

Materiales poliméricos compuestos con polietileno (PEBD) y fibras del árbol *Maclura tinctoria* (Moraceae)

S. Nikolaeva^{1*}, J. J. Saavedra-Arias¹, G. Sáenz-Arce¹, R. Salas¹, J. Vega Baudrit^{2,3}, G. Rodríguez², P. Pantyukhov⁵, A. Popov⁴

1. Laboratorio de materiales Industriales (LAMI), Universidad Nacional, Apdo. 86-3000 Heredia, Costa Rica; *snikolaeva17@gmail.com.
2. Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica.
3. Laboratorio Nacional de Nanotecnología, LANOTEC, CENAT San José, Costa Rica.
4. N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics of Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia.
5. Laboratory "Advanced Composite Materials and Technologies", Department of Chemistry and Physics, Plekhanov Russian University of Economics, 117997 Moscow, Russian Federation.

Recibido 19-XI-2014 • Corregido 16-V-2015 • Aceptado 18-V-2015

Abstract: Costa Rica has extensive areas of tropical forests that, managed with care and knowledge, can provide renewable raw materials and conserve biodiversity. Here we characterize the branches, leaves and bark of the "Mora Tree", *Maclura tinctoria*. We manufactured composite polymeric materials and applied infrared spectrometry, liquid chromatography, optical microscopy, and the analysis of thermal and mechanical properties. We found polyphenols in all parts of the tree. The natural substrate increases crystallization temperature and reduces the crystallinity of low density polyethylene (LDPE). The elasticity modulus is higher for the composite material than for the LDPE. The fibers of this species are a promising alternative for new products and to reduce the environmental impact of traditional polymeric materials.

Key words: *maclura tinctoria*, mora tree fibers, polymeric composite materials, LDPE, characterization.

RESUMEN: Costa Rica cuenta con extensas áreas de bosques tropicales, las cuales deben ser manejadas con cuidado y con el conocimiento adecuado, para lograr conservar la biodiversidad y proporcionar materias primas renovables. En esta investigación caracterizamos las ramas, las hojas y la corteza de *Maclura tinctoria* o popularmente conocido como el "árbol de mora". Se fabricaron materiales poliméricos compuestos, posteriormente se aplicó espectrometría de infrarrojos, cromatografía de líquidos, microscopía óptica y se realizó el análisis de las propiedades térmicas y mecánicas de los materiales. Encontramos polifenoles en todas las partes del árbol. El sustrato natural aumenta la temperatura de cristalización y reduce la cristalinidad del polietileno de baja densidad (LDPE). El módulo de elasticidad es más alta para el material compuesto que para el LDPE. Las fibras de esta especie son una alternativa prometedora para los nuevos productos y para reducir el impacto ambiental de los materiales poliméricos tradicionales.

Palabras clave: *Maclura tinctoria*, materiales poliméricos compuestos, fibras de árbol de mora, polietileno de baja densidad PEBD, caracterización.

El polietileno (PE) representa el 40% de la demanda mundial de polímeros. En Costa Rica las ventas de las industrias de los materiales plásticos ha tenido un crecimiento de hasta un 60%, de los cuales el polietileno es uno de los polímeros más utilizados (Boutelje, 1980). Su empleo va desde bolsas plásticas hasta placas de interruptores, sin embargo, una vez finalizada la vida útil de estos materiales, se eliminan normalmente en vertederos.

La búsqueda de nuevos materiales compuestos como potenciales polímeros biodegradables (Boutelje, 1980), permite explorar la creación de diversas combinaciones y alternativas de incorporación de fibras y sustratos

naturales dentro de una matriz polimérica para evaluar su potencial como agente que promueva la biodegradación del material.

Es así como un posible candidato de la naturaleza para ser incorporado como refuerzo o relleno de materiales poliméricos es el árbol *Maclura tinctoria* conocido popularmente en Costa Rica como árbol de mora. Es una especie nativa de América, se puede encontrar en el bosque tropical y subtropical húmedo y seco, preferiblemente de tipo secundario en las proximidades de lugares como arroyos y ríos, y se distribuye desde México, Centroamérica, las Antillas y hasta en parte de Brasil (Boutelje, 1980; Brako, 1993; Berg, 2001; Esquivel, 2003).

Este árbol sirve como fuente para un tinte natural, además se ha utilizado como planta medicinal para el tratamiento y extracción de piezas dentales dañadas por medio de la aplicación de la savia del árbol. Aunado a esto, se ha reportado la presencia del flavonoid Morin, sintetizado a partir de la savia del árbol para su aplicación en medicina. (El-Sohly, 1999; Asgary, 2002; Cioffi, 2003; Muñoz, 2007).

