. Esto es fácilmente observable a través de la poca diferencia de ángulo de contacto a tiempo 0 con respecto a las diferencias que se observan a partir de los 5 minutos y como estas se van acentuando con el tiempo.

### IV.6.2. Caracterización por ensayo de absorción de agua

Adicionalmente a goniometría, se estudió también la capacidad de los materiales para absorber agua cuando estos se mantienen en contacto con este disolvente durante períodos muy largos de tiempo. Para ello se empleó el ensayo de absorción de agua, en el cual probetas de impacto de cada uno de los materiales fueron sometidas a 14 semanas de inmersión en agua destilada. La Figura 65 muestra un gráfico de variación del porcentaje de masa de agua absorbido con respecto al peso inicial de cada una de las muestras con el tiempo de inmersión en semanas.

## IV. Resultados y discusión

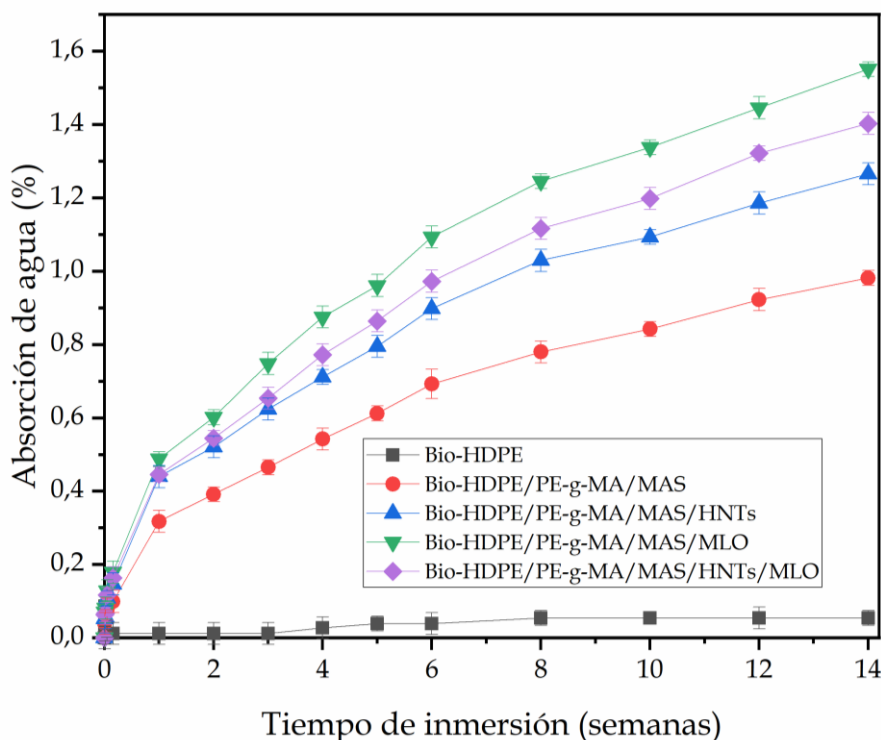


Figura 65: Absorción de agua de las muestras tras 14 semanas de inmersión en agua destilada

Lo primero que se observa es como el Bio-HDPE puro apenas ha absorbido agua a lo largo del tiempo, presentando un valor asintótico en aproximadamente 0,05 % de absorción de agua. Esto confirma la naturaleza hidrofóbica de este polímero, como se ha indicado durante el análisis por goniometría, ya que su estructura completamente apolar impide que las moléculas de agua se adhieran con facilidad.

La adición de partículas de cáscara de argán y el compatibilizante PE-g-MA aumenta la absorción de agua hasta un 0,98 % a las 14 semanas de inmersión. Esto supone un aumento del 1960 % con respecto al Bio-HDPE puro. Este comportamiento está estrechamente relacionado con los grupos hidroxilo presentes en los compuestos lignocelulósicos de las partículas de cáscara de argán (celulosa, hemicelulosa, lignina). Estos grupos aumentan la capacidad del material para atrapar agua en su estructura, ya que le dan polaridad y lo hacen más afín por el agua, un disolvente polar [101]. De igual forma, el grupo anhídrido maleico del PE-g-MA también da cierta afinidad por el agua, ya que permite formar puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno y los átomos de hidrógeno del agua.

La muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs provoca un aumento de la absorción de agua hasta 1,27 % a las 14 semanas, lo cual indica cierta capacidad de los nanotubos para conferir propiedades de absorción de este disolvente. Esto puede asociarse a la geometría de los nanotubos, que al ser tubular hueca permite contener en su interior moléculas de agua, como se ha comentado previamente en goniometría.

## IV. Resultados y discusión

---

Unido su geometría a su estructura química, la cual posee grupos hidroxilo que le dan mayor polaridad al compuesto y mayor afinidad por el agua.

Por último, la adición de 7,5 phr de MLO a la mezcla Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS proporciona el material con la mayor absorción de agua de las formulaciones aquí presentadas. Situándose en un 1,55 % de absorción de agua a las 14 semanas. Lo cual supone un aumento del 58 % con respecto a la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS. Este comportamiento está muy relacionado con el efecto plastificante que el MLO da a las cadenas poliméricas de Bio-HDPE, dándoles mayor movilidad y aumentando su volumen libre, haciendo mucho más fácil que moléculas de agua penetren físicamente en su interior. Esta respuesta a la absorción de agua también fue observada por Quiles-Carrillo et. al. [102] al estudiar el efecto del MLO sobre muestras de ácido poliláctico (PLA) con partículas de cáscara de almendra (ASF). Además de este efecto físico, también hay que tener en cuenta que la molécula de MLO tiene muchos grupos anhídrido maleico, lo cual incrementa mucho más la afinidad química del material por el agua. Estos resultados concuerdan perfectamente con los obtenidos en goniometría, donde la muestra con MLO era la que menor ángulo de contacto presentaba. También se aprecia como esta muestra exhibe la mayor velocidad de absorción, ligeramente superior a la de las muestras de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS y Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs. Esto viene denotado por una pendiente ligeramente superior.

Por último, como era de esperar, la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO presenta resultados intermedios entre las muestras de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs y la de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO. En este caso llegando a un 1,40 % de absorción de agua a las 14 semanas. La absorción de agua es notable, y probablemente se deba al efecto combinado del MLO y los HNTs, por las razones previamente explicadas. Sin embargo, esto verifica que el MLO tiene mayor capacidad de aumentar la absorción de agua que los HNTs, ya que la proporción de MLO en esta muestra es de 3,75 phr, mientras que en la anterior muestra la proporción era el doble (7,5 phr).

