

# UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



## TESIS DOCTORAL

“Revalorización de subproductos procedentes de la semilla de cáñamo (*Cannabis sativa*) para la obtención de biomateriales respetuosos con el medio ambiente”

**Autor:**

Alejandro Lerma Cantó

**Dirigida por:**

Dr. Vicent Fombuena Borrás

Dr. Daniel García García

**Fecha de presentación:**

Mayo de 2024



**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT  
POLITÈCNICA  
DE VALÈNCIA



## **TESIS DOCTORAL**

“Revalorización de subproductos procedentes de la semilla de cáñamo (*Cannabis sativa*) para la obtención de biomateriales respetuosos con el medio ambiente”

**Alejandro Lerma Cantó**



A mi "iaio" Roberto, a mi compañero Leo y a mis padres



*“Lo que importa verdaderamente en la vida no son los objetivos que nos marcamos, sino los caminos que seguimos para lograrlo”*

**Peter Bamm**





# AGRADECIMIENTOS

Antes de empezar con el contenido de mi tesis, me gustaría dedicar unas palabras a la gente que ha hecho posible que se lleve a cabo.

En primer lugar, querría hacer una mención especial a mis directores de tesis, Vicent y Dani, muchas gracias por haber depositado tanta confianza en mí dándome la oportunidad de trabajar a vuestro lado para llevar a cabo esta investigación. De nuevo agradecer todo lo que he podido aprender de vosotros que no es poco. Aunque no ha sido todo un camino de rosas, pero siempre habéis estado ahí para darme un empujón y hacerme ver como con trabajo y constancia todo es posible. Sois un referente para mí.

Al departamento de Ingeniería Química y Nuclear (DIQN) del Campus de Alcoy, muchas gracias por la ayuda a Antonia, Fernanda y Salva, he aprendido mucho de vosotros tanto a nivel personal como a nivel laboral.

A mis compañeros de laboratorio, que han estado presentes en todos los logros y los no tan logros. Gracias Iván, Alexis, Aina y Mauro por hacer que este proceso fuera mucho más ameno, sin los buenos ratos en el laboratorio a vuestro lado no hubiera salido adelante esta tesis. También agradecer a los doctorandos del IUTM Jaume, Ramón, Juan y Antonio por la gran ayuda y colaboración que me han ofrecido, tanto dentro como fuera de la universidad.

A los profesores del Instituto Universitario de Investigación de Tecnología de Materiales (IUTM), muchas gracias, Lourdes, Rafa y Pelayo por todos los consejos y la gran ayuda recibida.

A todos mis compañeros de la universidad que me han acompañado en todos estos años, Jorge, Germán, Jose, Peregrín, Gustavo, Josep, Mar y Natalia, gracias por amenizar esas noches en la sala de ordenadores y como nosotros decimos "Puede haber mil cosas que nos separen, pero las que realmente cuentan son las que nos unen".

A César, Gabriela, Lara y Lucas, muchas gracias por el apoyo que me habéis brindado desde que nos conocemos. Aunque es difícil juntarnos, siempre hacemos ese esfuerzo para vernos, gracias por esos ratitos que se quedan para nosotros.

También dar las gracias a todo mi grupo de amigos y amigas, por ese apoyo desde que éramos pequeños, sin vosotros todo este camino hubiera sido mucho más difícil, por seguir viéndonos cumplir los objetivos que nos proponíamos. En especial me

gustaría dar las gracias a Nico, Iván y Borrell por ayudarme en cada momento y por hacerme sentir como en casa.

Dar las gracias a mi hermano y a mi cuñada, Julián y Lorena, por todo vuestro apoyo, por preocuparos por mí en cada momento y ante todo por darme el mejor regalo que se le puede dar a un tío, mi sobrino Atlas. Y como no olvidarme de los nenes, Iván y Hernán, gracias por saber sacarme una sonrisa cada vez que la necesitaba.

Por último, me gustaría darle las gracias a mis padres por haberme guiado en este camino para llegar hasta donde estoy ahora mismo. No ha sido nada fácil, pero todo lo que he conseguido ha sido gracias a ellos, por todos sus consejos y advertencias. Me gustaría hacer una mención especial a mi "iaio" Roberto, que allí donde estés sé que estarás orgulloso de lo que he logrado, muchas gracias por cuidarme desde pequeño, no olvido todos esos momentos vividos a tu lado. ¡MUCHAS GRACIAS!

# RESUMEN

---

Un uso indiscriminado de los plásticos ha dado lugar a una crisis medioambiental de proporciones significativas. La lenta degradación y alta persistencia de estos materiales en el medio ambiente han ocasionado la acumulación de residuos plásticos en los océanos y en entornos naturales. Este fenómeno plantea desafíos urgentes y ha impulsado un intenso interés en la búsqueda de soluciones sostenibles para abordar esta problemática. Este contexto brinda el escenario ideal para la investigación propuesta en esta tesis doctoral, titulada "Revalorización de Subproductos procedentes de la semilla de cáñamo (*Cannabis sativa*) para la obtención de biomateriales respetuosos con el medio ambiente". La semilla de cáñamo, con sus notables propiedades y componentes naturales, se presenta como un recurso prometedor para la creación de biomateriales que aborden los desafíos ambientales derivados del uso excesivo de plásticos. Esta tesis se adentrará en la exploración de métodos y técnicas para la extracción y transformación de subproductos de la semilla de cáñamo, con el objetivo de obtener biomateriales innovadores y sostenibles.

La semilla de cáñamo posee un destacado potencial en el ámbito de los biopolímeros gracias a su rico contenido de ácidos grasos poliinsaturados. Además, la harina de semilla de cáñamo incluye una composición rica en proteínas, carbohidratos y residuos lignocelulósicos. Estos elementos constituyen los bloques de construcción fundamentales para la creación de biopolímeros naturales y biodegradables, lo que abre una vía hacia una alternativa más sostenible en comparación con los polímeros sintéticos convencionales. El aprovechamiento de la semilla de cáñamo en la producción de biopolímeros se presenta como una estrategia prometedora en la búsqueda de soluciones amigables con el medio ambiente en el campo de los materiales.

La tesis doctoral actual se enfoca en la evaluación de la viabilidad de utilizar la semilla de cáñamo como una fuente renovable y funcional en la esfera de los biopolímeros. Este proyecto de investigación aborda un proceso de extracción que busca evaluar la posibilidad de efectuar modificaciones químicas en los ácidos grasos poliinsaturados contenidos en el aceite de cáñamo. La obtención del aceite de semilla de cáñamo maleinizado (ACM) tras realizar la modificación química mencionada, permite la implementación de este como plastificante de origen biológico en biopolímeros que, por naturaleza, suelen ser rígidos y quebradizos, como el PLA (ácido poliláctico). Además, el ACM puede desempeñar un papel como compatibilizante en la interacción entre las moléculas apolares, que conforman las matrices poliméricas, y las

cargas lignocelulósicas, como la harina de cáñamo, que se introducen con el propósito de reducir el impacto ambiental y potenciar la revalorización de subproductos derivados de la semilla de cáñamo. De igual manera, puede actuar como compatibilizante entre polímeros que son parcialmente inmiscibles entre ellos, como puede ser la mezcla del PLA y del TPS (almidón termoplástico).

De igual manera que se ha llevado a cabo la obtención del ACM, y se ha utilizado como plastificante y compatibilizante en mezclas de polímeros, también se ha desarrollado un aceite epoxidado de cáñamo (ACE). Gracias a la obtención de este nuevo aceite modificado químicamente se ha podido llegar a desarrollar una resina termoestable basada al 100% en ACE como base de la resina epoxi y el ACM como endurecedor bio en la mezcla resultante.

Finalmente, cabe destacar que las investigaciones realizadas en el marco de esta tesis doctoral han representado un valioso enfoque en la utilización de la semilla de cáñamo como una fuente de materia prima sostenible en la creación de compuestos activos destinados a la industria de los biopolímeros. Por esto, se han desarrollado nuevos compatibilizantes y plastificantes gracias a la obtención del ACM y del ACE, la utilización de la harina de semilla de cáñamo en matrices poliméricas y, por último, la obtención de una resina epoxi que se encuentra 100% desarrollada con subproductos de la semilla de cáñamo.

# RESUM

---

Un ús indiscriminat dels plàstics ha provocat una crisi ambiental de dimensions significatives. La lenta degradació i l'alta persistència d'aquests materials en el medi ambient han ocasionat l'acumulació de residus plàstics en els oceans i en entorns naturals. Aquest fenomen planteja reptes urgents i ha impulsat un intens interès en la recerca de solucions sostenibles per abordar aquesta problemàtica. Aquest context proporciona l'escenari ideal per a la investigació proposada en aquesta tesi doctoral, titulada "Revalorització de Subproductes procedents de la llavor de cànem (*Cannabis sativa*) per a l'obtenció de biomaterials respectuosos amb el medi ambient". La llavor de cànem, amb les seues notables propietats i components naturals, es presenta com una font prometedora per a la creació de biomaterials que aborden els reptes ambientals derivats de l'ús excessiu de plàstics. Aquesta tesi s'endinsarà en l'exploració de mètodes i tècniques per a l'extracció i transformació de subproductes de la llavor de cànem, amb l'objectiu d'obtenir biomaterials innovadors i sostenibles.

La llavor de cànem posseeix un destacat potencial en l'àmbit dels biopolímers gràcies al seu ric contingut d'àcids grassos poliinsaturats. A més, la farina de llavor de cànem inclou una composició rica en proteïnes, carbohidrats i residus lignocel·lulòsics. Aquests elements constitueixen els blocs de construcció fonamentals per a la creació de biopolímers naturals i biodegradables, obrint una via cap a una alternativa més sostenible en comparació amb els polímers sintètics convencionals. L'aprofitament de la llavor de cànem en la producció de biopolímers es presenta com una estratègia prometedora en la recerca de solucions amigables amb el medi ambient en el camp dels materials.

La tesi doctoral actual se centra en l'avaluació de la viabilitat d'utilitzar la llavor de cànem com a font renovable i funcional en l'esfera dels biopolímers. Aquest projecte de recerca aborda un procés d'extracció que busca avaluar la possibilitat de realitzar modificacions químiques en els àcids grassos poliinsaturats continguts en l'oli de cànem. L'obtenció de l'oli de llavor de cànem maleïnit (ACM) després de realitzar la modificació química esmentada, permet la seua implementació com a plastificant d'origen biològic en biopolímers que, per naturalesa, solen ser rígids i trencadissos, com l'àcid polilàctic (PLA). A més, el ACM pot jugar un paper com a compatibilitzant en la interacció entre les molècules apolars, que conformen les matrius polimèriques, i les càrregues lignocel·lulòsiques, com la farina de cànem, que s'introdueixen amb el propòsit de reduir l'impacte ambiental i potenciar la revalorització de subproductes derivats de la llavor de

cànem. De la mateixa manera, pot actuar com a compatibilitzant entre polímers que són parcialment immiscibles entre ells, com pot ser la barreja del PLA i del TPS (almidó termoplàstic).

De la mateixa manera que s'ha dut a terme l'obtenció del ACM, i s'ha utilitzat com a plastificant i compatibilitzant en mesclades de polímers, també s'ha desenvolupat un oli epoxidat de cànem (ACE). Gràcies a l'obtenció d'aquest nou oli modificat químicament s'ha pogut arribar a desenvolupar una resina termoestable basada al 100% en ACE com a base de la resina epoxi i el ACM com a endureixedor biològic en la mescla resultant.

Finalment, cal destacar que les investigacions realitzades en el marc d'aquesta tesi doctoral han representat un valuós enfocament en la utilització de la llavor de cànem com a font de matèria primera sostenible en la creació de compostos actius destinats a la indústria dels biopolímers. Per això, s'han desenvolupat nous compatibilitzants i plastificants gràcies a l'obtenció del ACM i de l'ACE, la utilització de la farina de llavor de cànem en matrius polimèriques i, finalment, l'obtenció d'una resina epoxi que es troba 100% desenvolupada amb subproductes de la llavor de cànem.

# ABSTRACT

---

Indiscriminate use of plastics has led to a significant environmental crisis. The slow degradation and high persistence of these materials in the environment have resulted in the accumulation of plastic waste in oceans and natural settings. This phenomenon poses urgent challenges and has spurred intense interest in finding sustainable solutions to address this issue. This context provides the ideal backdrop for the research proposed in this doctoral thesis, "Valorization of Byproducts from Hemp Seeds (*Cannabis sativa*) for the Production of Environmentally Friendly Biomaterials." With their remarkable properties and natural components, hemp seeds emerge as a promising resource for creating biomaterials that address environmental challenges stemming from excessive plastic use. This thesis will delve into the exploration of methods and techniques for the extraction and transformation of hemp seed byproducts, with the aim of producing innovative and sustainable biomaterials.

Hemp seeds hold significant potential in biopolymers due to their rich content of polyunsaturated fatty acids. Furthermore, hemp seed meal includes a composition rich in proteins, carbohydrates, and lignocellulosic residues. These elements constitute the fundamental building blocks for creating natural and biodegradable biopolymers, paving the way for a more sustainable alternative than conventional synthetic polymers. Leveraging hemp seeds in biopolymer production presents a promising strategy for eco-friendly material solutions.

The current doctoral thesis focuses on evaluating the feasibility of using hemp seeds as a renewable and functional source in the field of biopolymers. This research project encompasses an extraction process that aims to assess the possibility of making chemical modifications to the polyunsaturated fatty acids found in hemp oil. The production of maleinized hemp seed oil (ACM) after the mentioned chemical modification allows its implementation as a biological plasticizer in biopolymers, which tend to be naturally rigid and brittle, such as polylactic acid (PLA). Additionally, ACM can act as a compatibilizer in the interaction between nonpolar molecules, forming the polymeric matrices, and lignocellulosic fillers, such as hemp seed meal, introduced to reduce environmental impact and enhance the valorization of hemp seed byproducts. It can also act as a compatibilizer between partially immiscible polymers, such as the blend of PLA and thermoplastic starch (TPS).

Similarly, to the development of ACM for use as a plasticizer and compatibilizer in polymer blends, an epoxidized hemp oil (ACE) has been developed. This chemically

modified oil's acquisition led to the creation of a 100% ACE-based thermosetting resin as the foundation of epoxy resin, with ACM serving as a bio-based hardener in the resulting mixture.

Finally, it is worth noting that the research conducted within the framework of this doctoral thesis has represented a valuable approach to utilizing hemp seeds as a source of sustainable raw materials in the creation of active compounds for the biopolymer industry. This has led to the development of new compatibilizers and plasticizers through the acquisition of ACM and ACE, the use of hemp seed meal in polymeric matrices, and, lastly, the production of an epoxy resin entirely derived from hemp seed byproducts.



# LISTADO DE PUBLICACIONES

La presente tesis doctoral se encuentra respaldada por diferentes publicaciones en revistas científicas y por varias ponencias en congresos nacionales. A continuación, se exponen las diferentes evidencias de estas publicaciones y ponencias.

## Artículos científicos publicados en revistas indexadas

1. Lerma-Canto, Alejandro, *et al.* *Development of polylactic acid thermoplastic starch formulations using maleinized hemp oil as biobased plasticizer.* *Polymers*, 2021, vol. 13, no 9, p. 1392.
2. Lerma-Canto, Alejandro, *et al.* *Epoxidized and Maleinized Hemp Oil to Develop Fully Bio-Based Epoxy Resin Based on Anhydride Hardeners.* *Polymers*, 2023, vol. 15, no 6, p. 1404.
3. Lerma-Canto, Alejandro, *et al.* *Efficient single-step reactive compatibilization of hemp flour-reinforced PLA/TPS blends: Exploring eco-friendly alternatives and bio-based compatibilizers from maleinized hemp oil.* *Express Polymer Letters*, 2024, vol. 18, no 2.

## Artículos en libro de actas de congreso

1. Alejandro Lerma Cantó; Iván Domínguez Candela; Salvador Cayetano Cardona Navarrete; Daniel García García; Vicent Fombuena Borrás. *Empleo del aceite de cáñamo maleinizado como compatibilizante en blends de PLA+TPS.* VIII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias: Libro de resúmenes. pp. 109 - 112. Compobell, ISSN 978-84-121868-7-1.
2. Alejandro Lerma Cantó; Aina Perez Nakai; José Miguel Ferri Azor; Daniel García García; Vicent Fombuena Borrás. *Desarrollo de una resina termoestable basada en aceite de cáñamo epoxidado como alternativa a las actuales resinas petroquímicas.* Libro de resúmenes. IX Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. pp. 21 - 24. Compobell, S.L., ISSN 978-84-124892-9-3.

3. Alejandro Lerma Cantó; Iván Domínguez Candela; José Miguel Ferri Azor; Daniel García García; Vicent Fombuena Borrás. *Propiedades mecánicas de un polímero termoestable biobasado a partir del aceite de cáñamo (Cannabis Sativa) modificado químicamente*. X Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias. pp. 17 - 20. Compobell, S.L., ISSN 978-84-126474-7-1.

# TABLA DE CONTENIDOS

<b>AGRADECIMIENTOS .....</b>	<b>9</b>
<b>RESUMEN .....</b>	<b>11</b>
<b>RESUM .....</b>	<b>13</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>15</b>
<b>LISTADO DE PUBLICACIONES .....</b>	<b>17</b>
<b>ECUACIONES .....</b>	<b>23</b>
<b>ABREVIATURAS Y TÉRMINOS .....</b>	<b>25</b>
<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>29</b>
<b>I.1. LOS ACEITES VEGETALES Y SUS USOS .....</b>	<b>31</b>
I.1.1. Métodos de extracción de los aceites .....	32
I.1.2. Propiedades y composición de los aceites vegetales.....	34
I.1.3. Modificaciones químicas aplicadas a los aceites vegetales .....	36
I.1.4. Posibles aplicaciones en la ingeniería de los aceites vegetales modificados.....	39
<b>I.2. SEMILLA DE CÁÑAMO .....</b>	<b>42</b>
I.2.1. Producción de semilla de cáñamo a nivel mundial .....	42
I.2.2. Propiedades de la semilla y del aceite de cáñamo .....	44
<b>I.3. PLASTIFICANTES .....</b>	<b>48</b>
I.3.1. Clasificación de los plastificantes .....	49
I.3.2. Plastificación del ácido poliláctico (PLA).....	54
I.3.3. Uso de plastificantes en almidones termoplásticos (TPS) .....	57
<b>I.4. COMPATIBILIZANTES .....</b>	<b>60</b>
I.4.1. Compatibilización de cargas orgánicas.....	61
I.4.2. Agentes de acoplamiento .....	63
<b>I.5. DESARROLLO DE RESINAS TERMOESTABLES DE ORIGEN BIO .....</b>	<b>68</b>
I.5.1. Resinas epoxi a base de bisfenol A.....	69
I.5.2. Resinas epoxi de base biológica.....	70
<b>II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN .....</b>	<b>75</b>
<b>II.1. OBJETIVOS.....</b>	<b>77</b>
II.1.1. Objetivo General.....	77

II.1.2. Objetivos específicos.....	77
<b>II.2. PLANIFICACIÓN .....</b>	<b>78</b>
<b>III. EXPERIMENTAL .....</b>	<b>81</b>
<b>III.1. MATERIALES.....</b>	<b>83</b>
III.1.1. Materiales empleados en el bloque I: Plastificación .....	83
III.1.2. Materiales empleados en el bloque II: Compatibilización .....	85
III.1.3. Materiales empleados en el bloque III: Termoestables .....	88
<b>III.2. PROCESADO.....</b>	<b>91</b>
III.2.1. Técnicas de procesado empleadas en el bloque I: Plastificación.....	91
III.2.2. Técnicas de procesado empleadas en el bloque II: Compatibilización.....	95
III.2.3. Técnicas de procesado empleadas en el bloque III: Termoestables.....	96
<b>III.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>103</b>
III.3.1. Caracterización mecánica.....	103
III.3.2. Caracterización térmica.....	107
III.3.3. Caracterización termo-mecánica .....	111
III.3.4. Caracterización morfológica .....	113
III.3.5. Caracterización física .....	115
III.3.6. Caracterización química.....	118
III.3.7. Desintegración en condiciones de compost.....	122
<b>IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>125</b>
<b>IV.1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL BLOQUE I: PLASTIFICACIÓN.....</b>	<b>127</b>
IV.1.1. Síntesis del aceite de cáñamo maleinizado .....	127
IV.1.2. Propiedades mecánicas.....	128
IV.1.3. Propiedades térmicas.....	133
IV.1.4. Propiedades termo-mecánica .....	136
IV.1.5. Propiedades morfológicas .....	138
IV.1.6. Desintegración en condiciones de compostaje .....	140
<b>IV.2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL BLOQUE II: COMPATIBILIZACIÓN .....</b>	<b>144</b>
IV.2.1. Propiedades mecánicas.....	144
IV.2.2. Propiedades térmicas.....	149
IV.2.3. Propiedades morfológicas .....	152
IV.2.4. Índice de fluidez .....	154