El objetivo del trabajo es caracterizar la *Maclura tinctoria* mediante distintas técnicas químicas y físicas (Pantuyukhov, 2012) y fabricar un material compuesto a partir de esta especie y polietileno de baja densidad (LDPE), con el fin de determinar su potencial uso como material de refuerzo o relleno.

MATERIALES Y MÉTODOS

Recolección y preparación de muestras: Las muestras de *Maclura tinctoria* se obtuvieron de dos árboles ubicados en Liberia, provincia de Guanacaste, Costa Rica (figura 1). Se recolectaron muestras de hojas, tallos, cáscara y savia del árbol. Las muestras de hojas tallos y cascara fueron secadas en un horno solar durante una semana para ser molidas y tamizadas con un tamaño de partícula de 100 μ m y 200 μ m (figura 2A).

Se prepararon cinco extractos mezclando la muestra molida con diferentes disolventes en orden creciente de polaridad. El orden de los disolventes empleados fue el siguiente: Hexano, acetato de etilo, acetona, metanol y agua. Todos los disolventes empleados fueron grado reactivo.

Preparación del material compuesto: Como matriz polimérica se empleó polietileno de baja densidad

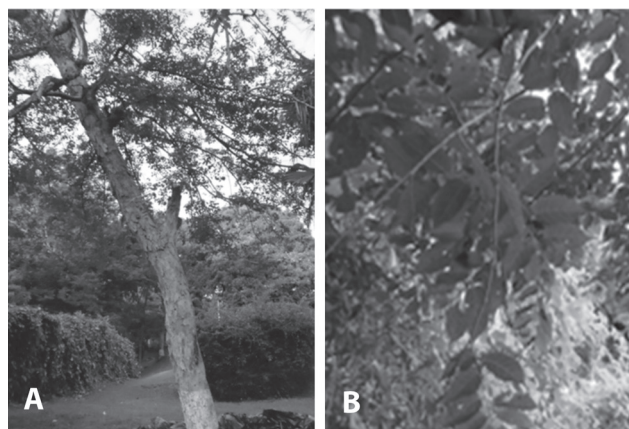


Fig. 1. a) *Maclura tinctoria* de Liberia, Guanacaste, Costa Rica. b) Detalle de las ramas.

(PEBD) grado 15803-020 fabricado por JSC "Nefte Him Sevilen" en Kazan (Rusia), y como material de relleno o refuerzo la mezcla molida de las hojas, tallos y cáscaras del *Maclura tinctoria* (figura 2A). El material compuesto fue obtenido mediante la mezcla de 70% en peso de PEBD con un 30% en peso de las fibras. Este material compuesto se procesó en una máquina de Brabender a 140°C. Después de 3 minutos, los pellets de PEBD se funden y se mezclan durante otros 5 minutos con las partículas del árbol de mora. Después de enfriar, los trozos del material fueron triturados utilizando un molino de corte RM 120. El material triturado se prensó con una prensa hidráulica (PRG10) operada a mano, con un bloque electrónico de placas de calentamiento. Las muestras fueron prensadas a una temperatura de 140°C, bajo una presión de 7kN durante 3 minutos (figura 2B).

Caracterización: Los materiales fueron caracterizados de las siguientes formas:

1. Microscopia óptica utilizando un microscopio marca Nacional DC3-163, con el programa para la obtención y análisis de imágenes "Motic software Plus 2.0" y con las magnificaciones de 4X y 10X.
2. El contenido de polifenoles totales de cada muestra se determinó empleando el método de Folin-Ciocalteu. Este método es un protocolo cuantitativo el cual desarrolla un color estable que se puede leer en un espectrofotómetro, en nuestro caso y por la disponibilidad del equipo, se utilizó un lector de microplacas. El protocolo se realiza adicionando a una placa adecuada de 96 pozos: 200 μ L de agua, 15 μ L de reactivo de Folin-Ciocalteu, 30 μ L de muestra junto con 50 μ L de disolución de carbonato de sodio al 20% con agitación de la microplaca después de la adición de la disolución de carbonato de calcio. Las muestras, las repeticiones, los blancos de reactivo y los patrones de las curvas de calibración fueron depositadas en la misma placa. El lector de microplacas utilizado fue un *Synergy HT Multi-Mode* marca Biotek con un programa

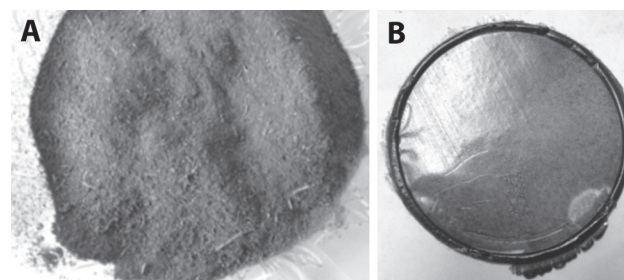


Fig 2. (A) Partículas del árbol de mora. (B) Película del material compuesto PEBD y partículas de *Maclura tinctoria*.

de agitación, incubación térmica a 40°C, una agitación posterior y una lectura de absorbancia a los 20 minutos de la adición de la base, y el color desarrollado leído a una longitud de onda de 755nm. El patrón utilizado para caracterizar el contenido de polifenoles totales fue el ácido gálico.