Para ilustrar en mayor profundidad el comportamiento de los materiales frente al agua durante las primeras horas se presenta la Figura 66, en la cual se muestra la evolución de la absorción de agua a lo largo de las primeras 26 horas. La tendencia en los resultados es muy similar a la explicada previamente, pero en este caso se observa muy claramente la velocidad de absorción de agua cuando esta es más acusada. En este gráfico se observa como el Bio-HDPE tiene un pequeño aumento inicial de absorción y se mantiene constante durante las primeras 26 horas. En contraste, el resto de mezclas presentan una pendiente mucho mayor y por tanto una mayor velocidad de absorción de agua. La mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS tiene una pendiente ligeramente inferior al del resto de mezclas, las cuales tienen la mayor absorción de agua, con pendientes muy similares, pero en orden ascendente con la proporción de MLO, desde 0 phr para la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs, 3,75 phr para la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO y 7,5 phr para la mezcla de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/MLO. Esto vuelve a confirmar el poder hidrofílico del MLO por encima de todos los elementos utilizados.

## IV. Resultados y discusión

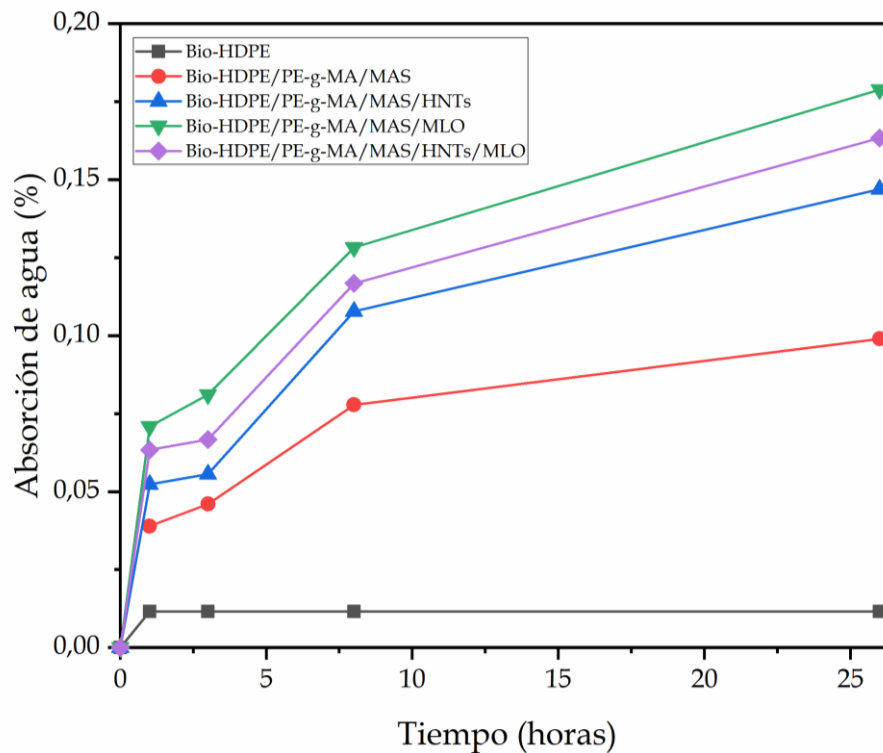


Figura 66: Absorción de agua durante las primeras horas de ensayo

Teniendo en cuenta estos resultados, aunque la gran hidrofiliidad de las mezclas conferida por las partículas de cáscara de argán pueda suponer una desventaja en algunos ámbitos, como por ejemplo para almacenar productos que deban conservarse en estado seco; puede dar cierta aplicabilidad a estos materiales en otros campos. Una de las aplicaciones podría ser la fabricación de macetas para plantas, de forma que cuando la planta sea regada, el exceso de agua sea absorbido por el material a lo largo del tiempo. Además, al tratarse de materiales que imitan la madera, son perfectos estéticamente para esta labor, dando un aspecto muy adecuado al producto para la función que desempeña. Adicionalmente, cabe destacar que estos materiales no van a estar destinados normalmente a aplicaciones donde la exposición al agua sea tan prolongada y además en forma de inmersión, por tanto, no supone una desventaja mayoritaria.

### IV.7. Caracterización química por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para analizar la estructura química de las formulaciones desarrolladas en este proyecto se ha utilizado la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica permite deducir tanto la presencia de los elementos que componen una mezcla, como las interacciones entre ellos, a través del análisis de los enlaces químicos presentes en la muestra.

La Figura 67 muestra los espectros individuales de los diferentes compatibilizantes y cargas utilizados (PE-g-MA, MAS, HNTs y MLO), en forma de variación de absorbancia con el número de onda en un rango de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

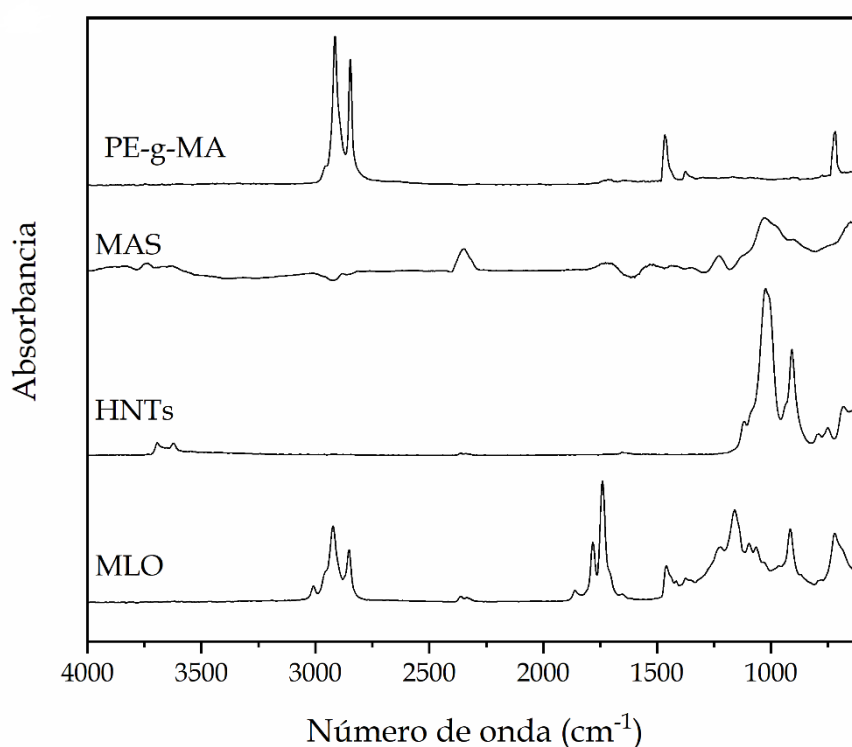


Figura 67: Espectros FTIR individuales

En primer lugar, cabe recalcar que el espectro del PE-g-MA es muy similar al que presenta el Bio-HDPE, ya que es un compuesto basado en polietileno. Las bandas de absorción a 2840 y 2910  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a la vibración de tensión en enlaces -CH-, -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>3</sub> [103]. La banda a 1468  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la vibración por deformación de enlaces en grupos -CH<sub>2</sub>- o -CH<sub>3</sub> [103]. Por otro lado, el pico a 720  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la presencia de la estructura (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> cuando  $n \geq 4$  [103], demostrando por tanto la presencia del polietileno y no de un simple oligómero.

