

## **13TCQA - Evaluación térmica y espectrofotométrica de materiales compuestos elaborados a partir de raquis de palma africana y resina termoplástica.**

### **Thermal and infrared evaluation of composites based on oil palm empty fruit bunch and thermoplastic resin.**

Vladimir Valle<sup>1</sup>, Alex Aguilar<sup>1</sup>, Jerónimo Kreiker<sup>2</sup>, Belén Raggiotti<sup>3</sup>, Francisco Cadena<sup>1</sup>

1. Departamento de Ciencias de Alimentos y Biotecnología, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial, Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
2. Centro Experimental de la Vivienda Económica (CEVE)-CONICET, AVE. Igualdad 3585, Córdoba, Argentina.
3. Centro de Investigación, Desarrollo y Transferencia de Materiales y Calidad (CINTEMAC), UTN-FRC. Maestro M. Lopez y Cruz Roja Argentina, Córdoba, Argentina.

[vladimir.valle@epn.edu.ec](mailto:vladimir.valle@epn.edu.ec)

#### **Resumen**

Uno de los aspectos de mayor preocupación ambiental en la industria extractora de aceite de palma, es la generación de subproductos y residuos lignocelulósicos. El aprovechamiento de estos residuos en la fabricación de materiales compuestos y su caracterización constituyen aspectos de especial interés científico. Por tanto, el presente trabajo plantea el estudio térmico y espectrofotométrico de composites elaborados a partir de residuos de raquis y resina acrílica base acuosa. Los residuos fueron secados, molidos y tamizados hasta obtener fibras con tamaño de 530  $\mu\text{m}$ . Posteriormente, la fibra fue embebida en resina acrílica por medio de agitación mecánica. La fibra embebida fue secada y subsecuentemente sometida a moldeo por compresión a 80°C, 100°C, 120°C, 140°C y 160°C. Los materiales obtenidos fueron caracterizados en términos de sus aspectos espectrofotométricos y de estabilidad térmica. Los resultados del análisis termogravimétrico mostraron tres etapas de descomposición para los composites procesados a 80°C y 100°C. Para el caso de las formulaciones a 120°C, 140°C y 160°C se presentaron cuatro zonas de descomposición térmica, sin diferencias significativas entre ellas. El análisis infrarrojo evidenció el incremento de la intensidad de todas las bandas conforme aumenta la temperatura de moldeo. Este comportamiento se asocia posiblemente a productos de degradación.

Palabras clave: resina acrílica, raquis de palma africana, composites.

#### **Abstract**

One of the mayor environmental concern in oil palm industry is both by-products and lignocellulosic wastes generation. The exploitation of those wastes in composites elaboration and characterization are aspects of special scientific interest. Herein, this study is focused on thermal and spectrophotometric evaluation of composites based on oil palm empty fruit bunch wastes and waterborne acrylic resin. Wastes were dried, milled and sieved to obtain fiber with size of 530  $\mu\text{m}$ . Afterwards, fibers were imbibed with acrylic resin by mechanical stirrer. Imbibed fibers were processed using a compression molding at 80°C, 100°C, 120°C, 140°C and 160°C. Obtained samples were characterized in terms of spectrophotometric and thermal stability. The thermogravimetric results showed three decomposition steps for samples processed at 80°C and 100°C. In the case of formulations at 120°C, 140°C y 160°C, it was observed four decomposition zones without significant changes between them. Infrared analysis evidenced increasing the intensity of all bands with the processing temperature. This behavior is probably associated to degradation products.

Keywords: acrylic resin, oil palm empty fruit bunch, composites.

## 1. Introducción

El aceite de palma africana es un producto ampliamente utilizado a nivel mundial, debido a su versatilidad como materia prima en aplicaciones de cosméticos, tensoactivos, pinturas, biocombustibles, entre otras (Borasino, 2016; Sridhar y Adeoluwa, 2009).