La actividad antioxidante de los extractos anteriores se midió empleando el porcentaje de DPPH reducido, el cual consiste en determinar la absorbancia inicial (A_0) de una disolución 0,25mM en metanol al 80% de DPPH sin muestra a 517nm. Luego se toma una alícuota de 900 μ L de la disolución de DPPH y se añade inmediatamente una alícuota de 25 μ L de muestra, la cual se deja en reposo por 30 minutos en la oscuridad y transcurrido ese tiempo se lee su absorbancia (A_f). El porcentaje de DPPH reducido (Q) se obtuvo empleando la siguiente ecuación:

$$Q = \left[\frac{A_0 - A_f}{A_0} \right] \times 100$$

Se utilizó el programa estadístico ASSISTAT® para el análisis de los resultados.

Las corridas realizadas de los extractos de las diferentes partes de la planta, empleando la técnica de cromatografía líquida de alta eficiencia (HPLC) se realizó de la siguiente manera: 50 μ L del extracto se inyectó manualmente en una columna Phenomenex C-18 (250 x 0,46mm y 5 μ m). Los disolventes empleados para la elución en gradiente fueron una mezcla de agua/ácido trifluoroacético (TFA) (99,9:0,1%v/v) como disolvente A y metanol como disolvente B. El gradiente de elución, que duró 30 minutos, fue constituido por una serie de etapas: se inicia con 25% de B aumentando en 5 minutos a 40% de B, luego a 50% B en otros 5 minutos, luego a 70% B en otros 5 minutos, luego a 80% de B en otros 5 minutos, hasta llegar a 100% de B en 25 minutos y en 5 minutos más se llega a las condiciones iniciales. El flujo de la corrida se mantuvo a 1mL/min y el proceso de elución se monitoreó empleando un detector de arreglo de diodos Shimadzu SPD-M20A a una longitud de onda (λ) de 280nm. Se utilizó el software Shimadzu LC Solution para procesar y analizar los cromatogramas de cada muestra.

- Se obtuvieron los espectros de infrarrojo mediante el empleo de un espectrómetro FT-IR Spectrum 100, Perkin Elmer a una temperatura de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ en el rango de longitud de onda de 4600 a 450 cm^{-1} .
- Las propiedades térmicas del PEBD y la película del material compuesto fueron investigadas por calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis

termogravimétrico (TGA). La caracterización DSC fue ejecutada en un intervalo de -40°C a 120°C , con un aumento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (en dos corridas) en un calorímetro diferencial de barrido TA DSC Q200. El TGA se realizó usando un "TA Instruments Thermogravimetric Analyzer TGA Q5000IR", en el intervalo de temperatura de 25°C a 800°C con velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, y manteniendo la muestra durante 1,0 min a 35°C bajo atmósfera de nitrógeno.

- Las propiedades mecánicas del material compuesto determinadas con pruebas de tensión en tracción realizadas con un equipo INSTRON modelo 3365, con una celda de 100N de carga, y una velocidad de 5mm/min a una temperatura ambiente 25°C . Las dimensiones de la muestra fueron 40x10x0,15mm³.

RESULTADOS

En la figura 3 se presentan detalles anatómicos de la planta de Mora. En la figura 3a se observa un corte transversal de un tallo joven que presenta: médula (en el centro), tejidos vasculares en forma de anillo (banda oscura y delgada rodeando el centro), córtex de parénquima (banda pálida subsiguiente) y corteza con principio de formación de corcho (banda oscura externa). La figura 3b corresponde a un tallo maduro con crecimiento secundario donde puede observarse: médula de parénquima (en el centro), rodeado de xilema primario (banda delgada y oscura), a continuación se presenta madera formada por xilema secundario con rayos de parénquima (banda clara ancha), luego se encuentra una banda de crecimiento tardío de la madera (banda oscura). La figura 3c presenta un corte longitudinal tangencial de la madera donde se