## IV. Resultados y discusión

---

En el espectro del micronizado de argán (MAS) destacan dos bandas a 1030 y 900  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a la tensión en los enlaces de los grupos C-O y C-OH en anillos polisacáridos presentes en la celulosa [104,105]. También puede apreciarse un pico a 1114  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la tensión simétrica glicosídica del enlace C-O-C de componentes polisacáridos de la celulosa. Además de pequeñas bandas en la región entre 1500 y 1130  $\text{cm}^{-1}$ , que son indicativas de la presencia de grupos característicos de la celulosa, hemicelulosa y lignina, como el pico a 1227  $\text{cm}^{-1}$ , relativo a la tensión del enlace C=O del grupo acetilo en ligninas [106], y la banda a 1420  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a la vibración de anillos aromáticos de lignina [104]. Una pequeña banda se encuentra a 1720  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a compuestos no celulósicos (pectinas, ligninas y hemicelulosas) [106]. Otro pico de poca intensidad se observa a 2900  $\text{cm}^{-1}$ , el cual indica la vibración de tensión en enlaces C-H de grupos CH y CH<sub>2</sub> presentes en la celulosa y la hemicelulosa [27]. Y una última pequeña banda a 3300  $\text{cm}^{-1}$ , asociada a la tensión de enlaces O-H en carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) [75].

En cuanto al espectro de los nanotubos de halloysita (HNTs), los picos a 3695 y 3619  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a la tensión de enlaces Al<sub>2</sub>OH- (cada OH enlazado a dos átomos de Al) [107]. Otras dos bandas a 3670 y 3650  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a la tensión de la superficie interna de grupos O-H y a la vibración fuera de fase de grupos hidroxilo en la superficie interna, respectivamente [107-110]. El pico de poca intensidad a 1649  $\text{cm}^{-1}$  es indicativo de vibraciones de flexión debidas a agua adsorbida [111]. La banda a 1117  $\text{cm}^{-1}$  es debida a enlaces Si-O apicales, mientras que las bandas a 1022 y 682  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a la tensión perpendicular de enlaces Si-O-Si [108,111]. Los picos a 937 y 909  $\text{cm}^{-1}$  son provocados por la deformación de enlaces O-H en grupos hidroxilo presentes en el interior de la superficie de los nanotubos y la deformación de enlaces O-H en grupos hidroxilo internos en los nanotubos, respectivamente [108,111]. Esta diferenciación entre grupos hidroxilo externos e internos ya ha sido comentada previamente en el apartado experimental de forma teórica, confirmando en este caso la existencia de sendos grupos de forma empírica. Las últimas bandas a 790 y 749  $\text{cm}^{-1}$  pueden asociarse a vibraciones de traslación de enlaces O-H [108].

El espectro correspondiente al MLO deja entrever bandas de absorción a 3006  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión =C-H de los dobles enlaces carbono-carbono; y a 2925 y 2850  $\text{cm}^{-1}$ , referentes a la tensión C-H antisimétrica y simétrica de enlaces carbono-carbono (C-C) saturados, respectivamente [112]. Otros enlaces pueden observarse a 1740 y 1709  $\text{cm}^{-1}$ , indicativos de la tensión C=O de los carbonilos de los grupos éster y anhídrido maleico respectivamente; a 1158  $\text{cm}^{-1}$  otra banda debida a la tensión C-O-C, C-O y C-C en grupos éster; y a 720  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la tensión C-H fuera de plano de enlaces C-C saturados [112]. Por último, la banda centrada en 1462  $\text{cm}^{-1}$  es debida a la flexión del enlace C-H, mientras que los picos de absorción a 1862 y 1784  $\text{cm}^{-1}$  se atribuyen a los grupos anhídridos.

Una vez analizados los espectros de cada uno de los elementos utilizados se procede a estudiar los espectros de absorbancia del Bio-HDPE puro y cada uno de los materiales desarrollados en este trabajo, mostrándose estos espectros en la Figura 68.

## IV. Resultados y discusión

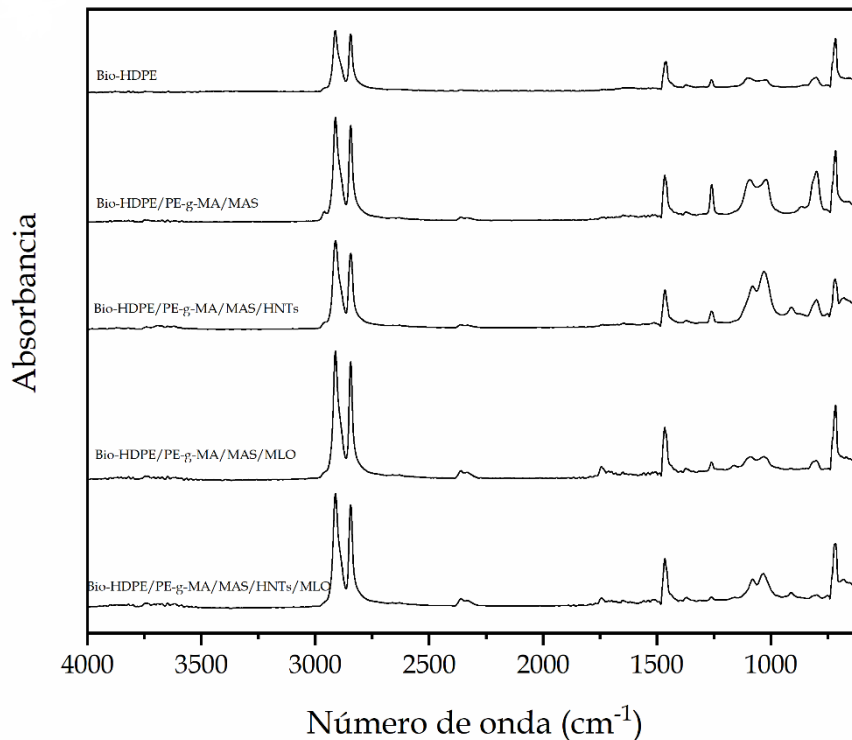


Figura 68: Espectros FTIR de las mezclas

Las principales bandas del Bio-HDPE puro se observan a 2914, 2846, 1466 y 718  $\text{cm}^{-1}$ , y estas corresponden a la vibración de tensión y las deformaciones por flexión y balanceo de grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) [113]. Estos picos se observan también en todo el resto de las muestras, pero con mayor intensidad, debido a la presencia del PE-g-MA, cuya naturaleza es la misma que la del Bio-HDPE y su espectro es muy similar, como se ha comentado previamente. Las pequeñas bandas entre 1370 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  están asociadas a la deformación por traslación y a la deformación simétrica del grupo  $\text{CH}_2$  y el  $\text{CH}_3$  respectivamente.