IV.2.5. Propiedades de color.....	156
IV.2.6. Desintegración en condiciones de compostaje .....	159
<b>IV.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DEL BLOQUE III: TERMOESTABLES .....</b>	<b>162</b>
IV.3.1. Propiedades químicas .....	162
IV.3.2. Propiedades térmicas.....	165
IV.3.3. Propiedades termo-mecánicas .....	167
IV.3.4 Propiedades mecánicas.....	170
IV.3.5. Propiedades morfológicas .....	174
<b>V. CONCLUSIONES.....</b>	<b>177</b>
V.1. CONCLUSIONES PARCIALES .....	179
V.2. CONCLUSIÓN GENERAL .....	182
<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>185</b>
VI.1. REFERENCIAS .....	187
<b>VII. ANEXOS.....</b>	<b>201</b>
VII.1. LISTADO DE FIGURAS.....	203
VII.1. LISTADO DE TABLAS .....	209



## ECUACIONES

---

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 \times V \times C}{m}$$

**V** = volumen de KOH utilizado para valorar la muestra

**C** = concentración exacta de la disolución patrón de KOH

**m** = masa del aceite maleinizado utilizada

---

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w \cdot \Delta H_m^o} \times 100$$

**X<sub>c</sub>** = grado de cristalinidad

**ΔH<sub>m</sub>** = entalpía de fusión

**ΔH<sub>c</sub>** = entalpía de cristalización en frío

**w** = fracción en peso del PLA

**ΔH<sub>m</sub><sup>o</sup>** = entalpía de fusión

---

$$W_1(\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \cdot 100$$

**W<sub>1</sub>** = porcentaje de pérdida de masa

**w<sub>0</sub>** = masa inicial de la muestra

**w** = masa final de la muestra

---

$$O_o(\text{wt. \%}) = 1.6 \times N_i \times \frac{(V - B)}{W}$$

**O<sub>o</sub>** = contenido de oxígeno oxiránico

**N<sub>i</sub>** = normalidad de HBr en CH<sub>3</sub>COOH

**V** = volumen de HBr en CH<sub>3</sub>COOH para valorar la muestra

**B** = volumen de HBr en CH<sub>3</sub>COOH para valorar el blanco

**W** = masa de la muestra

---

$$w_1 = \frac{12.69 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{m}$$

**c** = concentración de tiosulfato sódico.

**V<sub>1</sub>** = Volumen utilizado del tiosulfato sódico para realizar el blanco.

**V<sub>2</sub>** = volumen utilizado para la valoración.

**m** = masa de la muestra a analizar

---





## ABREVIATURAS Y TÉRMINOS

<b>AC</b>	aceite de cáñamo
<b>ACE</b>	aceite de cáñamo epoxidado
<b>ACM</b>	aceite de cáñamo maleinizado
<b>AEW</b>	peso equivalente anhídrido
<b>APS</b>	$\gamma$ -aminopropiltriethoxisilano
<b>AV o VOs</b>	aceites vegetales
<b>Bio-HDPE</b>	bio-polietileno de alta densidad
<b>Bio-PE</b>	bio-polietileno
<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	etileno
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub></b>	propano
<b>CA</b>	ácido cítrico
<b>CaCO<sub>3</sub></b>	carbonato cálcico
<b>CH<sub>4</sub></b>	metano
<b>CO<sub>2</sub></b>	dióxido de carbono
<b>DBA</b>	adipato de butilo
<b>DCM</b>	peróxido de dicumilo
<b>DEHP</b>	ftalato de dietilhexilo
<b>DMTA</b>	análisis térmico mecánico dinámico
<b>DOA</b>	adipato de dietil
<b>DSC</b>	calorimetría diferencial de barrido
<b>DTG</b>	curva de la primera derivada
<b>EEW</b>	peso equivalente epoxi
<b>EJO</b>	aceite de jatrofa epoxidado
<b>EKO</b>	aceite de karanja epoxidado
<b>ELO</b>	aceite de linaza epoxidado
<b>EPO</b>	aceite de palma epoxidado
<b>ESO o ESBO</b>	aceite de soja epoxidado
<b>EVO</b>	aceites vegetales epoxidados
<b>FEGA</b>	Fondo Español de Garantía Agraria
<b>FESEM</b>	microscopio electrónico de barrido
<b>FTIR</b>	espectroscopía de infrarrojos por transformada de Fourier
<b>G´</b>	módulo de almacenamiento
<b>G´´</b>	módulo de pérdida
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	ácido sulfúrico

<b>ha</b>	hectáreas
<b>HBr</b>	ácido bromhídrico
<b>HC</b>	harina de cáñamo
<b>HCl</b>	ácido clorhídrico
<b>HDI</b>	diisocianato de hexametileno
<b>HFC-PFC</b>	los gases fluorados
<b>IA</b>	ácido itacónico
<b>IPDI</b>	diisocianato de isoforona
<b>KOH</b>	hidróxido potásico
<b>kt. CO<sub>2</sub>-eq</b>	kilotoneladas de CO <sub>2</sub> equivalente
<b>LRL</b>	Luperox A75 Peróxido de benzoilo
<b>MA</b>	anhídrido maleico
<b>MBNO</b>	semilla de nuez de Brasil
<b>MCSO</b>	aceite de algodón maleinizado
<b>MDI</b>	diisocianato metileno difenil
<b>MFI</b>	índice de fluidez
<b>MHHPA</b>	anhídrido metil hexahidroftálico
<b>MLO</b>	aceite de linaza maleinizado
<b>MNA</b>	anhídrido nádico de metilo
<b>MUFA</b>	ácidos grasos monoinsaturados
<b>N<sub>2</sub>O</b>	óxido nitroso
<b>NaOH</b>	hidróxido de sodio
<b>OH</b>	grupos hidroxilo
<b>OLA</b>	ácido láctico oligomérico
<b>PAC</b>	Política Agraria Comunitaria
<b>PBAT</b>	poli(butilén adipato-co-tereftalato)
<b>PBS</b>	poli(butilén succinato)
<b>PBSA</b>	poli(butilén succinato-co-adipato)
<b>PCL</b>	poli(ε-caprolactona)
<b>PE</b>	polietileno
<b>PEG</b>	polietilenglicol
<b>PHA</b>	polihidroxicanoatos
<b>PHB</b>	poli(3-hidroxi butirato)
<b>phr</b>	partes por cada cien de resina
<b>PLA</b>	poli(ácido láctico)
<b>PP</b>	polipropileno

<b>PS</b>	poliestireno
<b>PUFA</b>	ácidos grasos polinsaturados
<b>PVC</b>	policloruro de vinilo
<b>SiO<sub>2</sub></b>	sílices
<b>T<sub>0</sub></b>	temperatura de degradación
<b>T<sub>cc</sub></b>	temperatura de cristalización en frío
<b>TDI</b>	diisocianato de tolueno
<b>T<sub>g</sub></b>	temperatura de transición vítrea
<b>TGA</b>	análisis termogravimétrico
<b>T<sub>m</sub></b>	temperatura de fusión
<b>T<sub>max</sub></b>	temperatura de máxima degradación
<b>WPC</b>	wood plastic composites
<b>X<sub>c</sub></b>	cristalinidad
<b>ΔH<sub>cc</sub></b>	entalpía de cristalización en frío
<b>ΔH<sub>m</sub></b>	entalpía de fusión
<b>[(SiO<sub>3</sub>)<sup>2-</sup>]<sub>n</sub></b>	silicatos
<b>%ε</b>	alargamiento a la rotura



# I. INTRODUCCIÓN



## I.1. Los aceites vegetales y sus usos

Actualmente, existe una gran problemática medioambiental, ya que se observa que desde la revolución industrial hasta la actualidad los niveles de gases de efecto invernadero emitidos a la atmósfera han aumentado. Este aumento, en gran parte es debido a las actividades humanas, sobre todo, a la quema de combustibles fósiles. En 1960 la tasa de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) aumentó menos de 1 ppm por año, en cambio, en la actualidad es de 2,4 ppm por año [1]. En cuanto a las emisiones de gases de efecto invernadero que se emitieron en España en 2021 fueron de 288.847,8 kilotoneladas de CO<sub>2</sub> equivalente (kt CO<sub>2</sub>-eq). Esto implica un aumento con respecto al 2020 del 6,1%. En cuanto a los gases que componen los gases de efecto invernadero, destacan los siguientes: el CO<sub>2</sub>, el metano (CH<sub>4</sub>), el óxido nitroso (N<sub>2</sub>O) y los gases fluorados (HFC-PFC). En la Tabla I.1 se observan los porcentajes emitidos de cada uno de estos en las medidas realizadas para el año 2021 [2].

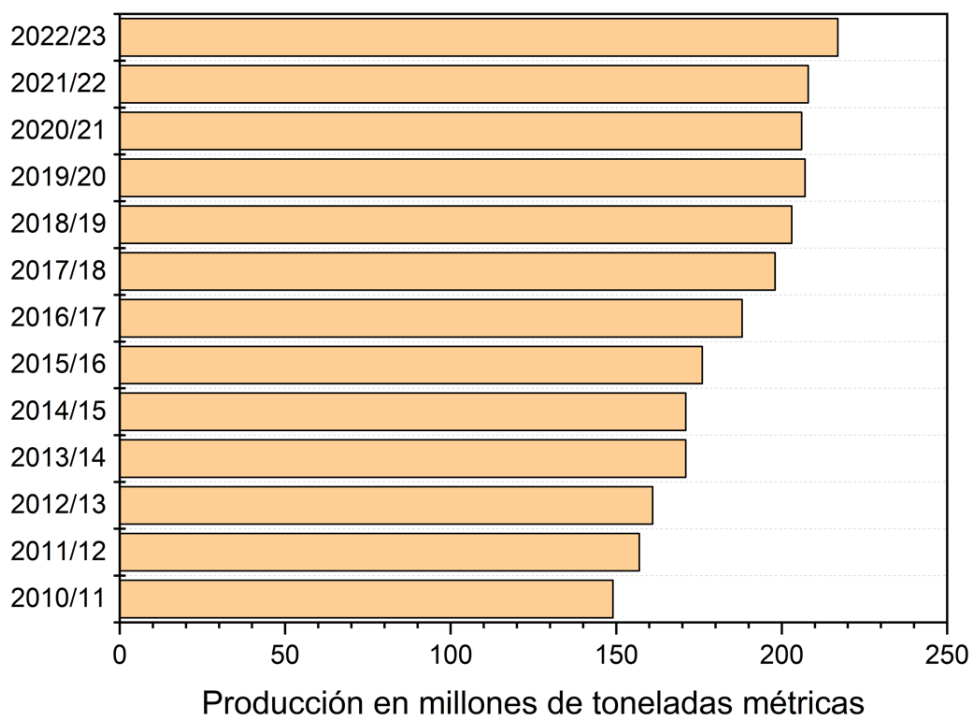
**Tabla I.1.** Emisiones de los principales gases de efecto invernadero en el año 2021.

Año 2021			
CO <sub>2</sub> (%)	CH <sub>4</sub> (%)	N <sub>2</sub> O (%)	HFC-PFC (%)
79,7	14,4	4,1	1,8

La gran cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero emitidos actualmente, ha provocado un creciente interés por encontrar soluciones que sean más sostenibles y respetuosas con el medio ambiente en diferentes campos para llegar a disminuir estas cantidades emitidas. La revalorización de los subproductos que proceden de fuentes naturales da lugar a un prometedor enfoque para desarrollar materiales biodegradables y renovables que minimicen el impacto ambiental y la emisión de gases de efecto invernadero. La presente tesis doctoral centrará sus actividades en este contexto. Entre estos subproductos de origen bio, destaca la versatilidad y las grandes propiedades que presentan en diferentes campos los aceites vegetales (AV), por lo que han despertado un gran interés durante los últimos años en la comunidad científica [3, 4].

En cuanto a los AV, el contenido en aceite que presentan las semillas pueden llegar a variar entre un 3% y un 70% del peso total [5]. La producción mundial de los principales AV en el 2010 fue de 149 millones de toneladas, en cambio, se ha observado un gran crecimiento y se estima que en el año 2023 la producción será de 217 millones de

toneladas [6]. En la Figura I.1 se observa la evolución de la producción mundial de los AV desde el año 2010 hasta la actualidad. Los principales AV que se obtienen son el aceite de soja, girasol, cacahuete, coco, oliva y el aceite de palma [7].



**Figura I.1.** Producción anual de aceites vegetales desde el 2010 hasta la actualidad. Adaptado de [6].

### I.1.1. Métodos de extracción de los aceites

Para la obtención de estos aceites a partir de sus semillas, existen diferentes métodos de extracción, entre los que destacan la extracción mecánica, la extracción mediante solventes y la extracción de fluidos supercríticos [8]. De igual manera, existen otros tipos de extracción del aceite de las semillas como pueden ser la extracción asistida por microondas o por ultrasonido y la extracción asistida por enzimas [9-12]. A continuación, se describen los de mayor interés a nivel industrial:

#### ***Extracción mecánica***

La extracción mecánica, es uno de los procesos más antiguos que se utiliza para la extracción y obtención de aceites. La extracción del aceite por prensas mecánicas es la más común y en esta, se utilizan prensas hidráulicas o prensas de tornillo que son



accionadas por un motor [13, 14]. Las ventajas de este método son que el aceite que se obtiene es de mayor calidad y presenta la posibilidad de aprovechar también el residuo lignocelulósico sobrante. En cambio, un factor que influye en gran manera en este método es la temperatura. Es posible trabajar a temperatura ambiente, conservando una mejor la calidad del aceite, sin embargo, el rendimiento de extracción se ve disminuido a comparación de trabajar a elevadas temperaturas.

### ***Extracción mediante solventes***

La extracción mediante solventes consiste en la capacidad que presenta un solvente para disolver los aceites y extraerlos de las semillas. Es muy importante en este proceso que el solvente llegue a solubilizar el aceite para llegar a tener una extracción eficiente. La calidad que presenta el aceite al final de este proceso viene condicionada por el tipo de solvente utilizado, el pretratamiento dado a la semilla y la temperatura de la reacción [15]. Las ventajas que tiene este proceso de extracción es la rentabilidad, un gran rendimiento y un fácil uso. En cambio no es tan respetuoso con el medio ambiente como el de la extracción mecánica, ya que se están utilizando solventes como pueden ser el hexano, cloroformo o acetona [16].

Como ejemplos podemos destacar estudios como el de Haitham *et al.* [17], donde se obtuvo un rendimiento de extracción mayor de aceite de la semilla de sésamo utilizando el n-hexano, con un 37% de rendimiento de extracción, a comparación de la utilización de otros solventes como pueden ser el cloroformo (6%) y la acetona (4%). Además, cabe destacar, que la temperatura juega un papel crucial en esta extracción, ya que aumenta la solubilidad y la difusividad del aceite, por lo tanto esto hace que mejore la tasa de extracción del aceite [18].

### ***Extracción de fluidos supercríticos***

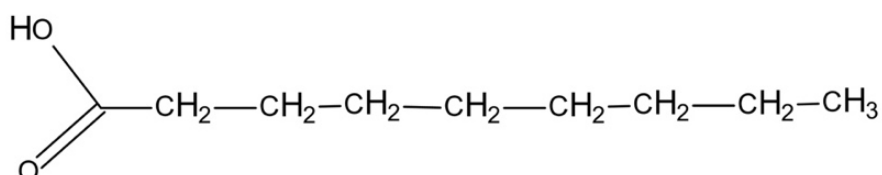
En este proceso se separan los componentes de la matriz haciendo uso de fluidos supercríticos. Los disolventes que se utilizan para llevar a cabo este método de extracción son gases comprimidos como pueden ser el etileno ( $C_2H_4$ ), etano ( $C_2H_6$ ), propano ( $C_3H_8$ ) y  $CO_2$  [19]. El solvente más frecuente utilizado en este método es el  $CO_2$ , con presiones de 10-50 MPa y temperaturas de 35-80 °C [20], ya que tiene una temperatura crítica baja, alrededor de 31 °C, no es tóxico, tiene una baja viscosidad, es fácilmente eliminado del producto y tiene un coste bajo [21]. Este  $CO_2$ , utilizado para el proceso se puede llegar a reciclar, con una simple despresurización, por lo que disminuye el consumo de energía y aumenta la sostenibilidad. Este método se basa en

que las semillas entran en contacto con dicho disolvente a alta presión pudiendo así disolver el aceite a temperaturas menores que la crítica del disolvente. Una vez realizado esto, se realiza una disminución de la presión hasta alcanzar la atmosférica, lo que genera un cambio de fase del disolvente a estado gaseoso y así liberando el aceite en estado líquido [22].

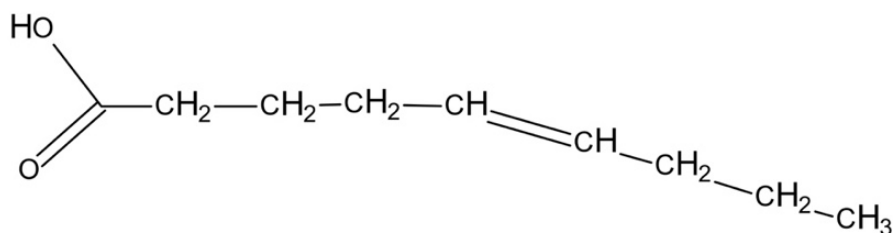
### I.1.2. Propiedades y composición de los aceites vegetales

Los AV representan un recurso renovable que se puede utilizar como una buena materia prima para así obtener nuevos productos que presentan un gran abanico de modificaciones estructurales y funcionales. Los parámetros que miden la calidad de los AV son el contenido en fósforo, el contenido en agua, el índice de yodo y el índice de acidez [23]. Estos AV están compuestos de ésteres, tanto de ácidos grasos saturados como insaturados. Estos se caracterizan por poseer una columna vertebral de tres carbonos con una cadena larga hidrocarbonada unida a cada uno de los carbonos como se puede observar en la Figura I.2.

#### Saturado



#### Insaturado



**Figura I.2.** Fórmula estructural de un ácido graso saturado e insaturado.

Las ramificaciones de estos ácidos grasos tienen una longitud de entre 12 a 24 carbonos. Los ácidos grasos más predominantes son los que contienen 18 átomos de carbono con diferentes grados de insaturación. En la Tabla I.2 se encuentran recopilados los más comunes, indicando si son saturados o insaturados. Los ácidos grasos

saturados son aquellos que no disponen de dobles enlaces en su estructura. Esta ausencia de dobles enlaces hace que la temperatura de fusión disminuya. Por otro lado, los monoinsaturados son los ácidos grasos que únicamente presentan un doble enlace en su estructura. Y los ácidos grasos insaturados son los que disponen de más de un doble enlace en su estructura.

**Tabla I.2.** Estructura química de los ácidos grasos. Adaptado de [24].

Ácidos grasos	Carbonos: dobles enlaces	Estructura	Tipo
Mirístico	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	Saturado
Palmítico	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	Saturado
Palmitoleico	16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	Insaturado
Esteárico	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	Saturado
Oleico	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	Insaturado
Linoleico	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	Insaturado
Linolénico	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$	Insaturado
Araquídico	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	Saturado

Estos ácidos grasos mencionados con anterioridad son los que componen los triglicéridos. Un triglicérido es el conjunto de tres ácidos grasos y éstos se mantienen anclados gracias a una molécula de glicerol. Dichos triglicéridos componen el 95% de los AV y el 5% restante son ácidos grasos libres [25]. En la Figura I.3 se puede observar cómo es la estructura química de un triglicérido compuesto por tres ácidos grasos con diferente grado de insaturación.