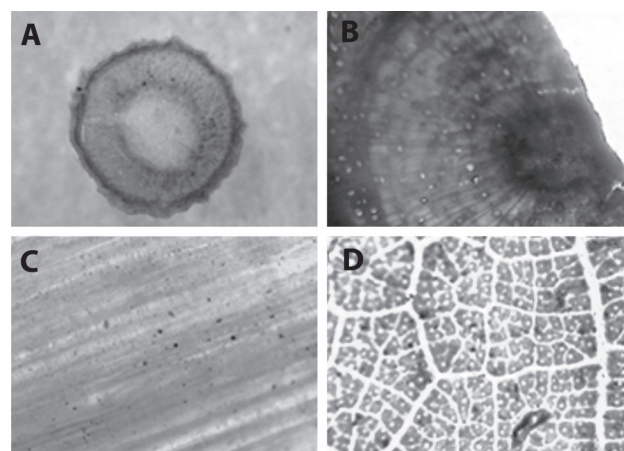


Fig 3. Microscopía óptica de distintas partes del árbol de mora: (A) tallo corte transversal (4x), (B) tallo corte transversal (4x), (C) tallo corte longitudinal tangencial (10x) y (D): hoja (4x).

observa el tejido xilemático. La figura 3d es una vista a transluz del tejido laminar donde se observa el patrón de nervadura reticulado.

En este artículo se realizó un tamizaje cromatográfico con la finalidad de inspeccionar cada muestra del árbol de mora y determinar la posibilidad del aislamiento de algún posible metabolito secundario de interés. El cuadro 1 muestra la cantidad de polifenoles que contienen diferentes partes del árbol donde la corteza y las hojas presentan una cantidad considerable de los mismos. En la figura 4 se muestran los cromatogramas obtenidos con el equipo HPLC en fase reversa de las diferentes partes del árbol de mora. Se puede observar en todos los cromatogramas un pico con un tiempo de retención cercano a los 17 minutos, muy intenso en el cromatograma del extracto metabólico de la corteza del árbol de mora. Estos cromatogramas fueron obtenidos a 280 nm razón por la cual podemos asegurar que este pico se trata de un compuesto aromático y posible compuesto fenólico. Es interesante resaltar el cromatograma de la savia del árbol de mora el cual muestra una especie de montaña de picos alrededor de los 10 minutos indicando la posibilidad de la presencia en esta muestra de polímeros

fenólicos conocidos como proantocianidinas. Además, el cromatograma de la savia muestra una serie de picos adicionales entre los 11 y los 15 minutos, que igualmente se podrían tratar de compuestos fenólicos.

Se fabricaron películas del material compuesto con PEBD y 30% en masa de la mezcla molida de las hojas, tallos y cáscaras del *Maclura Tinctoria* con un diámetro de 7cm y el espesor de 110 a 180 micras (figura 2B).

La morfológica y estructural de los materiales compuestos es importante, debido a los muchos arreglos

CUADRO 1
Contenido de polifenoles totales y actividad antioxidante (DPPH) de tres partes del árbol de mora (*Maclura tinctoria*)

Parte del árbol	Polifenoles totales (mg AG/gMS)*	% de DPPH Reducido
Tallo	10 ± 1	5 ± 1
Hojas	18 ± 1	10 ± 1
Corteza	26 ± 1	14 ± 1

*Las explicaciones y los símbolos utilizados deben de aparecer en la parte inferior.