Estadísticas mundiales sitúan a Ecuador en décimo lugar en la producción de aceite de palma africana, con un volumen que bordea las 545000 toneladas métricas (IndexMundi, 2021). Particularmente, en territorio ecuatoriano la palma africana (*Elaeis guineensis* Jacq.) es el segundo cultivo con mayor superficie sembrada. Las plantaciones de palma africana se asientan en zonas húmedo-tropicales de las provincias de Santo Domingo de los Tsáchilas, Esmeraldas, Los Ríos y Sucumbíos, con una superficie de plantación aproximada de 260.000 hectáreas. El 60% de estas plantaciones corresponde a la variedad INIAP-Tenera, híbrido entre las variedades dura y pisífera (FEDAPAL, 2017).

La extracción industrial de aceite de palma aporta con un rubro importante al producto interno bruto agrícola ecuatoriano (MCE, 2017). No obstante, asociada a esta importante actividad económica se encuentra la generación de residuos vegetales de naturaleza lignocelulósica derivados del proceso de desfrutado del racimo fresco. Estos residuos están constituidos por raquis, fibra y cuesco. El volumen de generación de residuos de raquis, en la industria ecuatoriana, sobrepasa las 800 mil toneladas métricas por año (Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables, 2015). Estos residuos son usualmente dispuestos a suelo abierto en las mismas plantaciones de palma, con los consecuentes problemas ambientales.

Investigaciones sistemáticas han demostrado la viabilidad del uso de fibras de palma en diferentes matrices poliméricas de caucho natural, polipropileno, poliestireno, poliésteres y policloruro de vinilo (Abdullah *et al.*, 2016; Ching *et al.*, 2014; Rozman *et al.*, 1999, 2000, 2002; Shinoj *et al.*, 2011; Wirjosentono *et al.*, 2004). Durante las últimas décadas, se han reportado numerosos estudios enfocados en la elaboración de composites con fibra de palma aceitera procedente del sudeste asiático, África occidental e India (Abdullah *et al.*, 2016; Ching *et al.*, 2014; Rozman *et al.*, 1999, 2000, 2002; Shinoj *et al.*, 2011; Wirjosentono *et al.*, 2004). A pesar de la gran cantidad de estudios realizados, la microestructura y propiedades de los residuos de palma africana pueden variar en función de factores como: especie cultivada, familia, origen, ubicación, tipo de siembra y demás requerimientos edafoclimáticos (Mohit y Arul Mozhi Selvan, 2018).

Un factor adicional que condiciona la formulación exitosa de materiales compuestos con refuerzos lignocelulósicos es la diferencia de naturaleza entre matrices hidrofóbicas y refuerzos hidrofílicos. Para solventar estas dificultades se han estudiado diversos tratamientos térmicos y fisicoquímicos a las fibras (Hodzic y Shanks, 2014; Shimpi, 2017). Sin embargo, dichos tratamientos encarecen el proceso de obtención del producto final.

Por otra parte, las resinas acrílicas, son macromoléculas que exhiben elevada estabilidad térmica y resistencia química. De igual forma, su elevada retención de color y brillo proporcionan gran versatilidad para su uso en revestimientos poliméricos destinados a la protección de elementos constructivos y sustratos marinos (Dong y Liu, 2016). La naturaleza hidrofílica de las resinas en base acuosa, permite una apropiada adherencia con fibras lignocelulósicas sin tratamientos previos (Akpan *et al.*, 2020).

Dado que los trabajos encontrados en bibliografía especializada con residuos procedentes de otras zonas geográficas, no son íntegramente adaptables a la realidad ecuatoriana y latinoamericana, se considera que la valorización de desechos lignocelulósicos de palma africana en el desarrollo de composites aún son insuficientes a nivel local y regional.