Con la adición de MAS compatibilizado con PE-g-MA a la mezcla, puede verse la aparición de una banda en el rango 1025 – 1091  $\text{cm}^{-1}$ , asociada principalmente a la aparición de dímeros u oligómeros del PE-g-MA, identificados con la vibración de tensión de enlaces C-C y enlaces C-O [114]. Además, existe la posibilidad de que esta última banda esté superpuesta con otra a 1030  $\text{cm}^{-1}$ , relativa a la presencia de enlaces C-O y C-OH en la celulosa de las partículas de cáscara de argán.

La presencia de HNTs en la mezcla deforma y aumenta la intensidad del pico a 1030  $\text{cm}^{-1}$ , debido a la tensión perpendicular de enlaces Si-O-Si, como se ha comentado previamente y se ha mostrado en el espectro individual de los HNTs, además, en las muestras con HNTs puede observarse una pequeña banda a 900  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa de la deformación de grupos O-H [107]. Además, se observan pequeños picos en la región de 3650  $\text{cm}^{-1}$ , estos ya identificados previamente en el análisis individual de los HNTs, asociados a la tensión de grupos O-H en la superficie interna de los nanotubos.

## IV. Resultados y discusión

---

En cuanto a la presencia de MLO en la mezcla, este produce cambios a  $1690\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, relacionados con la tensión del enlace C=O en grupos anhídridos hidrolizados del MLO [14]. Este pico ya aparecía en el espectro individual del MLO, como se ha comentado anteriormente, y no aparece en aquellas mezclas que no tienen MLO en su estructura. La aparición de pequeños picos en la región entre  $3700$  y  $3600\text{ cm}^{-1}$  puede deberse a la absorción de agua por la muestra, catalizada por el efecto combinado del MLO y las partículas de argán, compuestos polares con gran cantidad de grupos funcionales basados en oxígeno y con gran afinidad por el agua.

La mezcla de HNTs y MLO presenta las bandas mencionadas para ambas muestras por separado, pero con menor intensidad, puesto que su proporción baja de 7,5 phr a 3,75 phr. Esto confirma que el análisis químico es coherente.

Estos resultados parecen indicar cierto grado de compatibilización entre los compuestos, ya que en general se produce un aumento de la intensidad de los picos relacionados con grupos basados en oxígeno, siendo esto indicativo de posibles enlaces entre los grupos anhídridos del compatibilizante PE-g-MA y el MLO, con los grupos hidroxilo de las partículas de cáscara de argán y de los nanotubos de halloysita, aumentando la afinidad de los mismos en la cadena polimérica. Esto corrobora los resultados experimentales que se han analizado en los apartados anteriores.



# V. CONCLUSIONES

# CONCLUSIONES



### V.1. Conclusiones

En el presente trabajo se ha mostrado como pueden incorporarse partículas reforzantes provenientes del residuo de la industria del argán, a una matriz de bio polietileno, con diferentes compatibilizantes, para obtener plásticos que imiten la madera con propiedades mejoradas. En relación a las propiedades mecánicas, la incorporación de MAS (30%) con PE-g-MA (3%) en la matriz de Bio-HDPE aumentó la rigidez del material, traduciéndose en un módulo elástico de hasta 846 MPa. Esto debido a una correcta distribución de las partículas de cáscara de argán en la matriz polimérica, conduciendo a una buena adhesión del refuerzo en el polímero. La inclusión de HNTs en la mezcla aumentó aún más la rigidez del material, superando los 1000 MPa de módulo elástico. Por otro lado, la incorporación de MLO en la matriz polimérica aumentó el alargamiento a la rotura en un 100% con respecto a la muestra de Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS, demostrando su efecto plastificante.

Desde un punto de vista morfológico, se observó cierta cohesión de las partículas de cáscara de argán en la matriz de Bio-HDPE. Además, la introducción de MLO en la matriz verificó los resultados mecánicos, mostrando una fractura más dúctil y el efecto plastificante del MLO. Sin embargo, la introducción de las partículas lignocelulósicas llevó a una reducción en la estabilidad mecánica y una reducción en la cristalinidad del material.

Referente a las propiedades termomecánicas, la adición de HNTs aumentó en gran medida el módulo de almacenamiento, indicando un aumento en la rigidez del material y corroborando lo obtenido en el análisis mecánico.

Las partículas de cáscara de argán dieron a los materiales colores marrones rojizos que permitirían el uso de estos en la producción de productos basados en madera, siendo utilizados como sustitutos.

En relación al comportamiento frente al agua, la incorporación de partículas lignocelulósicas en la matriz de Bio-HDPE aumentó drásticamente la afinidad del material por el agua y desembocó en una gran absorción del disolvente, lo que puede generar ciertas desventajas. Esta absorción se vió acentuada por la adición del MLO, debido al efecto plastificante, que aumentó el volumen libre entre las cadenas poliméricas, permitiendo que el agua entre en la estructura.

Ante los resultados obtenidos, se puede concluir que la muestra con Bio-HDPE/PE-g-MA/MAS/HNTs/MLO presenta propiedades bastante equilibradas en todos los sentidos, consiguiendo una buena afinidad entre la matriz polimérica y las partículas de cáscara de argán, lo cual era el principal desafío de este proyecto. Mientras el MLO ejerce un efecto compatibilizante sobre los componentes de la mezcla y aumenta la ductilidad de la misma, los HNTs le dan cierta rigidez y estabilidad térmica al material.

Finalmente, puede decirse que se han obtenido plásticos que imitan la madera con un alto contenido renovable, que pueden favorecer el concepto de economía circular,

## V. Conclusiones

---

centrado en dar un valor añadido a los residuos agrícolas, favoreciendo también el desarrollo de polímeros más eficientes, con nuevas propiedades y a precios más competitivos. Además, este trabajo abre una nueva línea de investigación basada en el desarrollo de nuevos materiales formados por refuerzos polares y matrices poliméricas no polares.