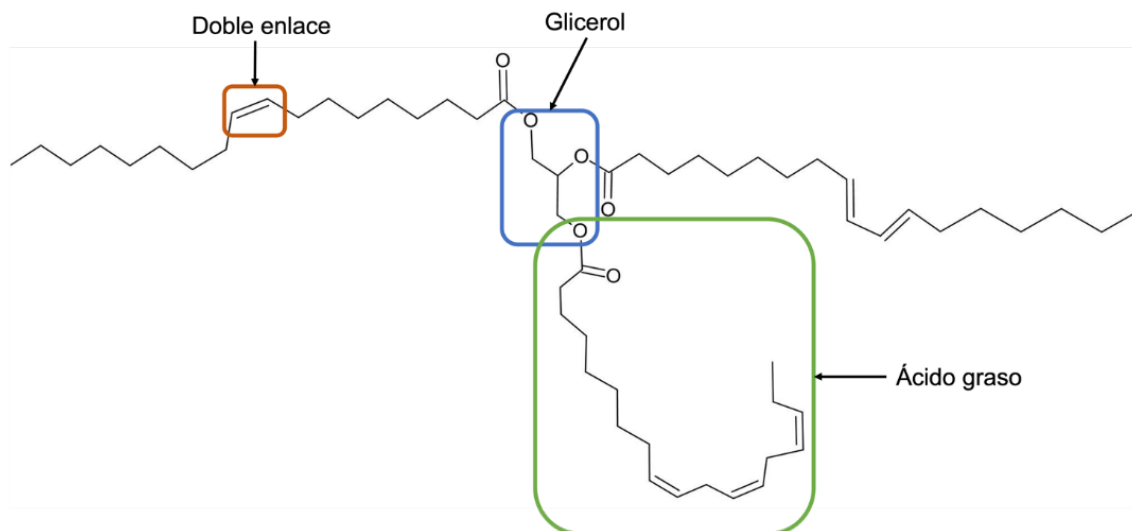


Figura I.3. Estructura química de un triglicérido.

### I.1.3. Modificaciones químicas aplicadas a los aceites vegetales

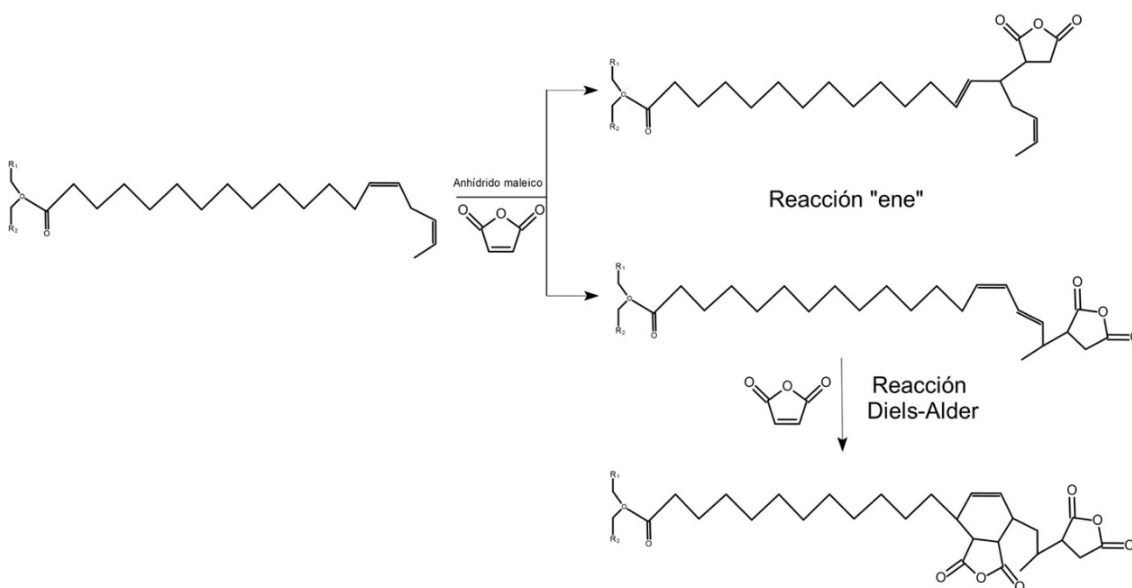
Los AV presentan un coste bajo y una abundante disponibilidad, por lo tanto es una alternativa atractiva para su aplicación en sectores clave como la industria del plástico [26]. En el ámbito de la industria química, los AV se consideran una de las materias primas renovables más importantes para ser procesadas y obtener polímeros funcionales de base biológica y materiales poliméricos [27]. Éstos son poco reactivos, ya que los sitios activos se encuentran aislados en su gran mayoría. Sin embargo, son una buena alternativa para llegar a sustituir los productos de origen petroquímico ya que se les puede someter a una serie de modificaciones químicas para alterar sus grupos reactivos. En cuanto a las modificaciones químicas mencionadas con anterioridad, caben destacar las dos más utilizadas: la maleinización y la epoxidación. Tras realizar estas modificaciones a los AV, estos pueden ser implementados en la industria de los polímeros para ser usados como plastificantes, barnices, compatibilizantes, resinas biobasadas, etc. Aparte de estas modificaciones, existen otras que son menos utilizadas actualmente en la industria, como pueden ser la acrilación o la hidroxilación.

#### **Reacción de Maleinización**

Este proceso de modificación química del aceite trata de la sustitución de grupos reactivos (dobles enlaces) que se encuentran presentes en la cadena carbonatada del triglicérido por otros grupos reactivos, como pueden ser los grupos maleicos. Para este fin, existen varios métodos que se pueden utilizar, la llamada reacción “ene”, la copolimerización por radicales libres o la adición de Diels-Alder [28]. La más

comúnmente utilizada es la reacción “ene” y las temperaturas utilizadas en esta reacción están comprendidas entre los 180 y los 220 °C.

La metodología más empleada según la bibliografía es la siguiente: se añade el reactivo, el anhídrido maleico, en tres etapas escalonadas de 1 hora a las temperaturas de 180, 200 y 220 °C [29]. Para poder llegar a calcular la cantidad de anhídrido maleico que se debe de introducir en la reacción hay que tener en cuenta la cantidad de dobles enlaces que presenta el aceite tras realizarle el análisis del perfil lipídico. Como resultado de este proceso, se obtiene un grupo maleato unido a la estructura del aceite, pero la posición de este puede variar ya que depende de la ubicación en la que se encuentre el doble enlace dentro del triglicérido. En este método, el doble enlace presente en el anhídrido maleico se une al triglicérido mediante el doble enlace no conjugado del aceite, ya que este último actúa como punto de unión. Por otro lado, para que se dé lugar la reacción de Diels-Alder, debe existir un doble enlace conjugado, como los que se encuentran presentes en los ácidos grasos [30]. La Figura I.4 plasma las reacciones “ene” y Diels-Alder producidas en la reacción de maleinización.



**Figura I.4.** Reacción de maleinización con los diferentes mecanismos de adición del anhídrido maleico. Adaptado de [30].

Para poder llegar a evaluar el proceso de maleinización se hace uso del cálculo del índice de acidez (IA). Este valor nos permite conocer la cantidad de grupos maleatos que se han llegado a insertar en la estructura del AV. Siguiendo la norma ISO 660 nos plasma cómo es posible conocer los miligramos de hidróxido potásico (KOH) que son

necesarios para los ácidos grasos libres presentes en el aceite. De igual manera, si se tiene en cuenta que el KOH también es capaz de llegar a neutralizar el anhídrido maleico, se puede conocer cómo ha transcurrido la reacción de maleinización a través del tiempo.

Finalmente, para llevar la reacción de maleinización hay que tener en cuenta que los parámetros como la temperatura, la cantidad de reactivo y el tiempo, pueden afectar en gran manera al rendimiento final del aceite maleinizado obtenido. Phuong *et al.* [31] reportaron los efectos de los parámetros indicados con anterioridad, y obtuvieron que el exceso del anhídrido maleico no tiene por qué indicar una mayor sustitución, por lo contrario, requiere un mayor gasto de tiempo para la separación del reactivo que no ha llegado a reaccionar. Además, un valor elevado de temperatura o de tiempo también implica que la cantidad que se llega a adherir a la molécula disminuya.

### **Reacción de Epoxidación**

La reacción de epoxidación, junto a la de maleinización, es de las más importantes cuando se hablan de modificaciones químicas realizadas sobre AV. Este tipo de modificación consiste en la incorporación de un grupo epoxi (C-O-C) en el lugar que ocupa un doble enlace (C=C) que se encuentra presente en el triglicérido. En consecuencia, a medida que el número de insaturaciones aumentan en el aceite, se puede llegar a formar un número más elevado de grupos epoxi. Esto resulta en una mayor interacción entre el aceite modificado y su posterior aplicación. El método que más se emplea en la actualidad para la reacción de epoxidación es la utilización de ácidos percarboxílicos o más comúnmente llamado, método Prilezhev. Este método consiste en hacer uso de ácidos percarboxílicos como método principal para llevar a cabo el transporte de oxígeno hasta los dobles enlaces y así, llegar a formar los grupos epoxi deseados. Dicha formación de los ácidos carboxílicos se tiene que dar *in situ* en presencia de algún ácido, como puede ser el ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [32].

Una vez expuesto como se lleva a cabo este método, cabe destacar que se emplean perácidos como oxidantes (ácidos carboxílicos + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) que permiten que la molécula de oxígeno se transfiera de la fase acuosa hasta la fase orgánica. Además, se emplean catalizadores homogéneos como lo son los ácidos inorgánicos, como, por ejemplo, el ácido clorhídrico (HCl) o el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La cantidad que se introduzca de dicho catalizador influirá en gran manera en el rendimiento que se obtenga en la reacción de epoxidación. Esto es debido que, si existe una baja concentración del mismo, no dará lugar a que se llegue a producir una correcta conversión, pero de igual manera ocurre

con una alta concentración de catalizador que podrá llegar a generar reacciones secundarias con la consecuencia de que se produzca una apertura del grupo epoxi. En la Figura I.5 se puede observar cómo se produce la reacción de epoxidación de manera esquemática.

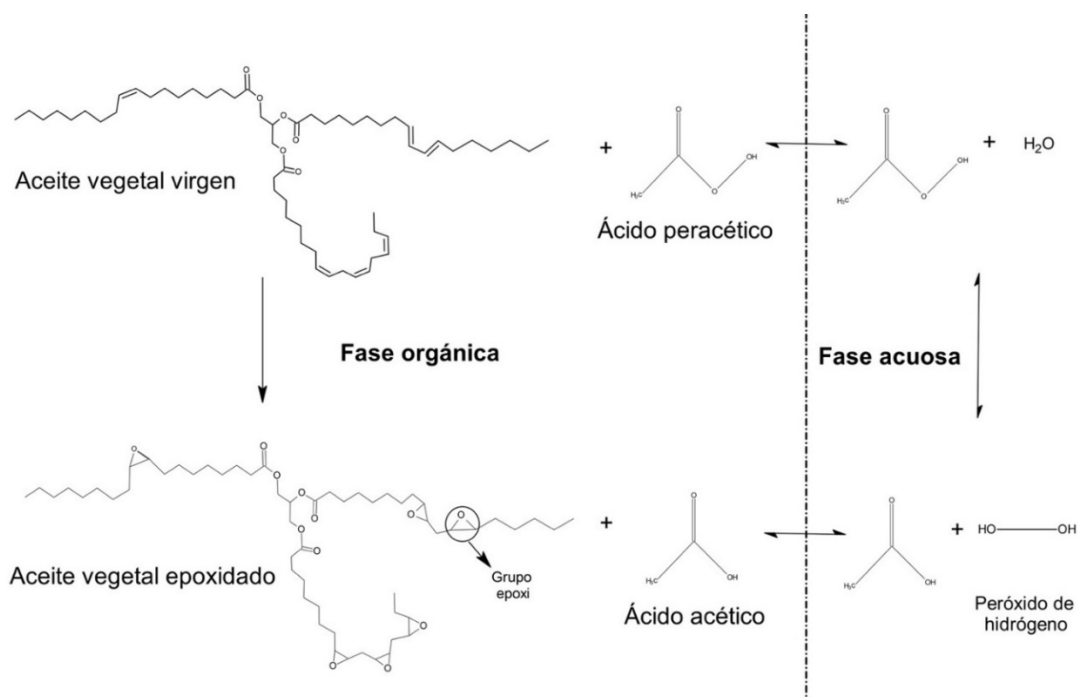


Figura I.5. Proceso de la reacción de epoxidación. Adaptado de [33].

#### I.1.4. Posibles aplicaciones en la ingeniería de los aceites vegetales modificados

Los aceites vegetales con alguna modificación química realizada sobre ellos son de especial interés para ser aplicados a nivel industrial, ya sea en el campo de los termoplásticos como en el de los termoestables. En bibliografía se pueden encontrar diversos estudios realizados sobre estas aplicaciones.

##### **Aplicaciones en termoplásticos**

Como se ha mencionado con anterioridad, el uso de plastificantes que vienen derivados del petróleo está siendo cuestionados a causa de problemas de toxicidad provenientes de la migración del propio plastificante. Esto hace que crezca el interés de utilizar nuevos plastificantes de base natural que presentan una baja toxicidad y baja migración [34].

Por lo tanto, los AV tienen dos características que los hacen atractivos para usarlos como plastificantes. En primer lugar, las cadenas grasas pueden intercalarse y entremezclarse entre las cadenas poliméricas y así aumentar la movilidad y el espacio intermolecular. Además, los grupos éster que los componen pueden llegar a interactuar, por reacciones de Van der Waals, con los polímeros y aportar compatibilidad a la mezcla resultante. Por ejemplo, Ferri *et al.* [35] reportaron el uso del aceite de linaza maleinizado (MLO) como un potencial plastificante de base biológica para realizar formulaciones de poli(ácido láctico) (PLA). El contenido del aceite se varió entre 0 a 20 phr (partes en peso de aceite maleinizado de linaza por cien partes en peso del PLA). Presentaron resultados en los que la tenacidad del PLA mejoraba notablemente en las formulaciones que contenían un 5 phr de MLO. Por otro lado, se observó una mejora en el alargamiento a la rotura ( $\% \epsilon$ ) en las formulaciones que contenían un 15 y 20 phr del aceite.

Por otro lado, los AV modificados también pueden actuar como compatibilizantes entre dos polímeros que presentan una inmiscibilidad entre ellos. Como por ejemplo, Xiong *et al.* [36] reportaron el uso del aceite de soja epoxidado (ESO) como compatibilizante en mezclas de PLA y almidón injertado con anhídrido maleico. La mezcla ternaria que presentó mejores propiedades de compatibilidad fue la formada por un 80% de PLA, un 10% de almidón y un 10% de ESO. Obtuvieron un alargamiento a la rotura del 140%. Además, en las imágenes del FESEM reportadas en este estudio se observaba una mejor compatibilidad entre las fases al aplicar esta mezcla ternaria anteriormente mencionada. Esto es debido a que las reacciones rápidas que se dan entre los grupos epoxi del ESO, los grupos del anhídrido maleico injertados en el almidón y los grupos de ácido carboxílico terminal del PLA llegaron a agrupar los componentes de la mezcla y formaron un compuesto compatible.

### **Aplicaciones en termoestables**

Otra de las aplicaciones que presentan los AV modificados es, su aplicación, como base de resina epoxi bio-basada y a su vez también se pueden emplear como endurecedor de tipo anhídrido de origen bio. Al desarrollar un termoestable con estos AV modificados se obtiene un material final con un tiempo bajo de curado y a su vez con una alta ductilidad. Además, estos materiales finales se caracterizan por tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) algo más baja a comparación de los termoestables que están fabricados a base de petroquímicos, por lo tanto, esto nos quiere decir que son materiales más flexibles.



Las propiedades que presentan estas resinas con base bio, están en perfecta concordancia con la estructura interna del material, ya que se ha pasado de una resina epoxi que presenta un bajo peso molecular, a un AV que contiene triglicéridos y estos muestran un mayor tamaño y peso molecular.

Samper *et al.* [37] desarrollaron resinas termoestables a base de aceite de linaza epoxidado (ELO) de alto contenido biobasado, mediante el uso de una mezcla de agentes reticulantes como pueden ser el anhídrido de metilo náutico (MNA) y el MLO. Observaron cómo al utilizar el MNA únicamente como agente de reticulación, las resinas que se obtenían presentaban una alta fragilidad. En cambio, al introducir el MLO en un 25% se observa como confiere flexibilidad a la resina final. Por lo tanto, la resina que contenía un 10% de MLO y un 40% de MNA presentaba unas propiedades equilibradas junto con un alto contenido de base biológica.

## I.2. Semilla de cáñamo

El *Cannabis sativa L.*, mejor conocido como cáñamo (Figura I.6), ha sido cultivado aproximadamente desde el año 8000 a. C. en Asia occidental y central. Su cultivo se extendió rápidamente por todo el mundo ya que presentaba numerosos beneficios y una multitud de aplicaciones. Entorno al año 4000 a. C. los egipcios lo llegaron a utilizar como sustituto del papiro para la fabricación de papel y de prendas. El cáñamo llegó a Europa en torno al 1500 a. C., y con el tiempo se cultivó para la obtención de semillas y fibras [38]. Posteriormente, entre los años 1930 y 1940, el cáñamo se cultivaba con frecuencia para la fabricación de textil técnico. En la actualidad, este cultivo multifuncional presenta múltiples propiedades ecológicas, farmacéuticas y agronómicas que lo hacen atractivo para ser una materia prima para diferentes aplicaciones industriales tradicionales, como pueden ser fibras, alimentos o aceites, así como innovadoras entre las que destacan los nuevos biomateriales y los biocombustibles [39].



Figura I.6. Semilla del cáñamo (*Cannabis sativa L.*).

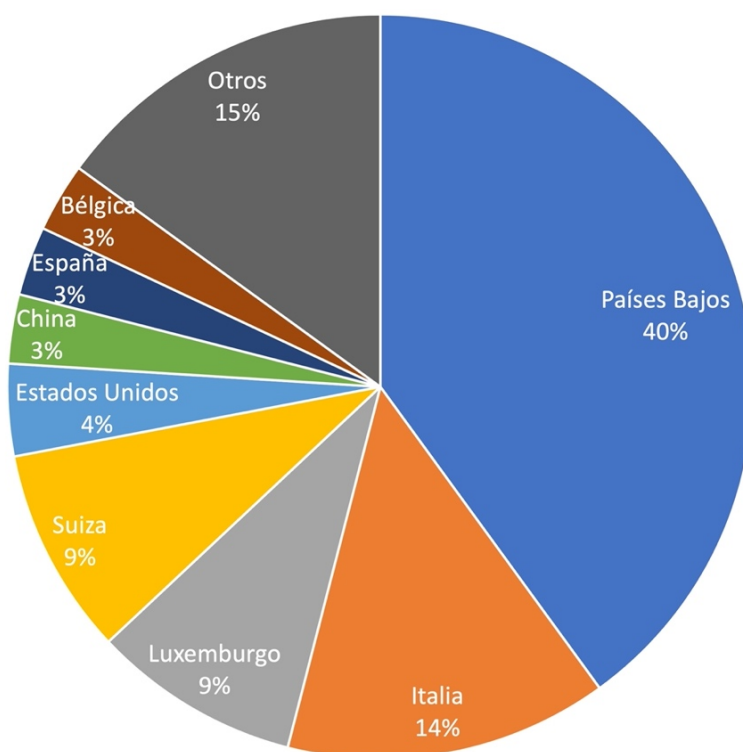
### I.2.1. Producción de semilla de cáñamo a nivel mundial

En el mercado de esta semilla, el sector para alimento de animales llega a representar el 95%, este se comercializa como pienso y principalmente como semillas para alimento de aves. Por otro lado, el 5% restante lo constituyen el sector alimentario y el cosmético, siendo este último es el que ocupa la parte más pequeña del mercado.