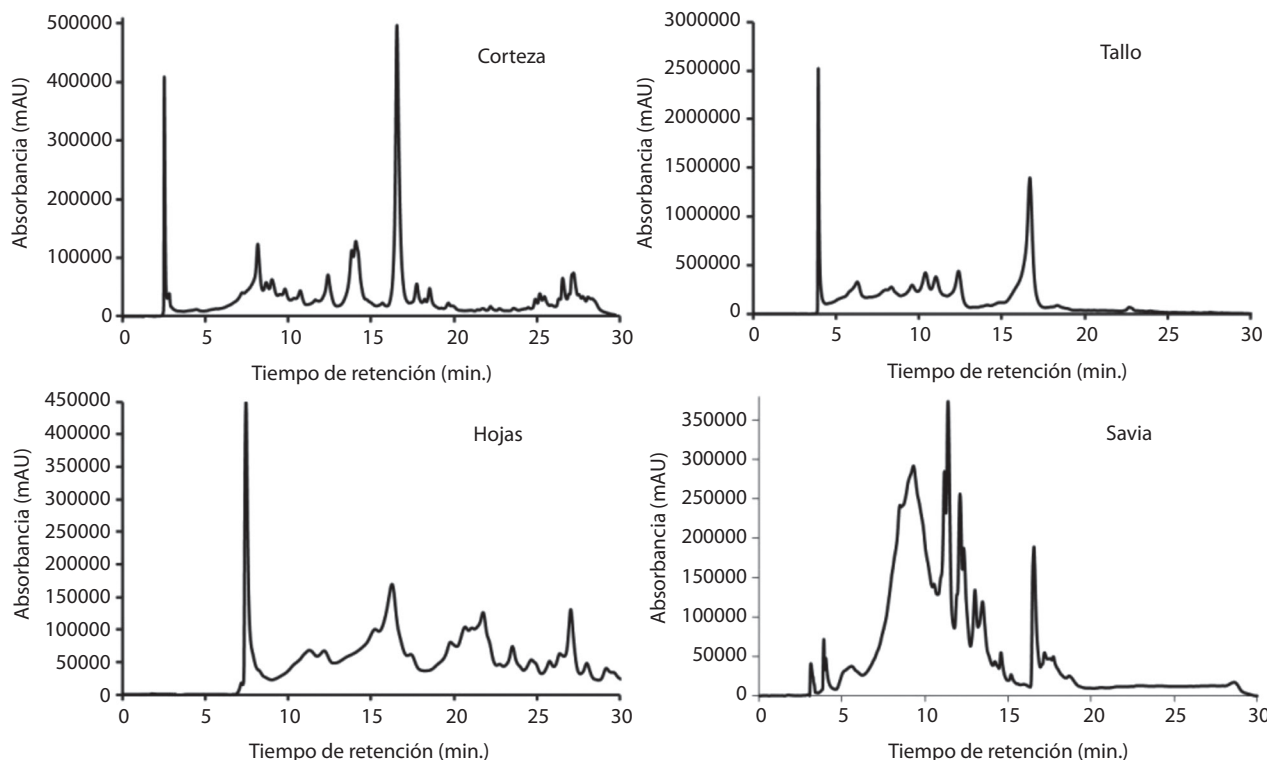


Fig. 4. Cromatogramas de HPLC en fase reversa (C_{18}) de las diferentes partes del árbol de mora y la savia, la longitud de onda empleada fue de 280 nm.

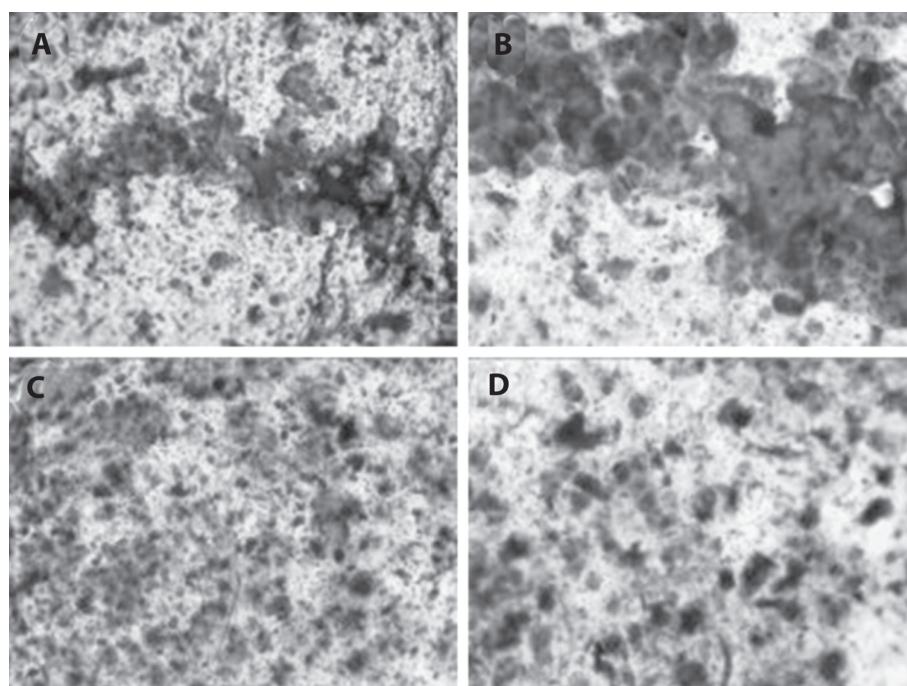


Fig. 5. Estructura morfológica de dos muestras diferentes de película de polietileno con 30 % de partículas del árbol de mora. a) Muestra #1 a 4X. b) Muestra #1 en 10X. c) Muestra #2 a 4X. d) Muestra #2 a 10X.