# REFERENCIAS

1. Tahir, N.; Bhatti, H.N.; Iqbal, M.; Noreen, S.J.I.J.o.B.M. Biopolymers composites with peanut hull waste biomass and application for Crystal Violet adsorption. **2017**, *94*, 210-220.
2. Geyer, R.; Jambeck, J.R.; Law, K.L.J.S.a. Production, use, and fate of all plastics ever made. **2017**, *3*, e1700782.
3. Vu, D.H.; Åkesson, D.; Taherzadeh, M.J.; Ferreira, J.A.J.B.t. Recycling strategies for polyhydroxyalkanoate-based waste materials: An overview. **2020**, *298*, 122393.
4. Wechsler, A.; Hiziroglu, S.J.B.; Environment. Some of the properties of wood-plastic composites. **2007**, *42*, 2637-2644.
5. Ballerini, A.; Reyes, N.; Núñez, M.; Wechsler, A.J.V.U.C., Chile: FONDEF. Development of Chemical Additives from Tall Oil to improve the compatibility of Wood Plastic Composites. **2005**.
6. Charrier, J.-M. Polymeric materials and processing: plastics, elastomers, and composites. **1991**.
7. Otto, G.P.; Moisés, M.P.; Carvalho, G.; Rinaldi, A.W.; Garcia, J.C.; Radovanovic, E.; Fávoro, S.L.J.C.P.B.E. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers. **2017**, *110*, 459-465.
8. Simonsen, J.J.P.o.w.f.p.c., Forest Products Society, Proceedings. The mechanical properties of wood fiber plastic composites: theoretical vs. experimental. **1995**, 47-55.
9. Younes, U.E.; Perry, J.H.; Rosthauser, J.W. Long-fiber thermoset composite with low orange peel. Google Patents: 2012.
10. Pirayesh, H.; Khazaeian, A.J.C.P.B.E. Using almond (*Prunus amygdalus* L.) shell as a bio-waste resource in wood based composite. **2012**, *43*, 1475-1479.
11. Jasim, F.A.; Hashim, A.; Hadi, A.G.; Lafta, F.; Salman, S.R.; Ahmed, H.J.R.J.o.A.S. Preparation of (pomegranate peel-polystyrene) composites and study their optical properties. **2013**, *8*, 439-441.
12. Essabir, H.; El Achaby, M.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.J.J.o.B.E. Morphological, structural, thermal and tensile properties of high density polyethylene composites reinforced with treated argan nut shell particles. **2015**, *12*, 129-141.
13. Abass, R.U. Mechanical behavior of natural material (Orange peel) reinforced polyester composite. **2015**.
14. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S.J.I.C.; Products. Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil. **2018**, *111*, 878-888.
15. VICTOR, A.; Atuanya, C.; Igogori, E.; Ihom, P.J.G.U.J.o.S. Development of high-density polyethylene/orange peels particulate bio-composite. **2013**, *26*, 107-117.
16. Boujmal, R.; Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Bensalah, M.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.J.J.o.B.M.; Bioenergy. Composite from polypropylene and henna fiber: structural, mechanical and thermal properties. **2014**, *8*, 246-252.

17. Salleh, F.M.; Hassan, A.; Yahya, R.; Azzahari, A.D.J.C.P.B.E. Effects of extrusion temperature on the rheological, dynamic mechanical and tensile properties of kenaf fiber/HDPE composites. **2014**, *58*, 259-266.
18. Padalkar, S.; Capadona, J.R.; Rowan, S.J.; Weder, C.; Won, Y.-H.; Stanciu, L.A.; Moon, R.J.J.L. Natural biopolymers: novel templates for the synthesis of nanostructures. **2010**, *26*, 8497-8502.
19. García, Y.G.; Contreras, J.C.M.; Reynoso, O.G.; López, J.A.C.J.R.i.d.c.a. Síntesis y biodegradación de polihidroxialcanoatos: plásticos de origen microbiano. **2013**, *29*, 77-115.
20. Masutani, K.; Kimura, Y. PLA synthesis. From the monomer to the polymer. **2014**.
21. Chen, G.; Li, S.; Jiao, F.; Yuan, Q.J.C.T. Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over TiO<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in microchannel reactors. **2007**, *125*, 111-119.
22. Mohsenzadeh, A.; Zamani, A.; Taherzadeh, M.J.J.C.R. Bioethylene production from ethanol: A review and techno-economical evaluation. **2017**, *4*, 75-91.
23. Babu, R.P.; O'connor, K.; Seeram, R.J.P.i.b. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **2013**, *2*, 1-16.
24. Siracusa, V.; Blanco, I.J.P. Bio-Polyethylene (Bio-PE), Bio-Polypropylene (Bio-PP) and Bio-Poly (ethylene terephthalate)(Bio-PET): recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. **2020**, *12*, 1641.
25. Martínez-Gómez, P.; Correa, D.; Sánchez-Blanco, M.; Majourhat, K.; Rubio, M.; Martínez-García, P.J.R.F. Posibilidades del cultivo del argán [*Argania spinosa* (L.) Skeels] en el Sureste español. **2018**, *66*, 26-41.
26. Charrouf, Z.; Guillaume, D.J.E.J.o.L.S.; Technology. Argan oil: Occurrence, composition and impact on human health. **2008**, *110*, 632-636.
27. Essabir, H.; Bensalah, M.O.; Rodrigue, D.; Bouhfid, R.J.C.P. Biocomposites based on Argan nut shell and a polymer matrix: effect of filler content and coupling agent. **2016**, *143*, 70-83.
28. Essabir, H.; Hilali, E.; Elgharad, A.; El Minor, H.; Imad, A.; Elamraoui, A.; Al Gaoudi, O.J.M.; Design. Mechanical and thermal properties of bio-composites based on polypropylene reinforced with Nut-shells of Argan particles. **2013**, *49*, 442-448.
29. Arrakhiz, F.; El Achaby, M.; Kakou, A.; Vaudreuil, S.; Benmoussa, K.; Bouhfid, R.; Fassi-Fehri, O.; Qaiss, A.J.M.; Design. Mechanical properties of high density polyethylene reinforced with chemically modified coir fibers: impact of chemical treatments. **2012**, *37*, 379-383.
30. Arrakhiz, F.; El Achaby, M.; Malha, M.; Bensalah, M.; Fassi-Fehri, O.; Bouhfid, R.; Benmoussa, K.; Qaiss, A.J.M.; Design. Mechanical and thermal properties of natural fibers reinforced polymer composites: Doum/low density polyethylene. **2013**, *43*, 200-205.
31. Arrakhiz, F.; Elachaby, M.; Bouhfid, R.; Vaudreuil, S.; Essassi, M.; Qaiss, A.J.M.; Design. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with Alfa fiber under different chemical treatment. **2012**, *35*, 318-322.