Dentro del contexto de la caracterización morfológica y funcional, la técnica de espectroscopia infrarroja permite la identificación de materiales a partir de grupos funcionales característicos. Complementariamente, el análisis termogravimétrico estudia la estabilidad térmica en términos de sus etapas de descomposición. Las dos técnicas mencionadas coadyuvan al estudio de materias primas, sustancias generadas como resultado de procesos degradativos o presencia de interacciones entre matriz y refuerzo. Es así que el objetivo del presente trabajo es el estudio de las características térmicas y espectrofotométricas de materiales compuestos elaborados a partir de residuos de raquis y resina acrílica en base acuosa.

## 2. Materiales y métodos

### *Materiales*

Se empleó residuos de raquis provenientes del proceso de extracción de aceite palma de la industria ecuatoriana, específicamente de la Provincia de Santo Domingo de los Tsáchilas, sector La Concordia (217 msnm). La Figura 1 muestra los residuos en proceso de producción y un ejemplo del residuo empleado. Los residuos fueron recolectados y secados al ambiente por 24 horas. Posteriormente se los sometió a molienda en un molino de cuchillas

marca SHINI modelo SG-2348E (Ningbo, China) y tamizado por medio de tamiz normalizado ASTM para obtener fibras con longitud promedio de 530  $\mu\text{m}$ . La composición de los residuos lignocelulósicos fue de 46% celulosa, 24% lignina y 3% extractivos (Valle *et al.*, 2021).

Como matriz polimérica se empleó resina acrílica termoplástica base acuosa SINTACRIL A-292® provista por la empresa Poliacrilarit Quito, Ecuador. La densidad de la resina fue de  $1,06 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ , y la viscosidad de  $0,07 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ .



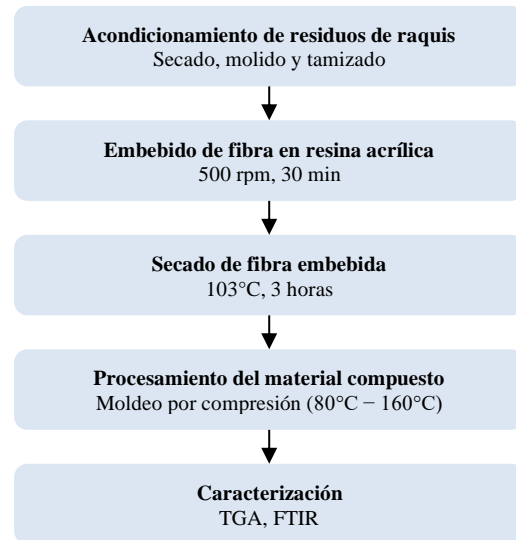
**Figura 1. Acumulación de residuos durante procesamiento (izquierda). Residuos de raquis de palma africana de la industria ecuatoriana de extracción de aceite (derecha).**

#### *Elaboración y caracterización de material compuesto*

Para la preparación del material compuesto, la fibra de raquis fue embebida en resina acrílica mediante agitación mecánica constante a 500 rpm durante 30 min. La fibra embebida se secó a  $103^\circ\text{C}$  por 3 horas y finalmente se sometió a moldeo por compresión por medio de una prensa calefactada marca LAB TECH, modelo LP-S-50 (Mueang Samut Prakan, Tailandia), a 150 bar de presión por 40 min. Las temperaturas de procesamiento empleadas fueron:  $80^\circ\text{C}$ ,  $100^\circ\text{C}$ ,  $120^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$ .

Los composites obtenidos fueron caracterizados térmicamente por medio de un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) marca SHIMADZU, modelo TGA-50 (Kyoto, Japan) desde  $20^\circ\text{C}$  a  $600^\circ\text{C}$ , a velocidad de calentamiento constante de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y flujo de nitrógeno de  $50 \text{ mL}/\text{min}$ . Adicionalmente, se realizó un estudio de espectrofotometría infrarroja por transformadas de Fourier (FTIR), en modo de reflectancia total atenuada. Para el efecto se empleó un espectrofotómetro marca JASCO, modelo FT/IR-C800 (Tokyo, Japan) desde  $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ , con resolución de  $4 \text{ cm}^{-1}$  y 20 barridos. La Figura 2

muestra el resumen de la metodología empleada en el presente trabajo.