posibles entre el relleno y la matriz, y su influencia sobre las propiedades físico-mecánicas finales del producto. Para caracterizar un material compuesto, la fracción de volumen o masa del relleno y la matriz son los parámetros más comúnmente descritos. Esta es una consecuencia directa de la fuerte influencia que la fracción de volumen del refuerzo tiene sobre las propiedades del compuesto. La comprensión completa de las propiedades de los materiales compuestos requiere la determinación de varios parámetros estructurales tales como la distribución de tamaño, orientación espacial del relleno y posibles defectos. La figura 5 muestra dos imágenes con magnificaciones de 4x en a) y c) y 10 x en b) para películas fabricadas. La distribución de las partículas fue aleatoria y los tamaños de las partículas van desde los 8 hasta los 3368 μm de largo para un lente con aumento de 4X y de 489 a 3776 μm para un lente con un aumento de 10X.

A partir del espectro de infrarrojo del material compuesto, figura 6, se puede observar la presencia de ligninas, fenoles y celulosa provenientes del material de relleno.

Podemos observar en la figura 7 que la descomposición térmica inicia desde los 100°C en el material compuesto debido a la humedad acumulada en el relleno y su descomposición inicia a 250°C. El análisis DSC que se

muestra en la figura 8 indica un cambio en la cristalinidad del PEBD con respecto al material compuesto.

Los ensayos de tracción del material compuesto dieron como resultado una tensión de alrededor de 6,0MPa, con 17% de alargamiento y una densidad de 1,02g/cm³. La figura 9 muestra las imágenes de microscopía óptica de la fractura del material compuesto.

DISCUSIÓN

El cuadro 1 muestra que la cantidad de polifenoles en la corteza es mayor que en otras partes del árbol sin embargo las hojas también presentan una cantidad considerable de los mismos.

En la figura 4 se observa una gran variabilidad en los diferentes cromatogramas indicando la existencia de diferentes compuestos presentes en cada extracto. Igualmente se nota en todos ellos la presencia de un compuesto (pico) alrededor de los 17 minutos que fácilmente puede ser aislado y purificado. Los cromatogramas se corrieron a una longitud de onda de 280nm, la cual es típica de los compuestos fenólicos. El árbol de mora se caracteriza por tener un flavonoide llamado morin, el cual podría ser el pico a 17 minutos mostrado en el cromatograma, con una fuerte absorbancia a 280nm.

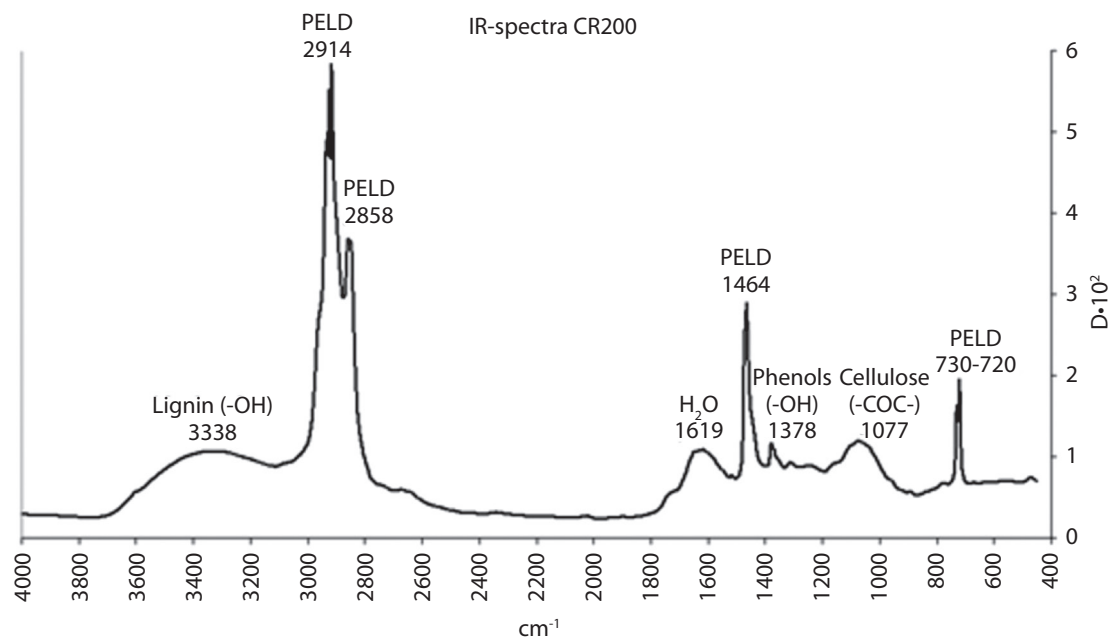


Fig. 6. Espectro IR para la muestra compuesta PEBD- árbol de mora 30%.