32. Arrakhiz, F.; El Achaby, M.; Benmoussa, K.; Bouhfid, R.; Essassi, E.; Qaiss, A.J.M.; Design. Evaluation of mechanical and thermal properties of Pine cone fibers reinforced compatibilized polypropylene. **2012**, *40*, 528-535.
33. Quiroz-Castillo, J.; Rodríguez-Félix, D.; Grijalva-Monteverde, H.; del Castillo-Castro, T.; Plascencia-Jatomea, M.; Rodríguez-Félix, F.; Herrera-Franco, P.J.C.p. Preparation of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene-graft-maleic anhydride. **2014**, *101*, 1094-1100.
34. Slavons, M.; Laurent, M.; Devaux, J.; Carlier, V.J.P. Maleic anhydride-grafted polypropylene: FTIR study of a model polymer grafted by ene-reaction. **2005**, *46*, 8062-8067.
35. Tejada-Oliveros, R.; Balart, R.; Ivorra-Martinez, J.; Gomez-Caturla, J.; Montanes, N.; Quiles-Carrillo, L.J.M. Improvement of Impact Strength of Polylactide Blends with a Thermoplastic Elastomer Compatibilized with Biobased Maleinized Linseed Oil for Applications in Rigid Packaging. **2021**, *26*, 240.
36. Detyothin, S.; Selke, S.E.; Narayan, R.; Rubino, M.; Auras, R.J.P.d.; stability. Reactive functionalization of poly (lactic acid), PLA: Effects of the reactive modifier, initiator and processing conditions on the final grafted maleic anhydride content and molecular weight of PLA. **2013**, *98*, 2697-2708.
37. Fombuena, V.; MD, S.J.J.o.t.A.O.C.S. Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers. **2013**, *90*, 449-457.
38. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Fombuena, V.; Balart, R.; Torres-Giner, S.J.P.I. Enhancement of the processing window and performance of polyamide 1010/bio-based high-density polyethylene blends by melt mixing with natural additives. **2020**, *69*, 61-71.
39. Garcia-Garcia, D.; Ferri, J.M.; Montanes, N.; Lopez-Martinez, J.; Balart, R.J.P.I. Plasticization effects of epoxidized vegetable oils on mechanical properties of poly (3-hydroxybutyrate). **2016**, *65*, 1157-1164.
40. Balart, J.; Fombuena, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.; Sánchez-Nacher, L.J.C.P.B.E. 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). **2016**, *86*, 168-177.
41. Sarwono, A.; Man, Z.; Bustam, M.A.J.J.o.P.; Environment, t. Blending of epoxidised palm oil with epoxy resin: The effect on morphology, thermal and mechanical properties. **2012**, *20*, 540-549.
42. Saurabh, T.; Patnaik, M.; Bhagt, S.; Renge, V.J.I.J.A.E.T. Epoxidation of vegetable oils: a review. **2011**, *2*, 491-501.
43. Carbonell-Verdu, A.; Garcia-Garcia, D.; Dominici, F.; Torre, L.; Sanchez-Nacher, L.; Balart, R.J.E.P.J. PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. **2017**, *91*, 248-259.
44. Quiles-Carrillo, L.; Blanes-Martínez, M.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Torres-Giner, S.; Balart, R.J.E.P.J. Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil. **2018**, *98*, 402-410.
45. Ferri, J.M.; Garcia-Garcia, D.; Montanes, N.; Fenollar, O.; Balart, R.J.P.I. The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations. **2017**, *66*, 882-891.

46. Mengual, A.; Juárez, D.; Balart, R.; Ferrándiz, S.J.P.M. PE-g-MA, PP-g-MA and SEBS-g-MA compatibilizers used in material blends. **2017**, *13*, 321-326.
47. Ayırlmis, N.; Kaymakci, A.J.I.C.; Products. Fast growing biomass as reinforcing filler in thermoplastic composites: Paulownia elongata wood. **2013**, *43*, 457-464.
48. Dányádi, L.; Móczó, J.; Pukánszky, B.J.C.P.A.A.S.; Manufacturing. Effect of various surface modifications of wood flour on the properties of PP/wood composites. **2010**, *41*, 199-206.
49. Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Jordá-Vilaplana, A.; Balart, R.; Garcia-Sanoguera, D.J.J.o.A.P.S. Development and characterization of green composites from bio-based polyethylene and peanut shell. **2016**, *133*.
50. Fombuena, V.; Petrucci, R.; Dominici, F.; Jordá-Vilaplana, A.; Montanes, N.; Torre, L.J.P. Maleinized linseed oil as epoxy resin hardener for composites with high bio content obtained from linen byproducts. **2019**, *11*, 301.
51. Liminana, P.; Quiles-Carrillo, L.; Boronat, T.; Balart, R.; Montanes, N.J.M. The Effect of Varying Almond Shell Flour (ASF) Loading in Composites with Poly (Butylene Succinate (PBS) Matrix Compatibilized with Maleinized Linseed Oil (MLO). **2018**, *11*, 2179.
52. Gupta, S.K.; Shukla, D.K.; Kaustubh Ravindra, D.J.T.J.o.A. Effect of nanoalumina in epoxy adhesive on lap shear strength and fracture toughness of aluminium joints. **2021**, *97*, 117-139.
53. Kinloch, A.; Lee, J.; Taylor, A.; Sprenger, S.; Eger, C.; Egan, D.J.T.J.o.A. Toughening structural adhesives via nano-and micro-phase inclusions. **2003**, *79*, 867-873.
54. Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R.E.J.J.o.c.m. Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and application: an overview. **2006**, *40*, 1511-1575.
55. Ganguli, S.; Bhuyan, M.; Allie, L.; Aglan, H.J.J.o.M.S. Effect of multi-walled carbon nanotube reinforcement on the fracture behavior of a tetrafunctional epoxy. **2005**, *40*, 3593-3595.
56. Ashori, A.; Sheshmani, S.; Farhani, F.J.C.p. Preparation and characterization of bagasse/HDPE composites using multi-walled carbon nanotubes. **2013**, *92*, 865-871.
57. Du, M.; Guo, B.; Jia, D.J.P.I. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: a review. **2010**, *59*, 574-582.
58. Frost, R.; Shurvell, H.J.C.; Minerals, C. Raman microprobe spectroscopy of halloysite. **1997**, *45*, 68-72.
59. Du, M.; Guo, B.; Jia, D.J.E.P.J. Thermal stability and flame retardant effects of halloysite nanotubes on poly (propylene). **2006**, *42*, 1362-1369.
60. Du, M.; Guo, B.; Wan, J.; Zou, Q.; Jia, D.J.J.o.p.r. Effects of halloysite nanotubes on kinetics and activation energy of non-isothermal crystallization of polypropylene. **2010**, *17*, 109-118.
61. Lecouvet, B.; Bourbigot, S.; Sclavons, M.; Bailly, C.J.P.d.; stability. Kinetics of the thermal and thermo-oxidative degradation of polypropylene/halloysite nanocomposites. **2012**, *97*, 1745-1754.
62. Lecouvet, B.; Sclavons, M.; Bourbigot, S.; Devaux, J.; Bailly, C.J.P. Water-assisted extrusion as a novel processing route to prepare polypropylene/halloysite nanotube nanocomposites: structure and properties. **2011**, *52*, 4284-4295.