**Figura 2. Etapas para la obtención y caracterización de material compuesto.**

### **3. Resultados y Discusión**

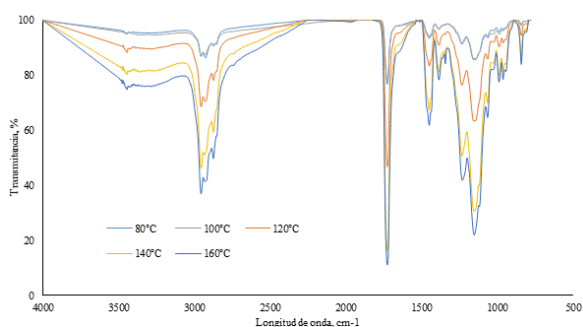
Los materiales obtenidos mostraron aspecto macroscópicamente homogéneo, de coloración café oscura y con relativa flexibilidad. Los resultados de la caracterización termogravimétrica evidenciaron pérdidas de peso totales similares en todas las formulaciones. La Tabla 1 presenta tres etapas de degradación en las formulaciones procesadas a  $80^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ ; en tanto que, para las de  $120^\circ\text{C}$ ,  $140^\circ\text{C}$  y  $160^\circ\text{C}$  se evidencia cuatro zonas de descomposición. La primera etapa se atribuye a la evaporación del agua residual y solventes. La segunda se asocia al inicio de procesos degradativos correspondientes a holocelulosa. Como resultado del incremento de la temperatura se produce la ruptura de sus uniones químicas que a su vez provoca la generación de sustancias volátiles (Alias *et al.*, 2014). En la tercera y cuarta etapas, se produce la degradación subsecuente de la celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, extractivos orgánicos y resinas (Valle *et al.*, 2021). A partir de los  $400^\circ\text{C}$ , la literatura especializada reporta la formación de carbón y su subsecuente oxidación (Ninduangdee *et al.*, 2015). Particularmente, a temperatura de procesamiento de  $80^\circ\text{C}$ , se observó que la mayor pérdida de peso ocurre entre los  $300^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ . Este comportamiento se modifica a temperaturas de procesamiento superiores, ya que la fracción de metilmetacrilato de la matriz favorece la formación de film sobre la superficie del refuerzo. Este comportamiento genera cierta deficiencia en la transferencia de calor a la superficie interna de la fibra. Sin embargo, en esta etapa no se produjo una pérdida significativa de peso.

**Tabla 1. Comportamiento termogravimétrico de composites a diferentes temperaturas de procesamiento.**

Temperatura, °C	Pérdida de peso, % / Rango de temperatura, °C			
	Etapa 1	Etapa 2	Etapa 3	Etapa 4
80	2,79/37-205	6,57/205-309	75,88/309-453	-
100	2,42/31-184	27,81/184-356	54,06/356-450	-
120	2,34/26-202	29,91/202-353	50,03/353-438	4,31/438-598
140	2,56/27-203	32,81/203-361	46,81/361-438	4,24/438-597
160	3,03/24-196	28,00/196-353	51,74/353-439	2,29/439-599

Si bien es evidente la diferencia en el número de etapas de descomposición térmica, la diferencia en la pérdida de peso total entre cada una de las formulaciones es menos significativa, lo cual muestra baja influencia de la temperatura de moldeo en la formulación del material compuesto.

Los resultados de la evaluación espectrofotométrica muestran bandas correspondientes a diferentes grupos funcionales. Los resultados generales, presentados en la Figura 3, demuestran bandas similares en todo el espectro de análisis. Sin embargo, se observa claramente un aumento progresivo de la intensidad de transmitancia de todas las bandas características del material con el incremento de la temperatura de procesamiento. Este comportamiento se debe a la degradación de la pectina, celulosa, hemicelulosa, lignina y extractivos orgánicos, la cual se produce por efecto térmico (Valle *et al.*, 2021).