En el sector alimentario la semilla se utiliza para la producción de aceite de cáñamo y de alimentos en la forma de granos enteros.

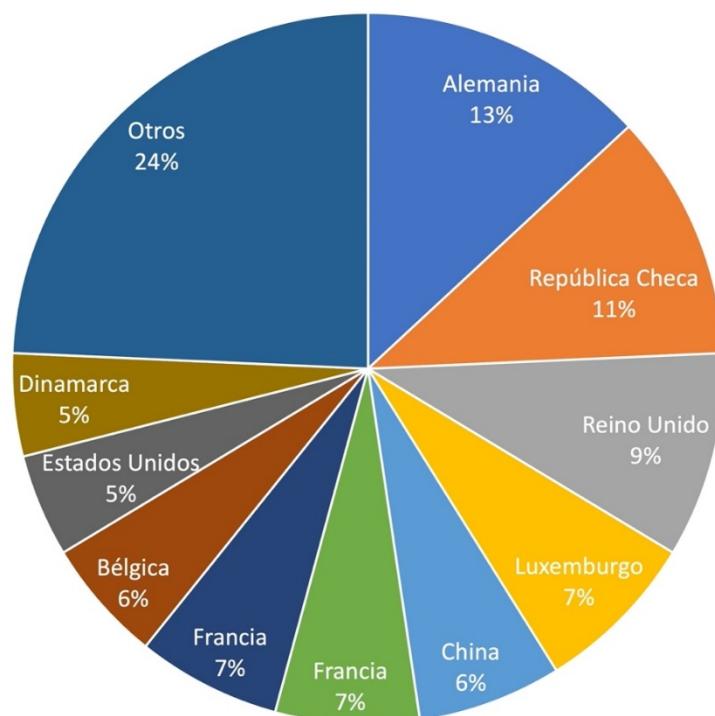
Alrededor de 47 países en el mundo llevan a cabo cultivos de cáñamo con fines comerciales entre los que destacan China, Francia, Estados Unidos, Países Bajos y Hungría. Se estima que, en 2021 las principales 10 naciones productoras, contaron con una superficie cultivada aproximada de 350.000 hectáreas (ha) [40]. A nivel europeo, se estimó que en 2022 la superficie total cultivada fue de 33.400 ha. Además, en España, la superficie dedicada al cáñamo se ha multiplicado por ocho del 2016 al 2020, pasando de 61 a 510 ha, debido al creciente interés y versatilidad de este tipo de cultivos, catalogándose, así como “cultivo en ascenso”, según los datos Fondo Español de Garantía Agraria (FEGA) sobre superficie de cáñamo declarada en la solicitud única de la Política Agraria Comunitaria (PAC).

Por otro lado, en la Figura I.7 se plasman los principales países que exportan esta semilla. El principal exportador es Países Bajos, ya que presenta un 40% del total de las exportaciones a nivel mundial. Seguido de Italia, que presenta un 14% de las exportaciones totales. Además, Luxemburgo y Suiza presentan ambos un 9% de exportaciones, el resto de países que exportan este tipo de semilla el porcentaje de exportaciones es menor del 4%.



**Figura I.7.** Principales países exportadores de la semilla de cáñamo en 2022.

En cuanto a los países importadores de dicha semilla, en la Figura I.8 se observa el porcentaje que presenta cada país. Alemania se encuentra en la cabeza con un 14%, seguido por República Checa con un 12%. Los demás países que importan esta semilla de cáñamo presentan menos del 10% total a nivel mundial.



**Figura I.8.** Principales países importadores de la semilla de cáñamo en 2022.

## I.2.2. Propiedades de la semilla y del aceite de cáñamo

La semilla de cáñamo a nivel ingenieril tiene unas propiedades muy llamativas, ya sea por el contenido en aceite, por la composición de ácidos grasos o por la composición química que posee. Esta semilla contiene entre un 20 y un 30% de aceite, un 25% de proteína, elevadas cantidades de fibra dietética, vitaminas y minerales, un 30 al 40% de fibra y alrededor de un 7% en humedad. En la Tabla I.3 se puede observar la composición química media mencionada con anterioridad de los productos de la semilla de cáñamo.

**Tabla I.3.** Composición química de los diferentes productos de la semilla de cáñamo. Adaptado de [41].

<b>Componente</b>	<b>Materia seca (%)</b>	<b>Aceite (%)</b>	<b>Proteína (%)</b>	<b>Fibra (%)</b>	<b>Ceniza (%)</b>
Semilla entera	94	30	24	32	5
Semilla descascarillada	95	46	36	8	6

En cuanto al aceite de cáñamo, es una fuente rica en ácidos grasos poliinsaturados, ya que estos se encuentran presentes en más del 70%, más concretamente los ácidos grasos esenciales ácido linoleico (51,6-59%) y ácido  $\alpha$ -linolénico (10,5-22%). También presenta una abundancia de antioxidantes naturales y otros elementos bioactivos, compuestos fenólicos, tocoferoles, carotenoides y fitoesteroles [42]. Estas cualidades abren las puertas para que se someta a procesos de extracción para emplearlo como antioxidante en aplicaciones poliméricas. A continuación, en la Tabla I.4 se recopila la composición de los principales ácidos grasos que forman el aceite de semilla de cáñamo comparándolo con el de linaza que es uno de los más empleados en el sector polimérico.

**Tabla I.4.** Comparación de los principales ácidos grasos de aceite de cáñamo y del aceite de linaza. Adaptado de [43] y [44].

<b>Ácidos grasos</b>	<b>Cáñamo (% peso)</b>	<b>Linaza (% peso)</b>	<b>Soja (% peso)</b>
Palmítico (16:0)	5,6	5,6	16,9
Esteárico (18:0)	3,9	4,3	5,2
Oleico (18:1)	16,2	20,1	16
Linoleico (18:2)	54,7	16,7	47,5
A-Linolénico (18:3)	16,2	51,2	12,1
Araquídico (20:0)	0,9	0,2	0,4
Saturados	11	10,4	24
Monoinsaturados	17,5	21,1	26,5
Poliinsaturados	71,5	68,5	59,5

Además, también se hace uso de la harina de cáñamo que se obtiene tras el proceso de extrusión de la semilla entera de cáñamo. La torta que se obtiene, que tras realizarle un proceso de molienda se convierte en harina, está compuesta principalmente por proteínas, carbohidratos y fibra. En la Tabla I.5 se resume la composición de éstas por cada 100 g. Además los carbohidratos se pueden dividir en sacarosa, glucosa y fructosa, siendo los valores dentro de la harina de cada uno por cada 100g: 18,77, 4,41 y 4,38, respectivamente [45].

**Tabla I.5.** Composición de nutrientes de la harina de semilla de cáñamo por cada 100 g.

Adaptado de [46].

Parámetros	Cantidad por cada 100 g de harina
Energía (kJ)	1700
Proteínas (g)	27,5
Grasas totales (g)	11
Carbohidratos (g)	27,6
Azúcares (g)	3,5
Fibra (g)	25,4
Sodio (mg)	5

Una vez explicadas las modificaciones químicas que se les pueden realizar a los AV y que la semilla utilizada para este estudio es la del cáñamo, a continuación, se van a exponer los puntos que se tratan en la presente tesis. En primer lugar, en el bloque I, se realiza la reacción de maleinización al aceite extraído de la semilla de cáñamo mediante extrusión en frío. Una vez obtenido el ACM, se introduce en blends de PLA/TPS en diferentes porcentajes (2,5%, 5%, 7,5% y 10%), para que actúe como plastificante y como compatibilizante ya que estos dos polímeros son parcialmente inmiscibles entre ellos. En segundo lugar, en el bloque II, se ha introducido el ACM en mezclas de PLA/TPS con la adición de la harina de cáñamo (HC) que es un residuo que se obtiene cuando se realiza la extrusión de la semilla de cáñamo. En este caso, el ACM actúa como compatibilizante para mejorar las interacciones entre la mezcla de PLA/TPS y la HC. En último lugar, en el bloque III, se sometió al aceite de semilla de cáñamo a la reacción de epoxidación para así utilizarlo como resina base en el sector de los termoestables acompañados por el ACM (endurecedor de base biológica) mezclado con

el MNA (endurecedor petroquímico) utilizados como endurecedores para así obtener resinas termoestables de base biológica.

### I.3. Plastificantes

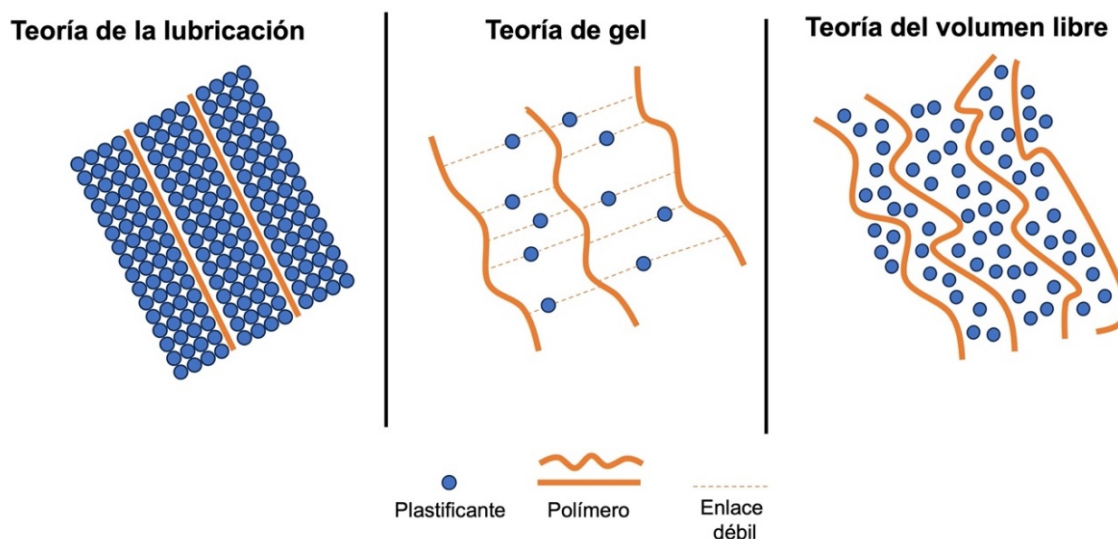
Los plastificantes son un tipo de aditivo ampliamente empleado en la industria polimérica. Al agregar estos a un polímero pueden conseguir mejorar la procesabilidad o la flexibilidad del mismo, al disminuir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y la temperatura de fusión ( $T_m$ ) [47]. Las mejoras que se presentan vienen dadas por la disolución del plastificante en el polímero, ya que este aumenta la fluidez al aumentar la flexibilidad de las cadenas poliméricas. También reducen las propiedades mecánicas como el módulo elástico, la dureza y aumentan la resistencia a la fractura y al impacto [48]. Existen tres teorías de la plastificación que se siguen utilizando en la actualidad: la teoría de lubricación, la teoría de gel y la teoría de volumen libre (Figura I.9) [49].

En primer lugar, encontramos la teoría de lubricación que establece que el plastificante se difunde en el polímero, insertándose en las cadenas del mismo y a su vez reduciendo las fricciones intermoleculares. Esto quiere decir que el plastificante lubrica el movimiento de las moléculas reduciendo su resistencia interna al desplazamiento.

Por otro lado, encontramos la teoría de gel que sostiene que los plastificantes interactúan con las cadenas poliméricas y aumentan la distancia media entre ellas. Esta mayor separación entre las cadenas reduce las interacciones de Van der Waals y otras fuerzas intermoleculares, lo que disminuye la resistencia a la deformación del material. En consecuencia, el polímero exhibe una mayor flexibilidad y una menor rigidez.

Por último, la teoría más aceptada a nivel científico es la del volumen libre que consiste en que los plastificantes actúan llenando los espacios libres existentes entre las cadenas poliméricas. Los plastificantes, que generalmente son moléculas pequeñas y de baja masa molecular, se insertan entre las cadenas, reduciendo las fuerzas de atracción entre ellas. Al disminuir estas interacciones intermoleculares, las cadenas poliméricas pueden moverse con mayor facilidad unas respecto a otras, lo que resulta en un material más flexible.





**Figura I.9.** Representación esquemática de las diferentes teorías de plastificación. Adaptado de [49].

### I.3.1. Clasificación de los plastificantes

Los plastificantes pueden definirse como externos o internos [50]. En cuanto a los primeros, son sustancias que se agregan a los polímeros y presentan una baja volatilidad. Las moléculas de plastificante interactúan con las cadenas del polímero, sin establecer enlaces químicos primarios, lo que les permite perderse por evaporación, migración o extracción.

Por otro lado, los plastificantes internos se incorporan al producto final a través de la copolimerización en la estructura del polímero o mediante reacciones con el polímero original. Destacan por tener una estructura voluminosa y otorgan más espacio para el movimiento de los polímeros y evitan que se agrupen, lo que resulta en un ablandamiento de los materiales al reducirse la  $T_g$  y por consecuencia, una reducción en el módulo elástico. Tanto para los plastificantes internos como los externos, aunque esto es más notorio en el caso de los primeros, las propiedades del material exhiben una fuerte dependencia con respecto a la temperatura [51].

Aparte de esta última clasificación, también se pueden clasificar los plastificantes en función de la capacidad de compatibilizar con el polímero: primarios y secundarios, gracias a la teoría de gel. Estas categorías se establecen en función de sus características y comportamiento cuando interactúan con los polímeros. Los plastificantes primarios se caracterizan por la capacidad que presentan para gelificar rápidamente el polímero y presentar solubilidades cercanas a las del propio polímero. De esta manera, los plastificantes primarios se convierten en una opción valiosa para

ser utilizados como el único componente en la formulación del plastificante. Su alta compatibilidad con los polímeros les confiere la capacidad de proporcionar una flexibilidad y maleabilidad óptimas a los materiales, lo que los hace ideales para diversas aplicaciones industriales y comerciales.

En contraste, los plastificantes secundarios suelen ofrecer dificultades y una compatibilidad más limitada con los polímeros. Esto implica que, en la mayoría de los casos, no son adecuados para ser empleados solos en las formulaciones de plastificantes. Su capacidad para gelificar el polímero y su solubilidad en el mismo son relativamente más reducidas, lo que puede resultar en una pérdida más significativa de estos compuestos durante el proceso de plastificación. Sin embargo, esto no significa que sean menos relevantes; los plastificantes secundarios son de gran importancia en la formulación de mezclas de plastificantes, donde se combinan con otros componentes para lograr propiedades específicas en el polímero final.

En términos generales, la clasificación de los plastificantes no se limita únicamente a los aspectos de gelificación y solubilidad. La diversidad en sus estructuras químicas también es un criterio relevante para su clasificación. Los plastificantes pueden agruparse en tres grandes categorías: los ftalatos, los no ftalatos y los de base biológica.

### ***Plastificantes a base de ftalatos***

Los ftalatos presentan el 80% de toda la producción de plastificantes. Estos son principalmente productos a base de petróleo, en concreto ésteres de ftalato cuya estructura se plasma en la Figura I.10. Estos compuestos se presentan en forma de líquidos incoloros y exhiben una alta solubilidad en hexano, aceite y diversos solventes orgánicos. Como plastificantes, los ftalatos actúan reduciendo la fuerza de las interacciones entre las cadenas de polímero, lo que facilita la movilidad molecular y la deformación del material. Esto resulta en una mejora significativa en la flexibilidad del plástico, haciendo que sea más maleable y resistente a la fractura.

Los ftalatos han sido utilizados durante muchos años en una amplia variedad de productos y aplicaciones, como en la fabricación de policloruro de vinilo (PVC), que se emplea en tuberías, recubrimientos de cables, revestimientos de suelos, juguetes, envases de alimentos, etc. [52]. No obstante, existen crecientes preocupaciones sobre la seguridad y el impacto potencial en la salud humana de ciertos ftalatos. Estas preocupaciones han llevado a una mayor regulación y restricción en el uso de algunos ftalatos en ciertos productos. Además, Münch *et al.* [53] reportaron que el ftalato de dietilhexilo (DEHP), uno de los plastificantes más utilizados, no se unía químicamente

al PVC, por lo que era susceptible de la migración, evaporación y lixiviación. Esto conlleva que los humanos se pueden exponer directamente a través del uso o el contacto.

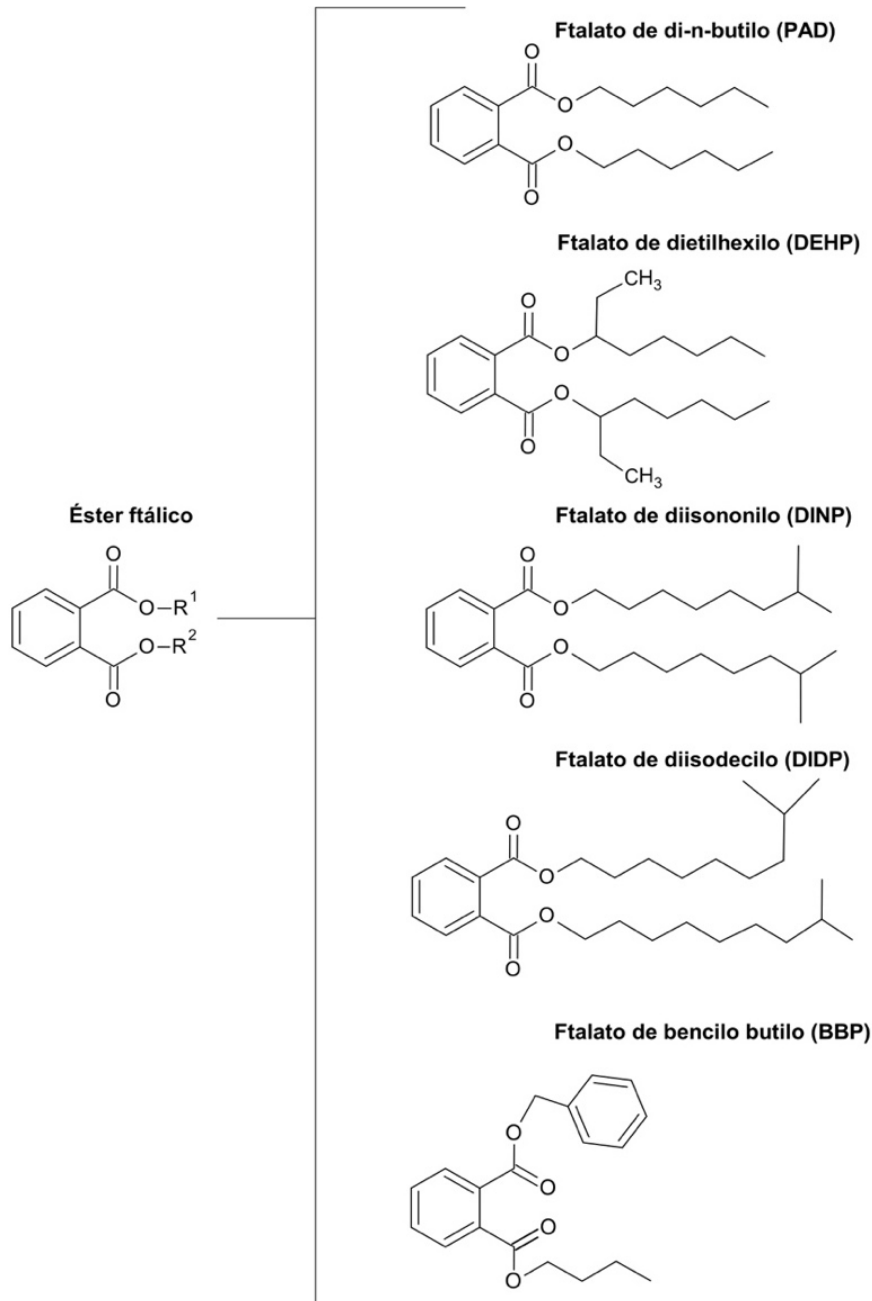


Figura I.10. Ejemplos de los diferentes plastificantes de ftalato. Adaptado de [54].