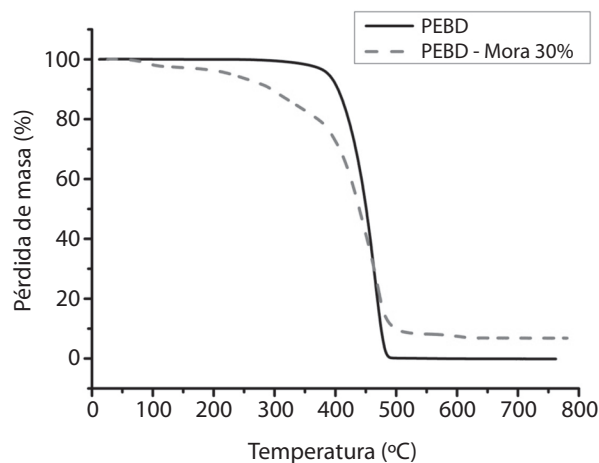


Fig. 7. Curvas de TGA de PEBD y del compuesto PEBD con 30% de fibra del árbol de mora.

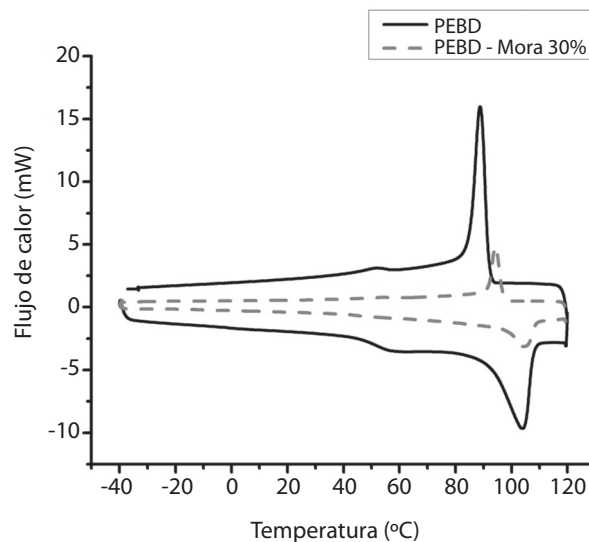


Fig. 8. Curvas de barrido de DSC para PEBD puro y compuesto PEBD con 30% de fibra del árbol de mora.

Con respecto a la actividad antioxidante, en el cuadro 1 se muestra claramente la correlación positiva entre el contenido de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante, o sea a mayor contenido de compuestos fenólicos, mayor actividad antioxidante.

La figura 5 muestra imágenes del material compuesto y ofrece una visión global de las muestras, demostrando

claramente la distribución espacial de los huecos y las fibras.

Después de los ensayos de tracción se puede observar en la figura 9 los espacios vacíos que muestran una mala adhesión entre la matriz y el material de relleno. Esto se puede mejorar mediante la variación del tamaño de partícula, el porcentaje de material de relleno y el uso de

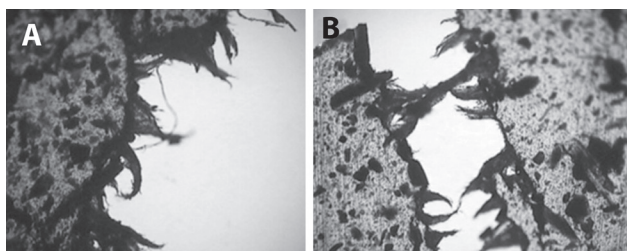


Fig. 9. Muestra de material compuesto 70% PEBD y 30% *Maclura tinctoria* después de la prueba de tensión.

aditivos, dado a que las propiedades mecánicas están en función del uso previsto del material.

Una de las principales características del empleo de materiales de relleno o carga de origen natural en los materiales compuestos, es su menor termoresistencia durante el mezclado del polímero con el relleno y sus posteriores usos comerciales. La curva TGA en la figura 7 del PEBD puro muestra que la masa inicialmente se mantuvo constante hasta 300°C, luego cambia y disminuye bruscamente. El PEBD puro inicio su pérdida de peso aproximadamente a los 320°C y se descompuso completamente aproximadamente a los 480°C. La temperatura a la máxima velocidad de descomposición térmica se muestra cercana a los 425°C.

El TGA del material compuesto que contiene el árbol de mora-PEBD muestra que la masa inicialmente se mantuvo constante, con la esperada pérdida de humedad, hasta 200°C, luego cambia y disminuye. El material compuesto del árbol de mora-PEBD inicio su pérdida de peso aproximadamente a los 200°C y se descompuso aproximadamente a los 480°C similar que para PEBD puro. La temperatura, a la máxima velocidad de descomposición térmica de este material compuesto, es menor que la muestra pura, lo cual es de esperarse por la presencia del material de origen natural.