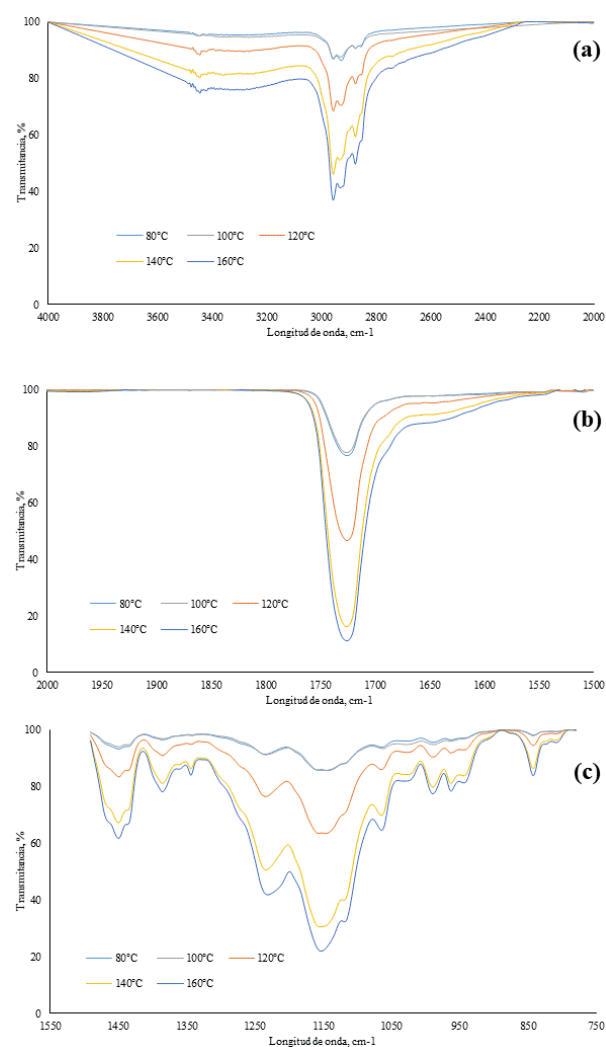


**Figura 3. Espectro FTIR a diferentes temperaturas de procesamiento.**

La Figura 4 muestra una ampliación de tres rangos de evaluación infrarroja. Particularmente, a 3425 cm<sup>-1</sup> se observa una banda de baja intensidad asociada probablemente a la vibración del grupo O-H. Las bandas entre 3000 cm<sup>-1</sup> y 2800 cm<sup>-1</sup> sugieren el estiramiento del grupo C-H provenientes principalmente de residuos oleosos.

Adicionalmente, las señales a 1380 cm<sup>-1</sup> y 1230 cm<sup>-1</sup> se atribuyen al enlace C-H de los grupos CH<sub>3</sub> laterales y los grupos CH<sub>2</sub> de las cadenas alifáticas de la resina acrílica. La banda de absorción a 990 cm<sup>-1</sup> es característica del enlace O-H de los grupos del ácido carboxílico (Massoud y Waly, 2014).

Por otra parte, las bandas del grupo éster a 1729 cm<sup>-1</sup> y 1164 cm<sup>-1</sup> son asociadas al C=O y C-O-C, respectivamente. Adicionalmente, las señales cercanas a 1450 cm<sup>-1</sup> sugieren la presencia de los grupos N-H y C-N. De igual manera están asociados a iones inorgánicos de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> proveniente de contaminaciones del residuo de raquis. Los enlaces glucosídicos presentes en el composite son corroborados con la banda a 890 cm<sup>-1</sup> (Khalili *et al.*, 2018).