### **Plastificantes sin ftalatos**

Como alternativa a la posible peligrosidad del empleo de ftalatos, se ha planteado sustituirlos por otro tipo de plastificantes, como pueden ser los plastificantes sin ftalatos

ya que se consideran una alternativa menos tóxica [55]. En este grupo de plastificantes se encuentran los adipatos, los ésteres fosfóricos, los ésteres cítricos, los benzoatos y los ésteres trimelíticos. Los adipatos son utilizados como sustitutos de los plastificantes que contienen ftalatos para las aplicaciones como pueden ser productos de caucho, láminas de PVC, juguetes y recubrimientos. Estos ofrecen una buena resistencia a la migración y a la volatilidad, lo que los hace adecuados para aplicaciones en las que la estabilidad a largo plazo es algo esencial. Por ejemplo, el adipato de dietil (DOA) y el adipato de butilo (DBA) pertenecen a este tipo de plastificantes sin ftalatos. Hay que tener en cuenta que, aunque estos plastificantes sin ftalatos descritos en este punto, se consideran más seguros que los ftalatos, pero es fundamental evaluar su idoneidad para cada aplicación específica y cumplir con las regulaciones y normativas vigentes en cada región.

### ***Plastificantes a base biológica***

Los plastificantes de base biológica, se han preparado como una alternativa adecuada a los plastificantes a base de ftalatos. El plastificante de origen bio ideal tendría que cumplir las siguientes especificaciones:

- No ser tóxico.
- Presentar una buena miscibilidad con el polímero.
- Llegar a ser tan eficientes como lo son los plastificantes habituales.
- Tener una alta resistencia a la lixiviación del polímero.
- Que el costo que presenten sea relativamente bajo.

Teniendo en cuenta estas especificaciones surge un gran interés con los aceites vegetales modificados tanto en la industria como en la investigación. Uno de los principales beneficios que presentan estos es su origen renovable. Proceden de fuentes naturales (semillas, frutos...) lo que los convierte en una alternativa sostenible y amigable con el medio ambiente. Estos exhiben un peso molecular más elevado en comparación con los ftalatos o plastificantes convencionales. Esto resulta en una menor migración hacia la superficie de los materiales poliméricos, lo que mejora la estabilidad y la durabilidad de los productos finales [56].

La compatibilidad de los aceites vegetales modificados con las cadenas poliméricas y su capacidad para aumentar el volumen libre son características clave que los hacen altamente interesantes como plastificantes en diversas aplicaciones. Al ser

incorporados eficientemente entre las cadenas de polímeros, estos aceites vegetales modificados permiten un mayor espacio libre en la matriz polimérica. Esto conlleva a una mejora significativa en la flexibilidad y resistencia al impacto del material final, especialmente en aquellos productos donde la elasticidad y flexibilidad son aspectos críticos.

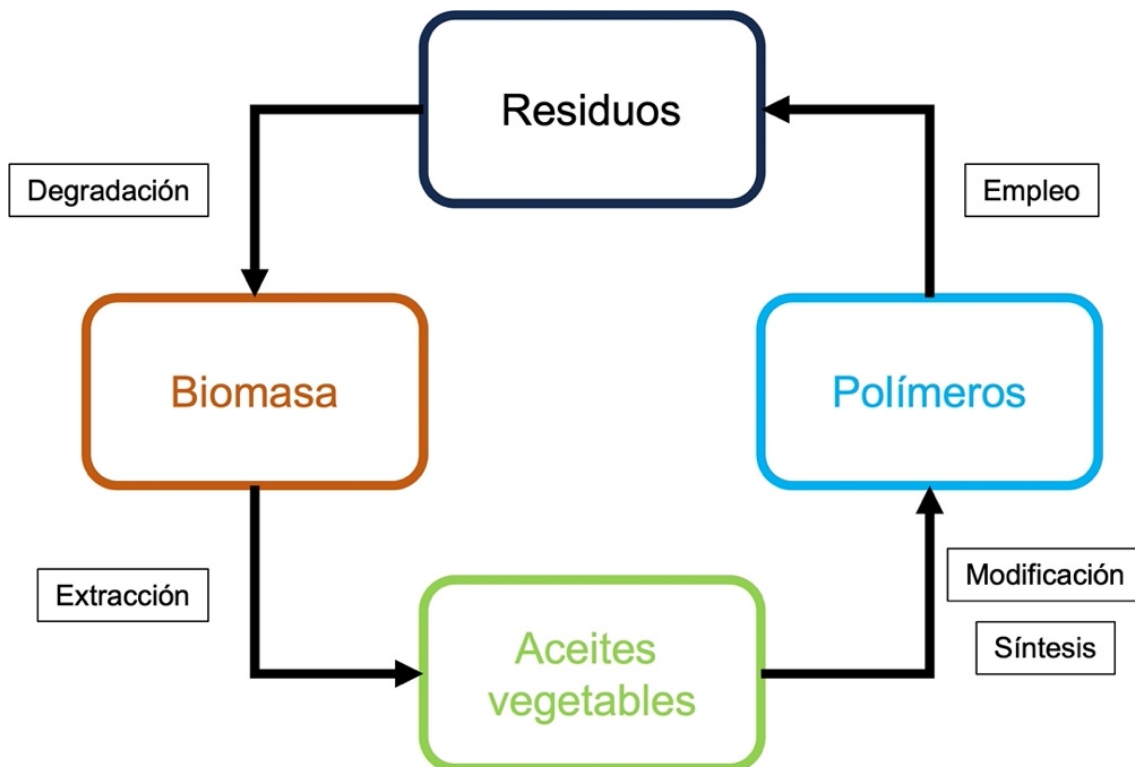
Además de su eficiente incorporación, la interacción química entre los grupos reactivos presentes en los aceites vegetales modificados y las cadenas poliméricas de ciertos materiales, mejora considerablemente la compatibilidad entre ambos. Esta interacción facilita una dispersión homogénea del plastificante dentro de la matriz polimérica, asegurando una distribución uniforme de las propiedades mecánicas y físicas en el producto final. La mejora de la compatibilidad también contribuye a reducir la posibilidad de separación de fases y a mejorar la adhesión entre diferentes materiales, lo que resulta especialmente beneficioso en aplicaciones que requieren compuestos o recubrimientos.

Diferentes de estos aceites vegetales modificados, se han utilizado con éxito como plastificantes para el PLA, mejorando las propiedades dúctiles y aumentando la eficiencia ambiental de las formulaciones que se obtienen. Ali *et al.* [57] reportaron la adición del ESO en el PLA y observaron que dicho aceite es parcialmente miscible con el PLA, esto se manifiesta por la disminución en la temperatura de  $T_g$ . Además, observaron un aumento de la capacidad de cristalización en frío del PLA. Por último, también se manifestó el efecto de plastificación del ESO ya que se redujo el módulo de almacenamiento y la viscosidad en el estado de fusión de las mezclas en comparación con el PLA en estado puro.

También se han investigado en bibliografía los aceites maleinizados actuando como plastificantes en el PLA. Por ejemplo, Perez-Nakai *et al.* [58] maleinizaron por primera vez el aceite de semilla de nuez de Brasil (MBNO). Estudiaron el uso de este aceite como plastificante de base biológica con diferentes contenidos en una matriz de PLA. Se observó un aumento del alargamiento a la rotura en el ensayo de tracción del 650% al introducir dicho aceite en comparación del PLA virgen. Además, no se observó una disminución de las propiedades de resistencia mecánica, ya que el aceite potenció la cristalización del PLA al aumentar el volumen libre entre sus cadenas.

La combinación de todas estas ventajas convierte a los AV modificados químicamente en una opción altamente atractiva para diversas industrias. Desde la fabricación de envases y películas plásticas hasta aplicaciones médicas y farmacéuticas, su uso se presenta como una forma sostenible y saludable de abordar

los desafíos actuales en el campo de los materiales. Además, el ciclo de vida que presentan los materiales poliméricos que están basados en aceites vegetales se plasma en la Figura I.11.



**Figura I.11.** Ciclo de vida de un material polimérico a base de aceites vegetales. Adaptado de [59].

Por otro lado, este tipo de plastificantes se utilizan en biopolímeros, concretamente se pueden utilizar en el PLA y en el TPS ya que este motivo es uno de los objetos de estudio del presente trabajo.

### I.3.2. Plastificación del ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es uno de los biopolímeros que más se utiliza actualmente a nivel industrial debido a la biocompatibilidad y la biodegradabilidad que presenta. Además, exhibe una alta disponibilidad en el mercado y un bajo precio en comparación con otros biopolímeros.

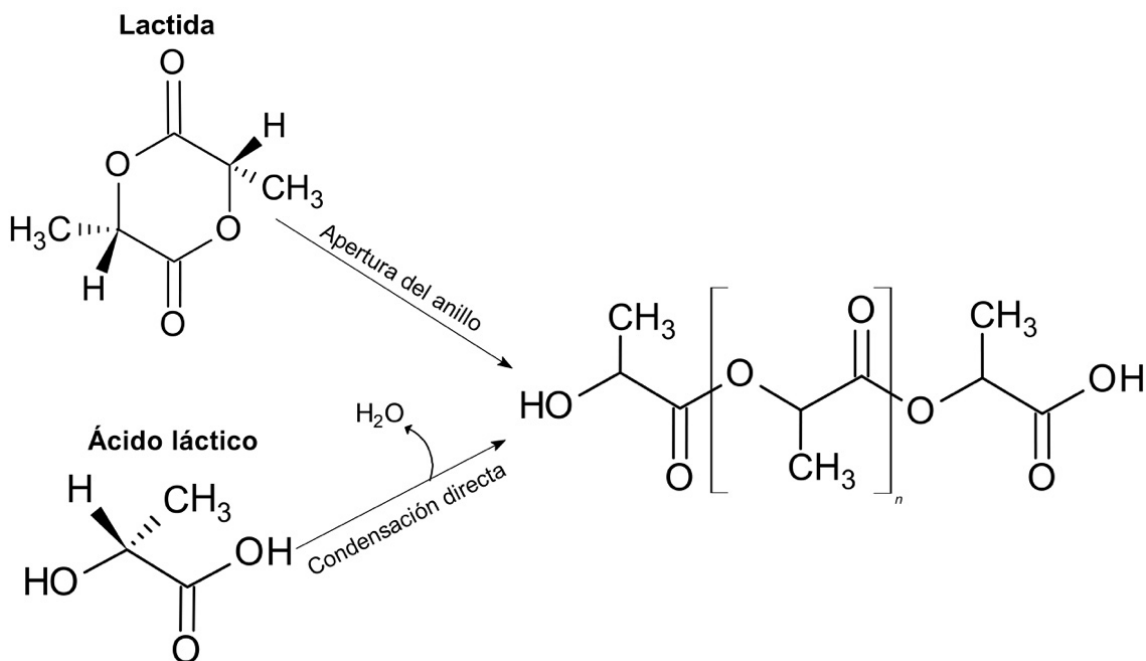
La producción del PLA proviene de fuentes renovables como puede ser el almidón de maíz, patatas, azúcar de remolacha o caña de azúcar, entre otras. Un aspecto fundamental es que el carbono presente en el PLA se origina a partir del dióxido de

carbono atmosférico, el cual queda inmovilizado en la glucosa a través del proceso de fotosíntesis. Como resultado, cualquier dióxido de carbono liberado durante el ciclo de vida del PLA, ya sea por eliminación, incineración o biodegradación, no contribuye al aumento neto del dióxido de carbono atmosférico. Esto resalta su carácter ambientalmente amigable y su papel en la reducción de la huella de carbono. Por otro lado, el equilibrio entre elevadas propiedades mecánicas y bajo coste, justifica su gran empleo a nivel industrial. La Tabla I.6 resume las principales propiedades mecánicas que presenta el PLA.

**Tabla I.6.** Propiedades mecánicas principales del PLA. Adaptado de [60].

<b>Propiedades generales del PLA</b>	
Resistencia a la tracción	50-70 MPa
Módulo elástico	3000-4000 MPa
Alargamiento a la rotura	2-5%
Módulo de flexión	4000-5000 MPa
Resistencia a la flexión	100 MPa
Temperatura de transición vítrea ( $T_g$ )	60-70 °C

Por otro lado, en la Figura I.12 se muestran dos de las vías que se pueden seguir para sintetizar este PLA. La primera vía es mediante la polimerización por condensación directa del monómero del ácido láctico. En segundo lugar, encontramos la obtención mediante la polimerización por apertura de anillo de la lactida cíclica. Esta segunda vía, se usa a nivel comercial para producir el PLA de alto peso molecular, ya que en la vía de la polimerización por condensación directa se crea un subproducto que es el agua y un polímero de menor peso molecular y consecuentemente, menores prestaciones mecánicas.



**Figura I.12.** Síntesis del PLA mediante polimerización por apertura de anillo y por condensación directa. Adaptado de [61].

Este biopolímero también presenta algunas limitaciones como pueden ser la alta dureza, alta fragilidad, alta rigidez y limitadas propiedades térmicas, las cuales pueden llegar a restringir su aplicación industrial. Para contrarrestar estas limitaciones que presenta el PLA se han estudiado diferentes metodologías, siendo las dos más económicas la mezcla con otros polímeros más dúctiles (desarrollo de blends) y la plastificación.

En este punto se va a hacer hincapié en los estudios de los plastificantes utilizados para mejorar las propiedades del PLA. Por ejemplo, Tsou *et al.* [62] mezclaron térmicamente el PLA con el éster de adipato, que actúa como plastificante, para así mejorar la dureza del PLA. Cantidades creciente de este plastificante llegaron a mejorar el alargamiento a la rotura, pero a su vez redujeron la resistencia a la tracción del material final. Al observar las curvas de DSC, se dieron cuenta que al introducir este plastificante en la matriz del PLA, la transición vítrea y la cristalización en frío se veían disminuidas. Llegaron a la conclusión que la cantidad recomendable que se debía de usar de éster de adipato en la mezcla con PLA era de un 10% en peso.

Por otro lado, Chieng *et al.* [63] realizaron un estudio para mejorar la ductilidad del PLA. Para ello lo plastificaron con poli(etilenglicol) PEG-200 de bajo peso molecular. Mantuvieron el contenido del plastificante en un máximo del 10% en peso. El bajo peso molecular que presenta el PEG permite ofrecer una mayor miscibilidad con el PLA y una



reducción de la temperatura de transición vítrea. Además, las propiedades de tracción plasmaron un aumento del alargamiento a la rotura, llegando a valores superiores al 7000%, pero el módulo de tracción y la resistencia a la tracción se vieron disminuidos. Cabe destacar que el PEG aumenta de manera significativa la movilidad de las cadenas poliméricas y reduce las fuerzas intermoleculares, mejorando la deformación plástica y la flexibilidad del PLA.

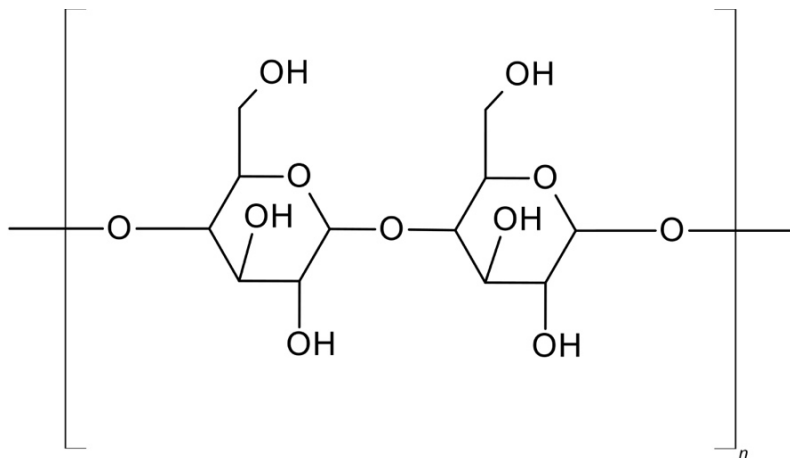
De igual manera, se encuentran estudios en los que hacen uso de los aceites vegetales modificados químicamente para introducirlos en la matriz del PLA y que actúen como plastificantes como se ha mencionado en anteriores apartados. Por ejemplo, Qiong Xu *et al.* [3] reportaron el estudio de la mezcla del PLA y el ESO (cantidades comprendidas entre el 3-15% en peso) que actuaba como plastificante. De igual manera que en los anteriores estudios, este aceite modificado mejoró el alargamiento a la rotura. Además, obtuvieron una pequeña mejora en la resistencia a la tracción e incremento de  $T_m$ . Esto es debido a la adhesión entre las moléculas del PLA y del ESO. Con la concentración del 9% del aceite se observó un aumento del alargamiento a la rotura del 64%. El nivel óptimo de adición de este plastificante que reportaron fue de un 6% ya que podría llegar a presentar un buen equilibrio de rendimiento.

Además, otros autores que reportaron la plastificación del PLA con aceites modificados fueron Chieng *et al.* [64] que estudiaron la adición del aceite de palma epoxidado como plastificante en la matriz del PLA. Los resultados que obtuvieron fue un aumento del alargamiento a la rotura de más del 200% con la adición de un 5% en peso de este aceite modificado. Esta plastificación del PLA se produce ya que se aumenta la movilidad de las cadenas poliméricas, mejorando la deformación plástica y la flexibilidad del mismo.

### **I.3.3. Uso de plastificantes en almidones termoplásticos (TPS)**

El almidón termoplástico (TPS) es un polímero que destaca por ser económico, estar disponible en grandes cantidades y ser fácilmente biodegradable [65]. Para la obtención de este polímero es necesario partir del almidón (Figura I.13). Este es la principal reserva de energía de las plantas y la mayor fuente de carbohidratos de la dieta humana. Se encuentra en forma de gránulos y se obtiene a partir de cereales como el maíz, el arroz o el trigo y de la patata. Los almidones, de forma general, contienen un 10-20% de amilosa y un 80-90% de amilopectina [66]. Para llegar a procesar el almidón, es necesario realizar una adición de plastificante como por ejemplo el glicerol o el

sorbitol o incluso el empleo de agua. Al realizar este procedimiento, lo que se consigue es eliminar la estructura cristalina del almidón, otorgando una mayor fluidez, pero a su vez disminuyendo la temperatura de  $T_g$  y  $T_m$ , dando lugar así al material llamado TPS. Este proceso descrito para la obtención del TPS es denominado como gelificación, en el que los gránulos se rompen y la estructura cristalina, que presenta el almidón, desaparece bajo la influencia de plastificante, presión y temperatura, obteniendo una estructura desordenada [67].



**Figura I.13.** Estructura del almidón.

En cuanto a la propiedades térmicas y mecánicas que presenta el TPS, cabe destacar que se ven significativamente afectadas durante su vida útil y el almacenamiento del material debido a la absorción de agua, la difusión del plastificante y el envejecimiento. Al referirnos a un material que es altamente hidrofílico, la capacidad que tiene de absorber agua puede llegar a tener un impacto en las características mecánicas y térmicas.

El TPS presenta un proceso de envejecimiento físico, donde con el tiempo y durante su almacenamiento o uso, aumenta su cristalinidad, resultando en una variación de sus propiedades mecánicas y una fragilización del material. Por esto, este material no se suele utilizar solo, sino que se emplea con mezclas físicas con otros polímeros, como puede ser el PLA, dando lugar a una mejora en las características mecánicas, una mayor estabilidad térmicas y una mejor resistencia a la humedad [68]. Uno de los inconvenientes que presentan este tipo de mezclas, del PLA/TPS, es la falta de miscibilidad entre los componentes, lo que limita la mejora de las formulaciones resultantes. Por lo tanto, se han realizado estudios para solucionar esta problemática. Una de las soluciones reportadas en bibliografía es el uso de compatibilizantes como

puede ser el anhídrido maleico o el polietilenglicol (PEG) [69]. Sin embargo, los AV modificados también han cobrado importancia en los últimos años para utilizarlos como compatibilizantes en mezclas de polímeros.