63. Ning, N.-y.; Yin, Q.-j.; Luo, F.; Zhang, Q.; Du, R.; Fu, Q.J.P. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. **2007**, *48*, 7374-7384.
64. Jia, Z.; Luo, Y.; Guo, B.; Yang, B.; Du, M.; Jia, D.J.P.-P.T.; Engineering. Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. **2009**, *48*, 607-613.
65. Handge, U.A.; Hedicke-Höchstötter, K.; Altstädt, V.J.P. Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. **2010**, *51*, 2690-2699.
66. Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Cai, X.; Jia, D.J.N. Properties of halloysite nanotube-epoxy resin hybrids and the interfacial reactions in the systems. **2007**, *18*, 455703.
67. Liu, M.; Zhang, Y.; Zhou, C.J.A.C.S. Nanocomposites of halloysite and polylactide. **2013**, *75*, 52-59.
68. Prashantha, K.; Lecouvet, B.; Sclavons, M.; Lacrampe, M.F.; Krawczak, P.J.J.o.A.P.S. Poly (lactic acid)/halloysite nanotubes nanocomposites: Structure, thermal, and mechanical properties as a function of halloysite treatment. **2013**, *128*, 1895-1903.
69. Höhne, G.; Hemminger, W.F.; Flammersheim, H.-J. *Differential scanning calorimetry*; Springer Science & Business Media: 2013.
70. Schick, C.J.A.; chemistry, b. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. **2009**, *395*, 1589-1611.
71. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. *Journal of Applied Polymer Science* **2019**, *136*, 47396.
72. Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Malha, M.; Bensalah, M.; Arrakhiz, F.; Qaiss, A.; Bouhfid, R.J.M.; Design. Bio-composites based on polypropylene reinforced with Almond Shells particles: Mechanical and thermal properties. **2013**, *51*, 225-230.
73. Singh, V.P.; Vimal, K.; Kapur, G.; Sharma, S.; Choudhary, V.J.J.o.P.R. High-density polyethylene/halloysite nanocomposites: morphology and rheological behaviour under extensional and shear flow. **2016**, *23*, 43.
74. Ferri, J.; Garcia-Garcia, D.; Sánchez-Nacher, L.; Fenollar, O.; Balart, R.J.C.p. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. **2016**, *147*, 60-68.
75. Laaziz, S.A.; Raji, M.; Hilali, E.; Essabir, H.; Rodrigue, D.; Bouhfid, R.J.I.j.o.b.m. Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties. **2017**, *104*, 30-42.
76. Crespo, J.; Balart, R.; Sanchez, L.; Lopez, J.J.I.j.o.a.; adhesives. Mechanical behaviour of vinyl plastisols with cellulosic fillers. Analysis of the interface between particles and matrices. **2007**, *27*, 422-428.
77. Crespo, J.; Sanchez, L.; Parres, F.; López, J.J.P.c. Mechanical and morphological characterization of PVC plastisol composites with almond husk fillers. **2007**, *28*, 71-77.
78. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Jorda-Vilaplana, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S.J.J.o.A.P.S. A comparative study on the effect of different reactive compatibilizers on injection-molded pieces of bio-based high-density polyethylene/polylactide blends. **2019**, *136*, 47396.

79. Lommerse, J.P.; Price, S.L.; Taylor, R.J.J.o.c.c. Hydrogen bonding of carbonyl, ether, and ester oxygen atoms with alkanol hydroxyl groups. **1997**, *18*, 757-774.
80. Khonakdar, H.; Morshedian, J.; Wagenknecht, U.; Jafari, S.J.P. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. **2003**, *44*, 4301-4309.
81. Mazur, K.; Jakubowska, P.; Romańska, P.; Kuciel, S.J.C.P.B.E. Green high density polyethylene (HDPE) reinforced with basalt fiber and agricultural fillers for technical applications. **2020**, *202*, 108399.
82. Quiles-Carrillo, L.; Montava-Jordà, S.; Boronat, T.; Sammon, C.; Balart, R.; Torres-Giner, S.J.P. On the use of gallic acid as a potential natural antioxidant and ultraviolet light stabilizer in cast-extruded bio-based high-density polyethylene films. **2020**, *12*, 31.
83. Tas, C.E.; Hendessi, S.; Baysal, M.; Unal, S.; Cebeci, F.C.; Menciloglu, Y.Z.; Unal, H.J.F.; Technology, B. Halloysite nanotubes/polyethylene nanocomposites for active food packaging materials with ethylene scavenging and gas barrier properties. **2017**, *10*, 789-798.
84. Liu, M.; Guo, B.; Du, M.; Chen, F.; Jia, D.J.P. Halloysite nanotubes as a novel  $\beta$ -nucleating agent for isotactic polypropylene. **2009**, *50*, 3022-3030.
85. Chieng, B.W.; Ibrahim, N.A.; Then, Y.Y.; Loo, Y.Y.J.M. Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties. **2014**, *19*, 16024-16038.
86. Montanes, N.; Garcia-Sanoguera, D.; Segui, V.; Fenollar, O.; Boronat, T.J.J.o.P.; Environment, t. Processing and characterization of environmentally friendly composites from biobased polyethylene and natural fillers from thyme herbs. **2018**, *26*, 1218-1230.
87. Ouajai, S.; Shanks, R.J.P.d.; stability. Composition, structure and thermal degradation of hemp cellulose after chemical treatments. **2005**, *89*, 327-335.
88. Berahman, R.; Raiati, M.; Mazidi, M.M.; Paran, S.M.R.J.M.; Design. Preparation and characterization of vulcanized silicone rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Effect of matrix hardness and HNT content. **2016**, *104*, 333-345.
89. Castro, D.; Ruvolo-Filho, A.; Frollini, E.J.P.T. Materials prepared from biopolyethylene and curaua fibers: Composites from biomass. **2012**, *31*, 880-888.
90. Pegoretti, A.; Ashkar, M.; Migliaresi, C.; Marom, G.J.C.S.; Technology. Relaxation processes in polyethylene fibre-reinforced polyethylene composites. **2000**, *60*, 1181-1189.
91. Shen, L.; Nickmans, K.; Severn, J.; Bastiaansen, C.W.J.A.a.m.; interfaces. Improving the Transparency of Ultra-Drawn Melt-Crystallized Polyethylenes: Toward high-modulus/high-strength window application. **2016**, *8*, 17549-17554.
92. Rojas-Lema, S.; Torres-Giner, S.; Quiles-Carrillo, L.; Gomez-Caturla, J.; Garcia-Garcia, D.; Balart, R.J.A. On the Use of Phenolic Compounds Present in Citrus Fruits and Grapes as Natural Antioxidants for Thermo-Compressed Bio-Based High-Density Polyethylene Films. **2021**, *10*, 14.
93. González-Fernández, M.J.; Manzano-Agugliaro, F.; Zapata-Sierra, A.; Belarbi, E.H.; Guil-Guerrero, J.L.J.J.o.C.P. Green argan oil extraction from roasted and unroasted seeds by using various polarity solvents allowed by the EU legislation. **2020**, *276*, 123081.