**Figura 4. Ampliación de espectro FTIR a diferentes temperaturas de procesamiento: rango (a) 4000-2000 cm<sup>-1</sup>, (b) 2000-1500 cm<sup>-1</sup> y (c) 1500-750 cm<sup>-1</sup>**

Desde una perspectiva general, las bandas a 898, 1029 y 1158 cm<sup>-1</sup>, confirman la celulosa de las fibras de palma, en tanto que aquellas ubicadas a 1029, 1234, 1319, 1371, 1421, 1735, 2921 y 3328 cm<sup>-1</sup> corresponde a la celulosa. Los anillos aromáticos de

la lignina se observan a 1455 y 1511  $\text{cm}^{-1}$  (Abdullah *et al.*, 2016; Palamae *et al.*, 2017).

#### 4. Conclusiones

A través del presente trabajo se corrobora la factibilidad de elaboración de materiales compuestos de matriz acrílica con refuerzo de fibras de raquis de palma africana. La caracterización termogravimétrica evidenció pérdidas totales de peso muy similares entre las formulaciones en al menos tres etapas de descomposición. A 80°C y 100°C se observaron tres etapas; sin embargo, existen cambios a partir de los 180°C de descomposición. Para 120°C, 140°C y 160°C se presentaron cuatro zonas de descomposición térmica sin diferencias significativas entre ellas.

El análisis por FTIR evidenció varios grupos funcionales correspondientes a las materias primas empleadas, así como también a productos de degradación como resultado del incremento en la temperatura de procesamiento. En forma específica, se ha observado el incremento de la intensidad de todas las bandas conforme se aumenta la temperatura de moldeo.

#### 5. Agradecimiento

Los autores agradecen el financiamiento otorgado por la Escuela Politécnica Nacional para la realización del proyecto PIGR 19-10 - "Aprovechamiento de desechos industriales de aceite de palma africana en el desarrollo de polímeros compostables, composites y sistemas de biofiltración".

#### 6. Referencias

- Abdullah, M. A., Nazir, M. S., Raza, M. R., Wahjoedi, B. A., & Yussof, A. W. (2016). Autoclave and ultra-sonication treatments of oil palm empty fruit bunch fibers for cellulose extraction and its polypropylene composite properties. *Journal of Cleaner Production*, 126, 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.03.107>
- Akpan, E. I., Wetzal, B., & Friedrich, K. (2020). Process design for performance improvement in purely ecofriendly composites for structural applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(21), 1–14. <https://doi.org/10.1002/app.48719>
- Alias, N. B., Ibrahim, N., & Hamid, M. K. A. (2014). Pyrolysis of empty fruit bunch by thermogravimetric analysis. *Energy Procedia*, 61, 2532–2536. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.12.039>
- Borasino, E. (2016). La Cadena de la Palma Aceitera en Contexto. En *¿Agroindustria en la Amazonía?: posibilidades para el desarrollo inclusivo y sostenible de la palma aceitera en el Perú* (pp. 23–68).
- Ching, K. S., Ealid, M., Ching, Y. C., Haniff, M., Khalid, M., & Beg, M. T. H. (2014). Preparation and characterisation of polyvinyl alcohol/oil palm empty fruit bunch fibre composite. *Materials Research Innovations*, 18(sup6), S6-364-S6-367. <https://doi.org/10.1109/ICOSP.2014.7015295>
- Dong, R., & Liu, L. (2016). Preparation and properties of acrylic resin coating modified by functional graphene oxide. *Applied Surface Science*, 368, 378–387. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.275>
- FEDAPAL. (2017). *Ficha importancia palma 17*. <http://www.fedapal.org/web2017/index.php/ficha-importancia-palma-2017>
- Hodzic, A., & Shanks, R. (2014). *Natural fibre composites*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-524-4.50015-3>
- IndexMundi. (2018). *Palm Oil Production*. <https://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&graph=production>
- Instituto Nacional de Eficiencia Energética y Energías Renovables. (2015). *Congreso Internacional Investigación, desarrollo e innovación en Sostenibilidad Energética*.
- Khalili, P., Tshai, K. Y., & Kong, I. (2018). Comparative Thermal and Physical Investigation of Chemically Treated and Untreated Oil Palm EFB Fiber. *Materials Today: Proceedings*, 5(1), 3185–3192. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.127>
- Massoud, A., & Waly, S. A. (2014). Preparation and characterization of poly (acrylic acid-dimethylaminoethylmethacrylate) as amphoteric exchange resin and its adsorption properties. *Colloid and Polymer Science*, 292(12), 3077–3083. <https://doi.org/10.1007/s00396-014-3335-4>
- MCE. (2017). *Informe sobre el sector palmicultor ecuatoriano*. Ministerio de Comercio Exterior.
- Mohit, H., & Arul Mozhi Selvan, V. (2018). A comprehensive review on surface modification, structure interface and bonding mechanism of plant cellulose fiber reinforced polymer based composites. *Composite Interfaces*, 25(5–7), 629–667. <https://doi.org/10.1080/09276440.2018.1444832>