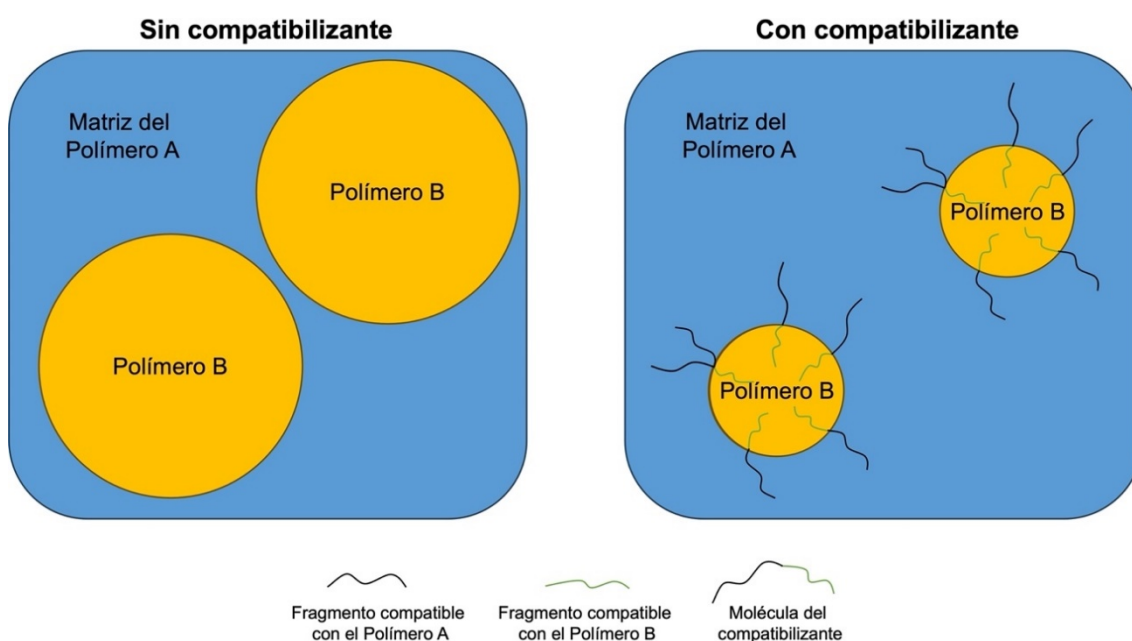
Uno de los estudios encontrados en bibliografía sobre este campo de investigación fue el de Przybytek *et al.* [70] que investigaron el empleo del ESO como plastificante y compatibilizante en las mezclas de PLA/TPS (75/25). Este mejoró las propiedades dúctiles y la adherencia interfacial de las muestras plastificadas a comparación de la mezcla de PLA/TPS sin plastificante. Se observó un aumento de la energía de absorción de impacto en un 20% y un aumento en el alargamiento a la rotura en un 82% con una adición del 2 phr de ESO.

Turco *et al.* [71] informaron de blends de PLA/TPS plastificados, en la proporción 80/20 respectivamente, con aceite de cardo epoxidado en un 3% en peso. El análisis microscópico evidenció el desarrollo de que existe una interacción física entre el aceite y los polímeros. Además, observaron que no se produjo migración del aceite tras pasar 6 meses desde la fabricación de las mezclas. En cuanto a la interacción entre el aceite y la mezcla de los polímeros, apreciaron una adhesión interfacial tras la adición del aceite epoxidado de cardo.

La presente tesis doctoral pretende ampliar, en uno de sus puntos, los conocimientos sobre el empleo de aceite de cáñamo maleinizado como compatibilizante y plastificante de mezclas de polímeros de PLA/TPS en proporción 80/20 con el fin de desarrollar blends biobasados, biodegradables y con un mayor rango de prestaciones mecánicas, que lo hagan atractivo para su empleo a nivel industrial. Los resultados obtenidos se exponen más adelante en el apartado *IV. Resultados y Discusión*.

## I.4. Compatibilizantes

Los compatibilizantes se utilizan para mejorar las propiedades de las mezclas inmiscibles y parcialmente miscibles. Además, son útiles para ajustar la tensión superficial entre los componentes mezclados y mejorar la adhesión de estos al facilitar una mejor transferencia de tensión de una fase a otra. Se obtiene un rendimiento mejorado cuando la transferencia de tensión entre la mezcla de componentes es efectiva [72]. En la Figura I.14 se plasma una descripción más esquemática del efecto que ofrece el empleo de compatibilizante.



**Figura I.14.** Efecto de un compatibilizante entre dos polímeros. Adaptado de [73].

Los compatibilizantes normalmente están compuestos de dos partes, y cada una de ellas tiene la capacidad de interactuar con los polímeros o las cargas presentes en la mezcla. En cuanto a la clasificación de los compatibilizantes encontramos dos tipos: los reactivos y los no reactivos. Los reactivos se caracterizan por poseer grupos funcionales capaces de establecer enlaces químicos covalentes con al menos uno de los polímeros que se encuentran presentes en la mezcla [74]. Estos enlaces covalentes pueden formarse tanto con las cadenas poliméricas individuales como en las entrecaras de las fases inmiscibles. Al actuar como puentes químicos, facilitan la transferencia de cargas entre las fases y mejoran la adhesión interfacial. Dicha interacción química existente entre los componentes poliméricos conlleva una reducción en la energía superficial y, por lo tanto, se logra mejorar la estabilidad térmica y mecánica de la mezcla

resultante. Esta técnica requiere el uso de compatibilizantes, caracterizados por contener grupos reactivos como anhídrido maleico, isocianato o epóxido, entre otros [75].

En cambio, los compatibilizantes no reactivos no establecen enlaces químicos con los polímeros, pero sí que presentan una afinidad química tanto con el polímero matriz como con la fase dispersa. Dicha afinidad les confiere una buena distribución homogénea por toda la mezcla. Al ocupar la interfases entre las fases que presenta inmiscibilidad, estos compatibilizantes no reactivos promueven una dispersión mucho más uniforme de las partículas de la fase dispersa en el interior de la matriz polimérica [76]. Además, contribuyen a mejorar la resistencia mecánica y la resistencia al impacto del material resultante debido a que fortalecen la adhesión interfacial.

En ambos casos, los compatibilizantes confieren una mejora de las propiedades y características de las mezclas poliméricas, especialmente en aquellas donde los componentes presentan una incompatibilidad intrínseca. La elección adecuada entre compatibilizantes reactivos y no reactivos dependerá de las características específicas de la mezcla y de las prestaciones del producto final [77].

Una vez expuesta la clasificación de los tipos de los compatibilizantes, cabe destacar que estos se utilizan también en las mezclas de polímeros y cargas, para el desarrollo de materiales compuestos. La incorporación de diferentes cargas en el campo de los polímeros tiene como objetivo principal reducir los costes del producto final y conferir al material ciertas propiedades específicas. Dentro de las opciones de carga disponibles, destacan los llamados *fillers* de origen inorgánico, como el carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), los silicatos  $[(\text{SiO}_3)^2]_n$  o las sílices ( $\text{SiO}_2$ ), así como las cargas de origen orgánico, como pueden ser los restos lignocelulósicos. En la presente memoria se va a centrar únicamente en las cargas orgánicas y concretamente en las cargas provenientes a partir de residuos lignocelulósicos, las cuales desarrollan los denominados *wood plastic composites* (WPC), que han sido objetivo de estudio en el desarrollo de la tesis.

#### **1.4.1. Compatibilización de cargas orgánicas**

Las cargas orgánicas de origen lignocelulósico aumentan el contenido ecológico al introducirse en los polímeros obteniendo así los denominados *wood plastic composites* (WPC). Los WPC son un grupo de materiales compuestos, y se definen como compuestos formados por uno o más rellenos lignocelulósicos y uno o una mezcla de polímeros. Inicialmente se empleaba madera como relleno, pero actualmente también se emplean residuos de la industria alimentaria [78].

Los rellenos lignocelulósicos tienen muchas ventajas sobre los rellenos minerales tradicionales como la  $\text{SiO}_2$  o el  $\text{CaCO}_3$  cuando se usan en procesos industriales. La disminución sustancial en el desgaste y el posible daño al equipo de procesamiento es uno de los principales beneficios. Además, las cargas lignocelulósicas tienen una mayor capacidad de amortiguación y dispersión de tensiones, lo que ayuda a disminuir los puntos de concentración de esfuerzos y reduce la probabilidad de que se desarrollen grietas o fracturas por fatiga [79].

Las características principales de los materiales lignocelulósicos, como la celulosa, la hemicelulosa y la lignina, ejercen una influencia significativa en sus propiedades físicas y mecánicas. Existen notables diferencias en los constituyentes químicos entre diversos materiales lignocelulósicos [80]. El rendimiento de los WPC está estrechamente relacionado con aspectos como la microestructura del compuesto, el contenido de huecos o microporos, la eficiencia de transferencia de tensiones de la matriz a la carga, la morfología de las partículas y la composición química de la lignocelulosa [81].

Hung *et al.* [82] estudiaron la adición por separado de 4 tipos diferentes de rellenos lignocelulósicos como refuerzos en polietileno (PE) de alta densidad para fabricar WPC. Compararon las diferencias en las propiedades mecánicas de estos compuestos y, además, evaluaron las composiciones químicas y la cinética de descomposición térmica de los efectos de las fibras lignocelulósicas en las propiedades de los WPC. Llegaron a la conclusión con este estudio que la utilización de diferentes fibras lignocelulósicas con diferente morfología sí que afecta en las propiedades finales de los WPC, afectando, por ejemplo, en la absorción de agua o en la energía de activación del compuesto final.

Por otro lado, es importante considerar que uno de los principales desafíos en la fabricación de WPC a partir de fibras naturales como lino, cáñamo, yute y otras fibras lignocelulósicas, es su alta hidrofiliad debido a la presencia de grupos hidroxilo en la estructura de celulosa. Esta característica puede resultar en la formación de entrecaras ineficientes entre las fibras hidrofílicas y las matrices poliméricas hidrofóbicas, lo que a su vez puede provocar problemas de unión y la presencia de huecos en los compuestos finales [83].

Para mejorar la compatibilidad en la interfaz entre la fibra y la matriz polimérica, existen diversos métodos, siendo uno de los más relevantes el uso de tratamientos químicos en las fibras. Estos tratamientos implican la reacción de diferentes grupos funcionales con los grupos hidroxilo (-OH) presentes en la celulosa para reducir su

hidrofilidad. Algunos de estos tratamientos incluyen el uso de peróxidos, ácidos orgánicos y silanos, que tienen la capacidad de bloquear los grupos hidroxilo [84, 85].

A pesar de que existen muchas opciones de tratamiento de superficies, los silanos se han convertido en la opción más popular debido a su eficiencia en comparación con otras soluciones. Las propiedades mecánicas y la durabilidad de los biocompuestos resultantes se mejoran con estas técnicas de modificación química, que aumentan significativamente la adhesión y compatibilidad entre las fibras y las matrices poliméricas [86].

## **I.4.2. Agentes de acoplamiento**

A continuación, se van a desarrollar los diferentes agentes de acoplamiento que se utilizan para mejorar la compatibilidad y las interacciones interfaciales en los WPC. Estos son los silanos, los isocianatos y los aceites vegetales modificados.

### ***Agentes de acoplamiento a base de silanos***

Los silanos son utilizados como agentes de acoplamiento eficientes y utilizados en compuestos y formulaciones adhesivas. Han demostrado su eficacia en compuestos de polímeros reforzados con cargas inorgánicas, como aquellos que contienen fibra de vidrio y materiales con carga mineral [87, 88]. Además, los silanos desempeñan un papel crucial como promotores de la adhesión en numerosas formulaciones de adhesivos [89].

Para poder acoplarse de manera eficaz en los WPC la molécula de silano debe tener grupos bifuncionales que puedan llegar a reaccionar con las dos fases presentes, formando así un puente entre ellas. Los agentes de acoplamiento en base silano tiene una estructura química como se plasma en la Figura I.15. La "X" hace referencia a un grupo hidrolizable típicamente aciloxi, alcoxi, amina o halógeno. El grupo "R" es un radical orgánico no hidrolizable que puede poseer una funcionalidad que imparte las características deseadas.

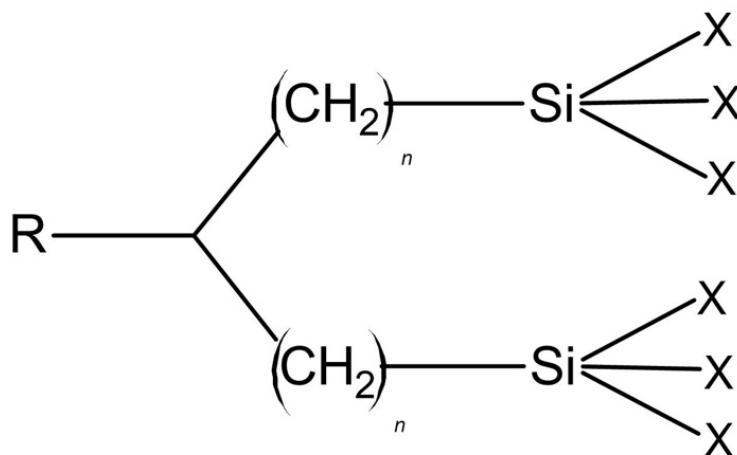


Figura I.15. Estructura química general del silano.

Las opciones disponibles para acoplar las fibras naturales y las matrices poliméricas son algo limitadas. La mayoría de los silanos que se utilizan comúnmente en WPC son trialkoxisilanos. Estos silanos poseen una funcionalidad orgánica que interactúa con las matrices poliméricas a través de distintos modos de interacción, dependiendo de la reactividad de dicha funcionalidad o su compatibilidad con el polímero [90]. La elección adecuada del silano y su modo de interacción con la matriz polimérica son factores clave para obtener materiales compuestos de alto rendimiento con propiedades mecánicas y físicas mejoradas.

En cuanto a los silanos más ampliamente empleados actualmente, se encuentran los aminosilanos, especialmente el  $\gamma$ -aminopropiltrietoxisilano (APS) como agentes de acoplamiento en los WPC. Por ejemplo, Dominguez-Candela *et al.* [91] utilizaron el APS, para la mezcla de bio-polietileno (Bio-PE) comercial de alta densidad de base biológica y la harina de la semilla de chía, ya que se conoce que la naturaleza del primero es altamente no polar y la del segundo es polar. Reportaron que la muestra que estaba tratada con APS presentó una disminución de casi el 20% en la absorción de agua a comparación de la muestra que no se encontraba tratada con este silano. De igual manera, realizaron ensayos en el microscopio electrónico de barrido (FESEM) y observaron una mejor adhesión interfacial entre los dos componentes. Por lo tanto, los resultados mostraron que el APS conduce a mayores interacciones fibra-matriz con efectos positivos en las propiedades mecánicas generales.

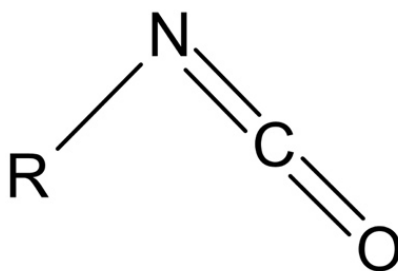
Por otro lado, existen otros tipos de silanos como pueden ser los vinil y acril-silanos que son agentes de acoplamiento que tienen la capacidad de formar enlaces covalentes con matrices poliméricas cuando se utilizan iniciadores de peróxido. Sin embargo, los



silanos metacrilato han demostrado una alta reactividad con matrices de poliéster insaturado [92], mientras que los azidosilanos han mostrado una alta capacidad para acoplar rellenos inorgánicos con matrices termoplásticas [93].

### **Agentes de acoplamiento basados en isocianatos**

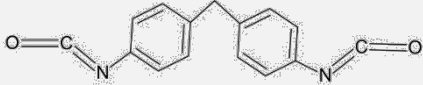
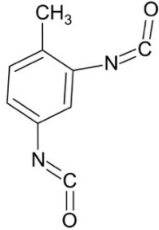
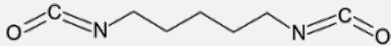
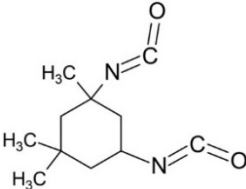
Un grupo adicional de compuestos que se consideran altamente efectivos para mejorar la compatibilidad de los WPC son los isocianatos. La efectividad de estos compuesto se debe a la elevada reactividad que presentan [94]. La reactividad de los grupos isocianato permite la formación de enlaces covalentes con los grupos funcionales presentes en la celulosa de las fibras de madera y en las cadenas poliméricas del material. Estos isocianatos se han empleado principalmente para mejorar el rendimiento de los WPC mediante estrategias basadas en el relleno [95]. La composición química genérica de los isocianatos se puede observar en la Figura I.16.



**Figura I.16.** Estructura química genérica del isocianato.

Los isocianatos que más se utilizan son el diisocianato de difenil metileno (MDI) y el diisocianato de tolueno (TDI). Estos ocupan más del 90% del mercado mundial de los isocianatos. Seguidos por el diisocianato de hexametileno (HDI) y el diisocianato de isoforona (IPDI), que representan menos del 5% del mercado mundial. Las fórmulas químicas y algún dato relevante de los isocianatos más utilizados se encuentran plasmados en la Tabla I.7.

Tabla I.7. Isocianatos más utilizados en los WPC.

Nombre abreviado	Estructura química	Masa molar (g/mol)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Punto de fusión (°C)
MDI		250	1,18	40
TDI		175	1,21	22
HDI		168	1,05	-67
IPDI		222	1,06	-60

Por otro lado, existe una desventaja que presentan los isocianatos y es su toxicidad. Esto es debido a la alta reactividad de los grupos de isocianato no ligados. Sin embargo, es importante destacar que una vez que reaccionan con otros grupos funcionales y forman enlaces covalentes estables, su toxicidad ya no representa una amenaza [96]. Esto se observa cuando se introducen rellenos modificados con isocianato en los WPC, el efecto tóxico se elimina o por lo menos, se reduce significativamente. Esto se debe a que los rellenos suelen tener un exceso de grupos hidroxilo, y durante la modificación de los WPC, los isocianatos se unen covalentemente tanto con las fases matriz como con los rellenos.

### **Agentes de acoplamiento a base de aceites vegetales modificados**

Como se está mencionando a lo largo de la presente memoria, los AV han presentado un gran interés como aditivos compatibilizantes. Los aceites vegetales modificados químicamente se han empleado como compatibilizantes en los WPC para mejorar la compatibilidad entre las fibras lignocelulósicas y las matrices poliméricas. Cabe destacar el uso de aceites vegetales epoxidados y maleinizados como pueden ser

el ELO o MLO. En cuanto al MLO, se ha utilizado ampliamente en WPC, como por ejemplo en una matriz de poli(butilén succinato) (PBS) con harina de almendra [97].

Balart *et al.* [98] reportaron compuestos de PLA con harina de cáscara de avellana con ELO como compatibilizante. Observaron que el proceso hidrolítico de absorción de agua y la desintegración en el suelo de compost indican que estos compuestos son materiales de alta eficiencia medioambiental. Además, Jorda-Reolid *et al.* [99] también evidenciaron que el uso de aceite de MLO y nanotubos de halloysita como compatibilizantes en mezclas de cáscara de argán micronizada como relleno y el polietileno de alta densidad (bio-HDPE) obtenido de la caña de azúcar. Los resultados muestran que se mejora la compatibilidad entre el polímero y el relleno al hacer uso de los nanotubos de halloysita y el MLO, debido a los enlaces formados entre los grupos basados en oxígeno presentes en cada compuesto. De igual manera, también se mejoró la estabilidad térmica de la mezcla y la compatibilidad.

Otro de los estudios que reporta el comportamiento de los aceites vegetales modificados como compatibilizantes en WPC es el de Quiles-Carrillo *et al.* [100]. Este estudio reporta el uso del MLO como compatibilizante para mezclas de PLA y harina de cáscara de almendra, debido a la falta de miscibilidad, siendo ambas materias primas obtenidas de cultivos. El compuesto obtenido presentó poca ductilidad y baja estabilidad térmica. La adición del MLO en pequeñas proporciones mejoró con éxito las propiedades térmicas, termo-mecánicas y mecánicas de los compuestos finales. Además, se formaron nuevos enlaces éster durante el proceso de extrusión gracias a la adición de este compatibilizante. Sin embargo, observaron que, con cantidades altas de este compatibilizante, se producía una disminución de las propiedades físicas probablemente debido a la saturación del compatibilizante.