94. Quiles-Carrillo, L.; Fenollar, O.; Balart, R.; Torres-Giner, S.; Rallini, M.; Dominici, F.; Torre, L.J.e.P.L. A comparative study on the reactive compatibilization of melt-processed polyamide 1010/poly lactide blends by multi-functionalized additives derived from linseed oil and petroleum. **2020**, *14*, 583-604.
95. Klyosov, A.A. *Wood-plastic composites*; John Wiley & Sons: 2007.
96. Fabiyi, J.S.; McDonald, A.G.; Wolcott, M.P.; Griffiths, P.R.J.P.d.; stability. Wood plastic composites weathering: Visual appearance and chemical changes. **2008**, *93*, 1405-1414.
97. Vogler, E.A.J.A.i.c.; science, i. Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. **1998**, *74*, 69-117.
98. Lee, J.H.; Park, J.W.; Lee, H.B.J.B. Cell adhesion and growth on polymer surfaces with hydroxyl groups prepared by water vapour plasma treatment. **1991**, *12*, 443-448.
99. Sadeh, P.; Najafipour, I.; Gholami, M.J.C.; Physicochemical, S.A.; Aspects, E. Adsorption kinetics of halloysite nanotube and modified halloysite at the Palm oil-water interface and Pickering emulsion stabilized by halloysite nanotube and modified halloysite nanotube. **2019**, *577*, 231-239.
100. Ellison, A.; Zisman, W.J.T.J.o.P.C. Wettability studies on nylon, polyethylene terephthalate and polystyrene. **1954**, *58*, 503-506.
101. Kuciel, S.; Jakubowska, P.; Kuźniar, P.J.C.P.B.E. A study on the mechanical properties and the influence of water uptake and temperature on biocomposites based on polyethylene from renewable sources. **2014**, *64*, 72-77.
102. Quiles-Carrillo, L.; Montanes, N.; Garcia-Garcia, D.; Carbonell-Verdu, A.; Balart, R.; Torres-Giner, S.J.C.P.B.E. Effect of different compatibilizers on injection-molded green composite pieces based on polylactide filled with almond shell flour. **2018**, *147*, 76-85.
103. Chen, W.; Qu, B.J.C.o.M. Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation. **2003**, *15*, 3208-3213.
104. Essabir, H.; Elkhaoulani, A.; Benmoussa, K.; Bouhfid, R.; Arrakhiz, F.; Qaiss, A.J.M.; Design. Dynamic mechanical thermal behavior analysis of doum fibers reinforced polypropylene composites. **2013**, *51*, 780-788.
105. Liu, D.; Han, G.; Huang, J.; Zhang, Y.J.C.p. Composition and structure study of natural Nelumbo nucifera fiber. **2009**, *75*, 39-43.
106. El Mechtali, F.Z.; Essabir, H.; Nekhlaoui, S.; Bensalah, M.O.; Jawaid, M.; Bouhfid, R.; Qaiss, A.J.J.o.B.E. Mechanical and thermal properties of polypropylene reinforced with almond shells particles: Impact of chemical treatments. **2015**, *12*, 483-494.
107. Szczepanik, B.; Słomkiewicz, P.; Garnuszek, M.; Czech, K.; Banaś, D.; Kubala-Kukuś, A.; Stabrawa, I.J.J.o.M.S. The effect of chemical modification on the physico-chemical characteristics of halloysite: FTIR, XRF, and XRD studies. **2015**, *1084*, 16-22.
108. Frost, R.L.; Kristof, J.; Schmidt, J.M.; Klopogge, J.T.J.S.A.P.A.M.; Spectroscopy, B. Raman spectroscopy of potassium acetate-intercalated kaolinites at liquid nitrogen temperature. **2001**, *57*, 603-609.
109. Joussein, E.; Petit, S.; Delvaux, B.J.A.C.S. Behavior of halloysite clay under formamide treatment. **2007**, *35*, 17-24.

110. Mellouk, S.; Cherifi, S.; Sassi, M.; Marouf-Khelifa, K.; Bengueddach, A.; Schott, J.; Khelifa, A.J.A.C.S. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions. **2009**, *44*, 230-236.
111. Cheng, H.; Frost, R.L.; Yang, J.; Liu, Q.; He, J.J.S.A.P.A.M.; Spectroscopy, B. Infrared and infrared emission spectroscopic study of typical Chinese kaolinite and halloysite. **2010**, *77*, 1014-1020.
112. Gomez, N.A.; Abonia, R.; Cadavid, H.; Vargas, I.H.J.J.o.t.B.C.S. Chemical and spectroscopic characterization of a vegetable oil used as dielectric coolant in distribution transformers. **2011**, *22*, 2292-2303.
113. Gulmine, J.; Janissek, P.; Heise, H.; Akcelrud, L.J.P.t. Polyethylene characterization by FTIR. **2002**, *21*, 557-563.
114. Quiles-Carrillo, L.; Duart, S.; Montanes, N.; Torres-Giner, S.; Balart, R.J.M.; Design. Enhancement of the mechanical and thermal properties of injection-molded polylactide parts by the addition of acrylated epoxidized soybean oil. **2018**, *140*, 54-63.