- Ninduangdee, P., Kuprianov, V. I., Cha, E. Y., Kaewrath, R., Youngyuen, P., & Atthawethworawuth, W. (2015). Thermogravimetric Studies of Oil Palm Empty Fruit Bunch and Palm Kernel Shell: TG/DTG Analysis and Modeling. En *Energy Procedia* (Vol. 79). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.11.518>
- Palamae, S., Dechatiwongse, P., Choorit, W., Chisti, Y., & Prasertsan, P. (2017). Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers. En *Carbohydrate Polymers* (Vol. 155). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.09.004>
- Rozman, H. D., Lai, C. Y., Ismail, H., & Mohd Ishak, Z. A. (2000). Effect of coupling agents on the mechanical and physical properties of oil palm empty fruit bunch-polypropylene composites. *Polymer International*, 49(11), 1273–1278. [https://doi.org/10.1002/1097-0126\(200011\)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-0126(200011)49:11<1273::AID-PI469>3.0.CO;2-U)
- Rozman, H. D., Lim, P. P., Abusamah, A., Kumar, R. N., Ismail, H., & Ishak, Z. A. M. (1999). The Physical Properties of Oil Palm Empty Fruit Bunch (EFB) Composites Made from Various Thermoplastics. *International Journal of Polymeric Materials*, 44(1–2), 179–195. <https://doi.org/10.1080/00914039908012144>
- Rozman, H. D., Saad, M. J., & Ishak, Z. A. M. (2002). Modification of Oil Palm Empty Fruit Bunches with Maleic Anhydride: The Effect on the Tensile and Dimensional Stability Properties of Empty Fruit Bunch/Polypropylene Composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 87(M), 827–835. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(02\)00109-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(02)00109-5)
- Shimpi, N. G. (2017). Biodegradable and biocompatible polymer composites: Processing, properties and applications. En *Biodegradable and Biocompatible Polymer Composites: Processing, Properties and Applications*. Woodhead Publishing. <https://doi.org/10.1016/C2015-0-05524-1>
- Shinoj, S., Visvanathan, R., Panigrahi, S., & Kochubabu, M. (2011). Oil palm fiber (OPF) and its composites: A review. *Industrial Crops and Products*, 33(1), 7–22. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.09.009>
- Sridhar, M. K. C., & Adeoluwa, O. O. (2009). Palm oil industry residues. En *Biotechnology for Agro-Industrial Residues Utilisation: Utilisation of Agro-Residues* (pp. 341–355). Springer Netherlands. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7\\_18](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9942-7_18)
- Valle, V., Baquero, P., & Rico, P. (2021). Mechanical characteristics of composites based on oil palm empty fruit bunch , modified oca starch and polyvinyl alcohol. *Journal of Composite Materials*. <https://doi.org/10.1177/0021998321990735>
- Wirjosentono, B., Guritno, P., & Ismail, H. (2004). Oil palm empty fruit bunch filled polypropylene composites. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*, 53(4), 295–306. <https://doi.org/10.1080/00914030490429942>