En resumen, los aceites vegetales modificados representan una interesante opción como compatibilizantes en los WPC, ya que ofrecen una forma sostenible y eficiente de mejorar la compatibilidad entre las fibras naturales y las matrices poliméricas. Tal y como se ha observado mediante la cita de diferentes referencias bibliográficas, la gran mayoría de estudios se centra en el empleo de AV modificados químicamente basados en linaza y soja, ambos presentes a nivel comercial. Sin embargo, el empleo del aceite de cáñamo modificado químicamente no ha sido testado hasta el momento o en muy pocas aplicaciones, a pesar de ser un aceite con gran interés comercial e industrial. Es por ello que la presente tesis estudiará su empleo como plastificante y también como compatibilizante en uno de sus objetivos parciales.

## I.5. Desarrollo de resinas termoestables de origen bio

Las resinas termoestables, son materiales poliméricos que forman redes, tras la reacción de reticulación a la que se les somete, estas presentan una estructura altamente entrecruzada. Poseen una buena resistencia química, unas muy buenas propiedades mecánicas y térmicas y una excelente estabilidad dimensional. Por estas características, se utilizan en los campos de revestimiento, adhesión, materiales compuestos, y compuestos electrónicos [101].

En el campo de los termoestables podemos encontrar diferentes tipos de resinas: las viniléster, resinas fenólicas, resinas epoxi o resinas de poliéster insaturado, entre otras. El presente trabajo se va a centrar en las resinas epoxi ya que dentro del apartado *IV. Resultados y Discusión*, concretamente en el bloque III, se centra en la obtención de una resina epoxi de base biológica obtenida a partir de la modificación química del aceite de cáñamo. El proceso de entrecruzado de una resina epoxi se ve influenciado por dos factores clave: la temperatura y el tiempo de curado. Estos parámetros tienen un impacto significativo en las propiedades finales del material. La combinación óptima de tiempo y temperatura varía para cada sistema de resina epoxi y está determinada por el tiempo de gel de la resina sin curar y la  $T_g$  alcanzada después del completo curado de la resina epoxi. Cada sistema de resina presenta sus propias características específicas que requieren un equilibrio adecuado de tiempo y temperatura para obtener el rendimiento óptimo del material.

La mayoría de las resinas epoxi se derivan de materias primas petroquímicas, como pueden ser el bisfenol A. Más del 90% de las resinas epoxi comerciales derivan del bisfenol A que es uno de los productos químicos de mayor volumen producido en todo el mundo [102]. Además el diglicidil éter de bisfenol A es la resina epoxi más utilizada y se obtiene a partir de reacción de condensación del bisfenol A y epiclorhidrina en presencia de hidróxido de sodio (NaOH) [103]. Actualmente la aplicación de este, se ha visto limitada en muchos países por su toxicidad hacia los seres humanos y se ha prohibido su uso en envases alimentarios y en materiales que están relacionados con la puericultura, como juguetes infantiles, biberones o tetinas [104]. Por lo tanto, existe un gran interés por desarrollar termoestables de base biológica y que sean respetuosos con el medio ambiente. Se van a describir dos tipos de resinas epoxi, las resinas a base de petróleo y las resinas a base de recursos renovables.

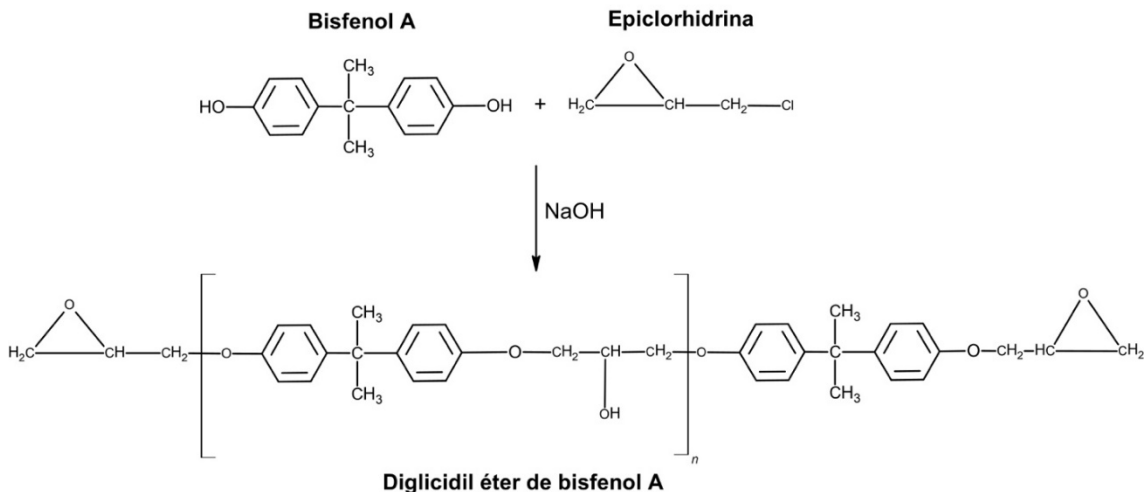
Las resinas epoxi a base de petróleo son materiales sintéticos que se derivan del petróleo o de compuestos petroquímicos. Este tipo de resinas epoxi destacan por su durabilidad, una excelente adherencia a diferentes superficies y buena resistencia

mecánica. Esto las convierte en un material versátil y ampliamente utilizado en diferentes aplicaciones industriales.

### I.5.1. Resinas epoxi a base de bisfenol A

La estructura del bisfenol A consiste en dos grupos fenol que se encuentran unidos por un puente de carbono. Esta es la estructura que proporciona la capacidad que presenta el bisfenol A para llegar a reaccionar con los agentes de curado, formando así la resina epoxi durante el proceso de polimerización.

En la siguiente Figura I.17 se describe el proceso esquemático de la reacción química producida entre el bisfenol A y la epiclorhidrina en presencia de NaOH como catalizador. Las propiedades de esta resina varían según el número de unidades repetidas en su estructura. Las resinas epoxi de bajo peso molecular, con menos unidades repetidas, se presentan en estado líquido a temperatura ambiente, mientras que las de mayor peso molecular se vuelven más viscosas o sólidas a la misma temperatura [105]. Además, la reactividad de las resinas epoxi de bajo peso molecular es más alta en comparación con las resinas de alto peso molecular [106].



**Figura I.17.** Síntesis de resina epoxi a partir de la epiclorhidrina y el bisfenol A. Adaptado de [107].

Este tipo de resinas epoxi presentan varias características llamativas, que incluyen:

- Excelente adhesión: tiene la capacidad de adherirse a una variedad de sustratos, como pueden ser cerámicas, metales, plásticos y maderas. Esta propiedad las hace interesantes para implementarlas en la industria de recubrimientos y adhesivos.
- Resistencia mecánica: presentan una alta resistencia a la tracción y flexión. Son excelentes para la aplicación en sectores que se requiera un material que sea duradero y resistente.
- Estabilidad dimensional: aunque se someta a este tipo de resinas a condiciones extremas de humedad y temperatura, tienden a mantener su forma y tamaño.
- Resistencia a la corrosión y productos químicos: resistentes a una amplia gama de productos químicos y agentes corrosivos, lo que las hace ideales para aplicaciones en entornos agresivos.

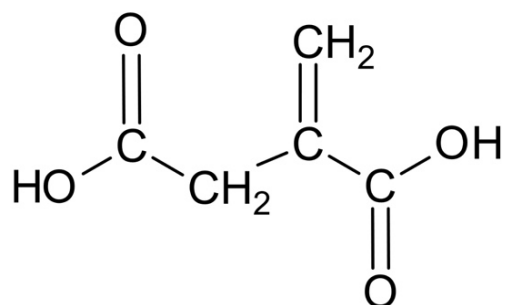
Como se ha comentado anteriormente, uno de los principales inconvenientes que presenta el bisfenol A es su toxicidad. Esta toxicidad se produce debido a los posibles procesos de migración del propio bisfenol A en las resinas entrecruzadas. El contacto humano del bisfenol A mediante inhalación o ingesta puede producir efectos endocrinos entre otros problemas de salud. Por tanto, es de gran interés. Una de estas desventajas es que puede llegar a migrar fuera de los productos fabricados con resinas epoxi de bisfenol A, en especial en los productos que se encuentran en contacto con alimentos y bebidas. Esta migración puede acarrear posibles efectos endocrinos y otros riesgos para la salud. Por lo tanto, es de gran interés identificar alternativas de materias primas que sean sostenibles y renovables para que puedan llegar a sustituir el bisfenol A en la formulación de las resinas epoxi. Estas alternativas se van a exponer en el punto que viene a continuación.

### **1.5.2. Resinas epoxi de base biológica**

Como alternativa a la toxicidad presentada por el bisfenol A y, con el objetivo de minimizar el impacto medioambiental, se han desarrollada resinas de tipo epoxi biobasadas. Existen varias investigaciones sobre la síntesis de resinas epoxi utilizando compuestos que vienen derivados de taninos [108], cardanol [109], ácido itacónico [110] o aceites vegetales [111], para poder sustituir al bisfenol A y, al mismo tiempo, obtener productos con un alto contenido biológico. A continuación, se describen dos de las líneas más prometedoras: las basadas en ácido itacónico y en aceites vegetales.

**Resina epoxi a base de ácido itacónico**

En cuanto al ácido itacónico, se produce por fermentación de carbohidratos, como puede ser la glucosa, usando microorganismos como el *aspergillus terreus*. Este ácido posee dos grupos carboxilo y un doble enlace (C=C), además de una cadena molecular corta sin un anillo rígido ni un enlace flexible. En la Figura I.18 se plasma la estructura química de este ácido itacónico.



**Figura I.18.** Estructura química del ácido itacónico.

En bibliografía se encuentran estudios en los que se reporta la utilización del ácido itacónico como sustituto del bisfenol A para el desarrollo de resinas epoxi. Por ejemplo, Songqi *et al.* [112] llegaron a sintetizar una resina epoxi a base de ácido itacónico mediante la reacción de esterificación de este ácido y de la epiclohidrina. La resina resultante presentó una temperatura de transición vítrea de 130 °C, una resistencia a la flexión de 152 MPa y un módulo de flexión de 3400 MPa. Esta resina a comparación con la de diglicil éter de bisfenol A exhibió estas propiedades que fueron comparables o incluso llegaron a ser mejores tras ser curada con anhídrido metil hexahidroftálico (MHHPA).

Además, algún otro ejemplo de resina epoxi basada en ácido itacónico fue reportada por Jahandideh *et al.* [113] que sintetizaron una resina epoxi por reacción de condensación directa del ácido itacónico y el glicerol. Esta resina resultante, se caracterizó por presentar una viscosidad de 155 Pa·s a temperatura ambiente. La nueva resina basada en ácido itacónico presenta varias ventajas importantes, como el uso de materias primas completamente biológicas y económicas. Esta resina también destaca por sus buenas propiedades termomecánicas y reológicas, que la hacen muy prometedora en comparación con otras opciones. Además, su estabilidad térmica es notable, lo que la convierte en una opción atractiva para diversas aplicaciones industriales y comerciales. En conjunto, estas características hacen que la resina a base

de ácido itacónico sea una opción prometedora y sostenible para el desarrollo de materiales avanzados y respetuosos con el medio ambiente.

### **Resina epoxi a base de aceites vegetales**

Los aceites vegetales, como el aceite de soja [114], el aceite de linaza [115] o el propio aceite de cáñamo [116], se utilizan ampliamente como material principal en la fabricación de diversos productos de base biológica y presentan una gran variedad de ventajas a comparación de los materiales derivados del petróleo. Las ventajas se han ido mencionando a lo largo de todo el documento, se vuelve a hacer hincapié en estas ventajas ya que son muy llamativas estas son la biocompatibilidad, la baja toxicidad y el bajo coste.

El aceite de soja es uno de los recursos renovables más baratos y abundantes que se encuentran disponibles a nivel mundial. La composición de este aceite se ha descrito anteriormente en la Tabla I.4. El aceite de soja es un triglicérido que posee dobles enlaces C=C no conjugados, que se utilizan como sitios reactivos y se sustituyen mediante epoxidación, transesterificación y acrilación. Al convertir el aceite de soja mediante la reacción de epoxidación en un aceite más reactivo, está preparado para ser implementado como base en las resinas epoxi. Por ejemplo, España *et al.* [117] estudiaron la utilización del ESO en la producción de resinas termoestables junto con el anhídrido maleico que actúa como endurecedor. El iniciador que utilizaron para llevar a cabo el curado de estas resinas fue el 1,3-butanodiol y el dimetilbencilamina como acelerador. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios ya que obtuvieron materiales completamente curados con un contenido renovable superior al 60% en peso, lo que presenta valores muy interesantes desde el punto de vista medioambiental.

Por otro lado, Nepomuceno *et al.* [118] realizaron compuestos epoxidados utilizando aceite de soja y ácido salicílico. Evaluaron la adición de 1%, 3% y 5% en peso de quitosano y estudiaron su impacto en el mecanismo de curado y las propiedades fisicoquímicas de los materiales resultantes. Se encontró que las formulaciones que contenían 1% y 3% en peso de quitosano reaccionaron más rápido y mostraron una entalpía de reacción más alta en comparación con las formulaciones que contenían 5% en peso de quitosano. El ángulo de contacto indicó que la adición de quitosano en las formulaciones tendió a disminuir ligeramente el carácter hidrofóbico, especialmente cuando se agregó un 5% en peso. Los compuestos epoxidados con quitosano resultaron adecuados para su uso en aplicaciones de curado y como biocompuestos, gracias a sus propiedades fisicoquímicas mejoradas.



Rösh y Mulhaupt [119] llevaron a cabo un estudio preparando una amplia variedad de poliésteres reticulados mediante el curado del ESO con diferentes anhídridos de ácidos carboxílicos en presencia de catalizadores como imidazoles y aminas. Los anhídridos de ácido maleico y ftálico produjeron materiales que fueron más rígidos y amorfos con unas temperaturas de transición vítrea que variaron entre los 43 y 73 °C. Esta metodología demostró la capacidad de crear materiales con propiedades y comportamientos específicos.

Una vez expuestos unos ejemplos de investigaciones sobre la implementación del aceite de soja modificado para la fabricación de resinas epoxi de base biológica, se van a exponer investigaciones precedentes sobre las resinas epoxi a base de aceite de cáñamo modificado ya que en el apartado *IV. Resultados y Discusión* del presente trabajo se realiza un estudio sobre esta temática.

En primer lugar, Anusic *et al.* [120] produjeron y caracterizaron un nuevo termoestable que está basado en aceite de semilla de cáñamo epoxidado usando un endurecedor de MHPA. El curado de esta resina se llevó a cabo a 80 °C durante 64h para así llegar a alcanzar altas propiedades termomecánicas. La resina resultante presentaba una fracción de carbono de base biológica de casi el 58% en peso. En el estado curado, la resina exhibió una absorción de humedad de 1,4 y 3,1 % en peso a temperaturas de inmersión en agua de 25 y 60 °C, respectivamente.

Finalmente, cabe decir que estos hallazgos tienen implicaciones importantes para la formulación de resinas con características específicas y un mayor contenido de base biológica, lo que promueve el desarrollo de materiales más sostenibles y versátiles para diversas aplicaciones industriales.



## **II. OBJETIVOS Y PLANIFICACIÓN**



## II.1. Objetivos

### II.1.1. Objetivo General

El propósito central de este trabajo radica en la exploración de nuevas fórmulas de alto rendimiento ecológico aprovechando la semilla de cáñamo como valioso recurso renovable. En un enfoque multifacético, se busca transformar químicamente el derivado de estas semillas a través de procesos de epoxidación y maleinización. Este aceite modificado podría desempeñar funciones cruciales como agente plastificante, compatibilizante o incluso para la obtención de resinas.

Por otro lado, el residuo resultante del proceso de extracción del aceite se reutiliza de manera innovadora como componente de cargas lignocelulósicas. Esto contribuye a la creación de materiales de alto desempeño ecológico.

### II.1.2. Objetivos específicos

Con el propósito de cumplir con los objetivos generales, se han establecido una serie de objetivos específicos que se han desarrollado a lo largo de la tesis doctoral. Dichos objetivos se agrupan según la aplicación de la semilla de cáñamo como recurso funcional. A continuación, se presentan estos objetivos específicos:

#### ***Bloque I: Plastificante***

En este bloque, se aborda el análisis de la adición de diversas cantidades de aceite de semilla de cáñamo maleinizado (ACM) en formulaciones de PLA y TPS, con el propósito de evaluar su potencial como plastificante y/o compatibilizante verde. El objetivo principal de este bloque se centra en estudiar el impacto de la incorporación de distintas cantidades de este aceite maleinizado de cáñamo en las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas de las mezclas de PLA/TPS.

#### ***Bloque II: Compatibilizante***

En este bloque, se investiga el uso del aceite de semilla de cáñamo maleinizado (ACM) como agente compatibilizante en mezclas de PLA y TPS, con el objetivo de reemplazar productos petroquímicos y mejorar la compatibilidad con la harina de cáñamo. Se evalúa la eficacia de la compatibilización reactiva y se explora el empleo de plastificantes biobasados, centrándose en triglicéridos modificados químicamente, como

el ACM. Se desarrollan materiales compuestos utilizando PLA, TPS y harina de cáñamo modificada, analizando propiedades mecánicas, térmicas, colorimétricas y de biodegradación. El objetivo es determinar si el ACM puede ser una alternativa técnica, ecológica y económicamente viable a los compatibilizantes reactivos convencionales.

### ***Bloque III: Termoestables***

Este bloque se centra en analizar cómo derivados del aceite de cáñamo (AC), como el aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y el aceite de cáñamo epoxidado (ACE), pueden sustituir a los endurecedores petroquímicos en la formulación de resinas epoxi. El objetivo principal es desarrollar una resina epoxi basada en ACE y utilizar distintas proporciones de ACM como reemplazo del anhídrido metil náutico (MNA) derivado del petróleo. La variación en estas proporciones permite obtener diversas propiedades mecánicas y térmicas, definiendo la fracción biobasada del material final. El estudio innova al explorar el uso de ACM como endurecedor biobasado, abriendo la posibilidad de sustituir los endurecedores petroquímicos y lograr resinas termoestables casi completamente biobasadas.

## **II.2. Planificación**

Basándose en la distribución que se ha realizado de los objetivos propuestos, se ha desarrollado una planificación en la que se detalla como a partir de la semilla de cáñamo se ha llevado a cabo toda la investigación que conlleva la presente tesis. En la Figura II.1.1 se plasma dicha planificación de una forma esquemática y dividida en bloques, como estarán divididos los resultados obtenidos en el apartado *IV. Resultados y Discusión*.