Como se puede observar en la figura 8 los dos materiales muestran la aparición de los picos característicos de los procesos entálpicos asociados a la cristalización y la fusión. En ambos casos se muestra un marcado efecto debido a la presencia del árbol de la mora en la matriz polimérica. El sustrato natural disminuye la cristalinidad del material polimérico y aumenta la temperatura a la cual este hecho ocurre. Asimismo, la fusión del material se ve afectada por la presencia del árbol de la mora. La fusión ocurre a temperaturas menores en el material puro y la entalpía asociada es mayor, por su mayor grado de cristalinidad.

El porcentaje de deformación en el máximo punto de ruptura tiene un mayor valor para las muestras que no

contienen la mezcla de árbol de mora. En este caso, en las muestras con mora, el material orgánico actúa como una carga que impide que el material se deforme como lo hace cuando no está presente este material en la matriz polimérica y cede a un menor valor bajo la carga. Como es de esperarse, tanto en el esfuerzo de tensión como la deformación en el punto de mayor carga, el material compuesto presenta menores valores, pues como se mencionó, el material se comporta como una carga en la matriz polimérica.

La caracterización realizada muestra las posibilidades del uso de árbol de mora en biomateriales dado su alto contenido de polifenoles y el flavonoide presente. La actividad antioxidante presenta la correlación positiva entre el contenido de compuestos fenólicos y la actividad antioxidante, por lo tanto a mayor contenido de compuestos fenólicos, mayor actividad antioxidante.

El módulo de elasticidad es mayor con las muestras de árbol de mora ya que este material, a pesar de que se deforme menos, actúa como un amortiguador que hace que el material soporte mayores cargas antes de romperse.

Los resultados de la caracterización de los materiales compuestos obtenidos mostraron que las partes del árbol de *Maclura tinctoria* es un material que puede ser utilizado como compuesto en materiales poliméricos dada su morfología porosa y contribuye a la degradación del polietileno. El uso de fibras del árbol de mora para obtener nuevos materiales sería una alternativa importante para hacer nuevos productos y disminuir el impacto ambiental de los residuos de polímeros.

AGRADECIMIENTOS

Los investigadores agradecen el apoyo financiero de la Universidad Nacional de Costa Rica para la realización del proyecto y a Guillermo Jiménez del Laboratorio POLIUNA, Gabriel Barrantes Vargas, y Alexander Rojas por su colaboración.

REFERENCIAS

- Asgary, S., Ali Naderi, G., Sarraf-Zadegan, N & Vakili, R. (2002). The inhibitory effects of pure flavonoids on *in vitro* protein glycosylation. *Journal of Herbal Pharmacotherapy*, 2 (2): 47–55
- Berg, C.C. (2001) "Moreae, Arocarpeae, and *Dorstenia* (*Moraceae*) with introductions to the family and *Ficus* and with additions and corrections to Flora Neotropica

Monograph 7", Organization for Flora Neotropica, *Fl. Neotrop. Monogr.*,83

Boutelje, J. B. (1980). *Encyclopedia of world timbers, names and technical literature*, Swedish Forest Products Research Laboratory.

Brako L, J. L. Zarucchi. (1993). Catalogue of the Flowering Plants and Gymnosperms of Peru. *Monogr. Syst. Bot. Missouri Bot. Gard.*, 45: 1257.

Cioffi, L., Morales Escobar, A., Braca, N., De Tommasi, J. (2003). Antioxidant chalcone glycosides and flavanones from *Maclura (Chlorophora) tinctoria*. *J. Nat. Prod. Aug*; 66(8):1061-1064.

El-Sohly, H.N., Joshi, A., Li, X.-C. & Ross S.A. (1999). Flavonoids from *Maclura tinctoria*, *Phytochemistry*, 52: 1, 141.

Esquivel, H., Ibrahim, M., Harvey C. A., Villanueva, C., Benjamin, T & Sinclair, F. L. (2003) *Agroforestería en las Américas*, 10 (39-40).

Muñoz, A., Ramos escudero, D., Alvarado Ortiz, C & Castañeda, B. (2007). Evaluación de la capacidad antioxidante y contenido de compuestos fenólicos en recursos vegetales promisorios. *Rev.Soc.Quim.Perú*, 73: 142.

Pantyukhov P., Monakhova T., Kolesnikova N., Popov A. & Nikolaeva S. (2012). The oxidative and biological destruction of composite materials based on low-density polyethylene and lignocellulosic fillers. *Chemistry & chemical technology*, 6 (3): 349.