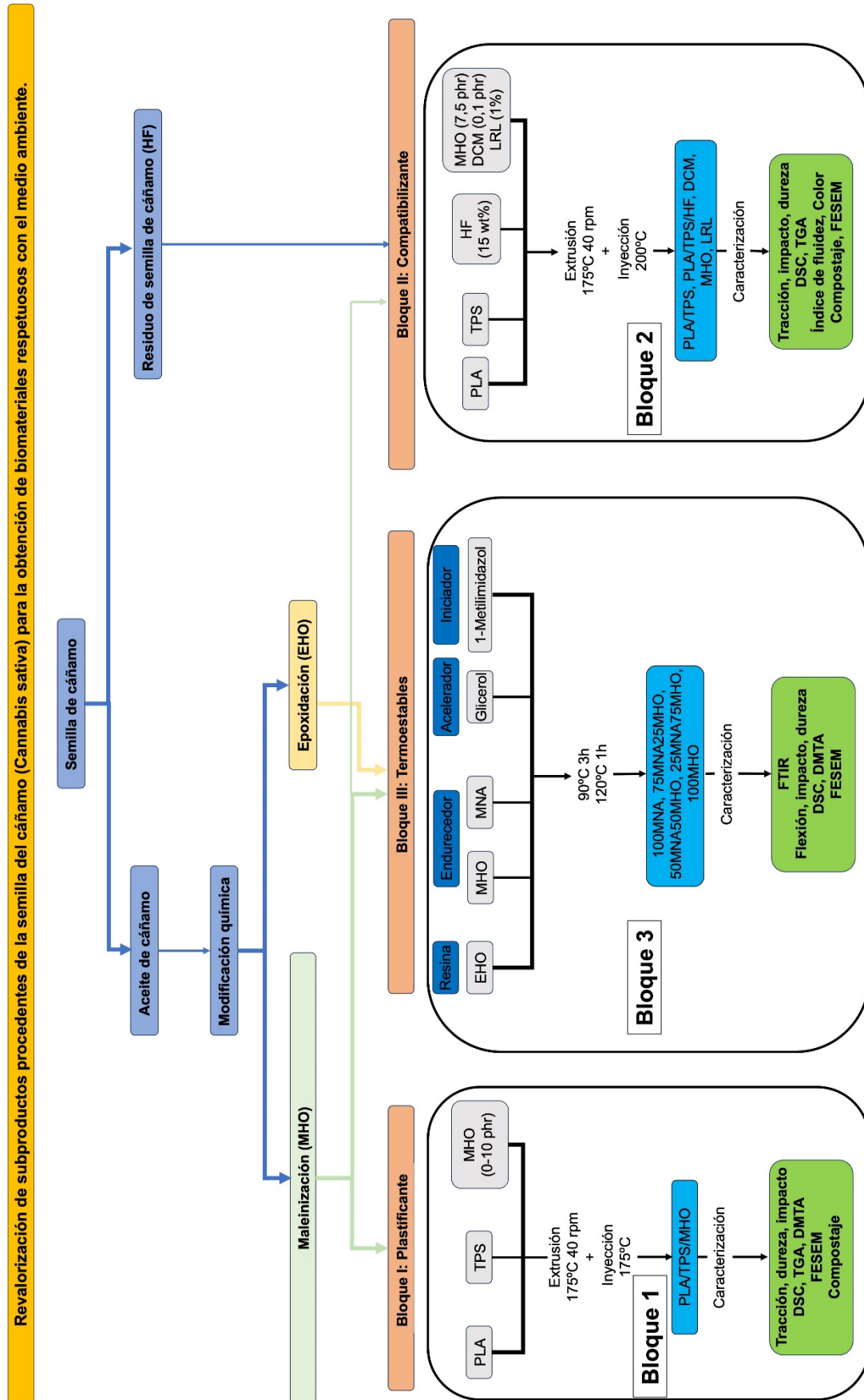


Figura II.1.1. Representación esquemática del trabajo realizado durante el desarrollo de la tesis doctoral.





### **III. EXPERIMENTAL**



## III.1. Materiales

### III.1.1. Materiales empleados en el bloque I: Plastificación

En el bloque de plastificación se ha empleado como matriz polimérica un blend de ácido poli(láctico) (PLA) y almidón termoplástico (TPS). Concretamente, en este caso, se ha empleado un PLA de grado comercial Ingeo Biopolymer 2003D, el cual fue adquirido a través de NatureWorks LLC, (Minnetonka, EE.UU.). Las principales características de este material se pueden observar en la Tabla III.1.1.

**Tabla III.1.1.** Especificaciones del PLA de grado comercial 2003D.

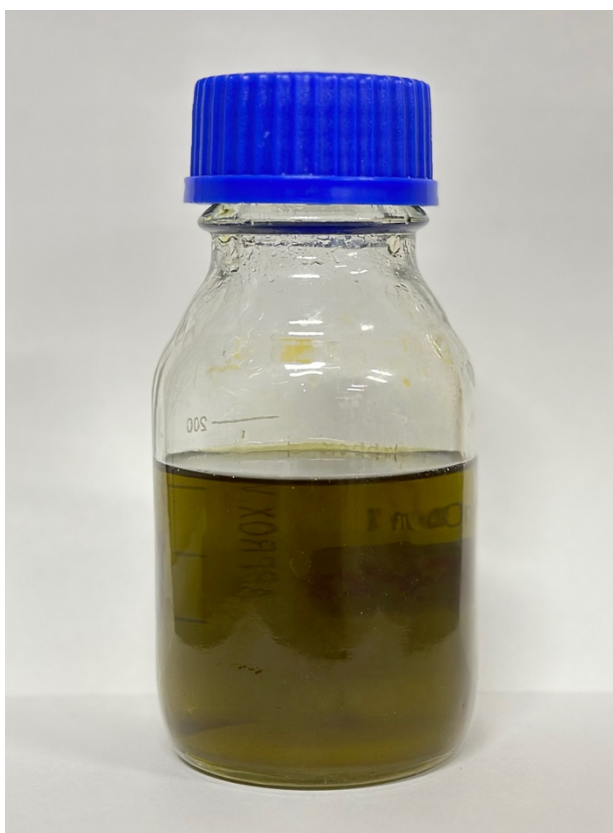
Especificaciones	PLA 2003D
Índice de fluidez	6 g·10min <sup>-1</sup>
Densidad	1,24 g·cm <sup>-3</sup>
Resistencia a la flexión	108 MPa
Temperatura de fusión	210 °C
Temperatura de transición vítrea	60 °C

Por otro lado, para la obtención del blend se empleó almidón termoplástico (TPS) de grado comercial Mater-Bi® NF 866, el cual fue suministrado por Novamont SPA (Novara, Italia). Las principales características del TPS empleado se muestran en la Tabla III.1.2.

**Tabla III.1.2.** Especificaciones del TPS de grado comercial Mater-Bi®NF 866.

Especificaciones	Mater-Bi®NF 866.
Índice de fluidez	3 g·10min <sup>-1</sup>
Densidad	1,27 g·cm <sup>-3</sup>
Resistencia a la tracción	6 MPa
Temperatura de fusión	110-120 °C
Temperatura de transición vítrea	45 °C

Como plastificante de las formulaciones de PLA/TPS se empleó aceite de semilla de cáñamo (*Cannabis sativa*) modificado químicamente mediante maleinización. Las semillas de cáñamo fueron adquiridas en un mercado local de Callosa de Segura (Alicante, España). Dicho aceite se obtuvo prensando las semillas de cáñamo en una máquina prensadora CZR-309 (Changyouxin Trading Co., Zhucheng, China) a temperatura ambiente. En este caso, el aceite extraído presentaba un índice de acidez de 100-115 mg KOH·g<sup>-1</sup> y una viscosidad de 10 dPa·s a 20 °C. La elección de este aceite como plastificante resalta el enfoque medioambiental del estudio, cuyo objetivo es la utilización de materias primas renovables y sostenibles.



**Figura III.1.1.** Aceite de semilla de cáñamo.

Para llevar a cabo la maleinización del aceite se empleó anhídrido maleico (MA) con una pureza superior al 98%, el cual fue suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España). Este componente desempeña un papel crucial en la modificación química de los polímeros, mejorando así las propiedades mecánicas y la compatibilidad entre los materiales en la formulación.

### III.1.2. Materiales empleados en el bloque II: Compatibilización

En el trabajo realizado dentro del bloque de compatibilización se ha empleado una mezcla de ácido poli(láctico) (PLA) y almidón termoplástico (TPS) como matriz de los materiales compuestos desarrollados. El PLA empleado fue suministrado por NatureWorks LLC (Minnetonka, EE.UU.). Concretamente, en este bloque, se empleó el grado comercial 3251D, cuyas especificaciones se muestran en la Tabla III.1.3.

**Tabla III.1.3.** Especificaciones del PLA de grado comercial 3251D.

Especificaciones	PLA 3251D
Índice de fluidez	80 g·10min <sup>-1</sup>
Densidad	1,24 g·cm <sup>-3</sup>
Resistencia a la flexión	108 MPa
Temperatura de fusión	162 °C
Temperatura de transición vítrea	57,5 °C

Por otra parte, el TPS empleado en la mezcla fue suministrado por Novamont SPA (Novara, Italia), siendo en este caso el grado comercial Mater-Bi®NF 866, el cual se caracteriza por presentar un índice de fluidez de 3 g 10 min<sup>-1</sup> a 150 °C con una carga de 5 kg y una temperatura de fusión de 110 a 120 °C. Otras especificaciones del TPS empleado se muestran en la Tabla III.1.4.

**Tabla III.1.4.** Especificaciones del TPS de grado comercial Mater-Bi®NF 866.

Especificaciones	Mater-Bi®NF 866.
Índice de fluidez	3 g·10min <sup>-1</sup>
Densidad	1,27 g·cm <sup>-3</sup>
Resistencia a la tracción	6 MPa
Temperatura de fusión	110-120 °C
Temperatura de transición vítrea	45 °C

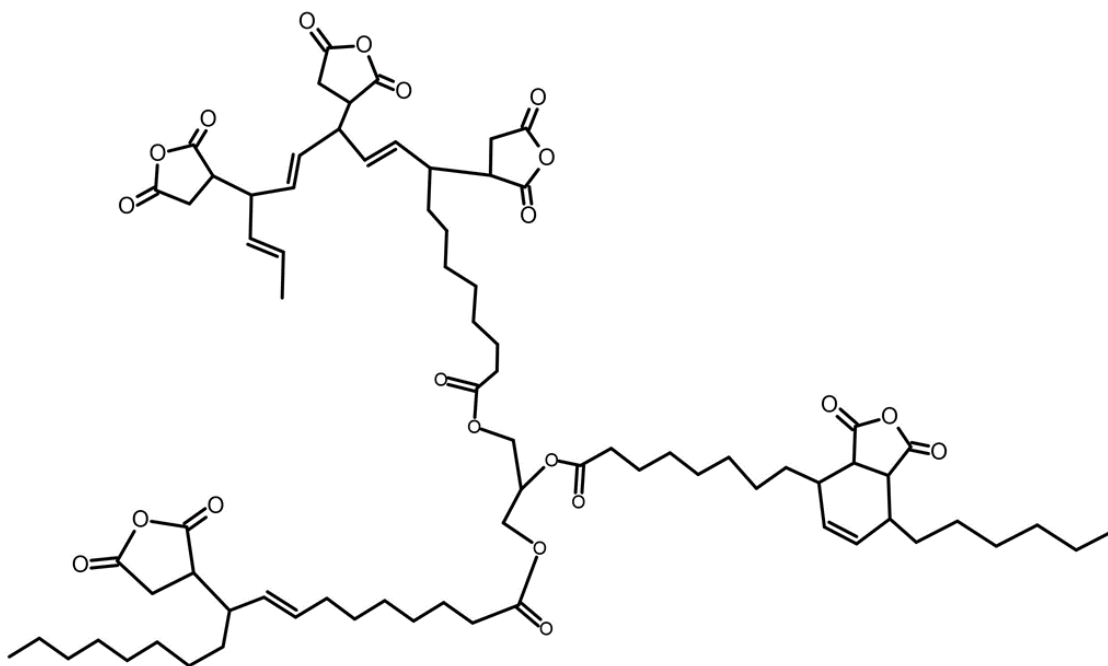
Como refuerzo de los materiales compuestos desarrollados se empleó el material lignocelulósico obtenido tras la extracción del aceite, mediante prensado en frío, de las

semillas de cáñamo. En este caso, las semillas de cáñamo, las cuales fueron adquiridas en un mercado local de la localidad de Callosa de Segura (Alicante, España), se introdujeron en una prensa CRZ-309 (Changyouxin Trading Co., Zhucheng, China) con el objetivo de extraer el aceite. Una vez extraído el aceite de las semillas, se recogió el residuo sólido obtenido y se trituró, empleando para ello un molino centrífugo de Retsch GmbH (Düsseldorf, Alemania) a una velocidad de 8000 rpm y con un tamiz de partícula de 0,25 mm, con el objetivo de obtener harina de cáñamo (HC) (Figura III.1.2). Esta harina de cáñamo obtenida se empleó posteriormente como carga lignocelulósica en los materiales compuestos fabricados



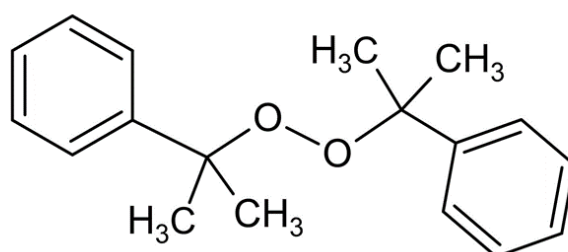
**Figura III.1.2.** Harina de la semilla de cáñamo (HC).

Por otra parte, el aceite de cáñamo obtenido tras el prensado de las semillas fue modificado químicamente para obtener aceite de cáñamo maleinizado (ACM), siguiendo, para ello, el procedimiento realizado en el bloque anterior. Dicho aceite maleinizado fue empleado como compatibilizante biobasado en los materiales compuestos desarrollados. En la Figura III.1.3 se puede observar la estructura química del ACM.

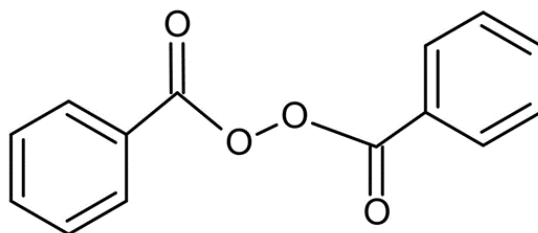


**Figura III.1.3.** Representación de la estructura química del aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

Finalmente, se han empleado otros compatibilizantes de origen petroquímico con el objetivo de comparar la efectividad de los mismos con la del aceite de cáñamo maleinizado. En este caso, los compatibilizantes empleados han sido el peróxido de dicumilo (DCM) (Figura III.1.4) y el peróxido de benzoilo Luperox® A75 (LRL) (Figura III.1.5), a su vez se utilizó el anhídrido maleico (MA) mezclado con los diferentes compatibilizantes, los cuales han sido suministrados por la compañía Sigma Aldrich (Madrid, España).



**Figura III.1.4.** Representación de la estructura química del peróxido de dicumilo (DCM).



**Figura III.1.5.** Representación de la estructura química del benzoilo Luperox A75 (LRL).

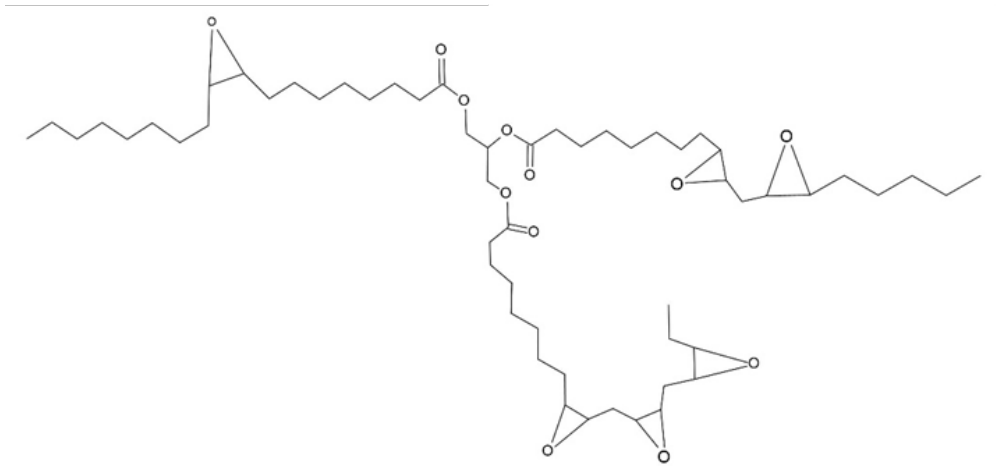
### III.1.3. Materiales empleados en el bloque III: Termoestables

En el presente apartado que engloba los materiales empleados para el desarrollo de termoestables se encuentran en primer lugar las semillas de cáñamo, las cuales fueron adquiridas en un mercado local en Callosa de Segura (Alicante, España). Estas semillas fueron prensadas mediante una prensa CZR-309 (Changyouxin Trading Co., Zhucheng, China) a temperatura ambiente, con el objetivo de obtener el aceite de cáñamo (AC), que es la materia prima para la obtención de los materiales del presente bloque.

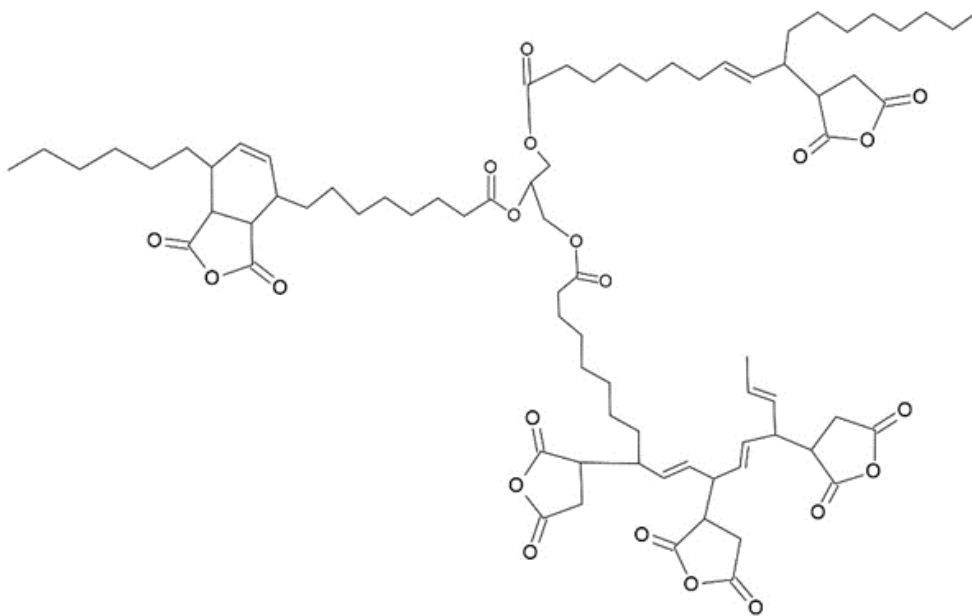
Por otro lado, dicho AC fue modificado químicamente mediante epoxidación y maleinización. Para el proceso de epoxidación del aceite, se emplearon reactivos de alta pureza, tales como ácido acético (99,7%), ácido sulfúrico (97%) y peróxido de hidrógeno (30% v/v), todos ellos fueron suministrados por Sigma Aldrich (Madrid, España). La maleinización, por otro lado, se realizó mediante la adición de anhídrido maleico (MA), con una pureza superior al 98%, que también fue suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España).

Para el proceso de reticulación del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) (Figura III.1.6), se utilizaron endurecedores específicos, como el aceite de cáñamo maleinizado (ACM) (Figura III.1.7) y el anhídrido metil nádic (MNA) (Figura III.1.8). El MNA, de origen petroquímico y con un peso equivalente de anhídrido (AEW) de  $178 \text{ g}\cdot\text{eq}^{-1}$ , fue suministrado por Sigma Aldrich (Madrid, España). Por otro lado, el ACM tiene origen biológico, añadiendo así un componente natural al sistema. Dicho ACM se ha obtenido gracias a someter al AC al proceso de maleinización que lo transforma en un aceite más reactivo y, por lo tanto, se puede emplear como endurecedor.

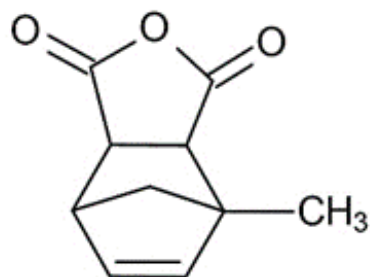




**Figura III.1.6.** Representación de la estructura química el aceite de cáñamo epoxidado (ACE).

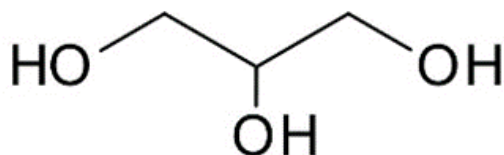


**Figura III.1.7.** Representación de la estructura química el aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

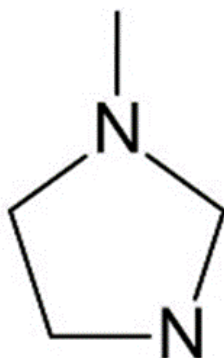


**Figura III.1.8.** Representación de la estructura química del anhídrido metil nádico (MNA).

Adicionalmente, se incorporaron otros componentes cruciales para el proceso de reticulación, como el glicerol al 0,8% en peso como iniciador (Figura III.1.9) y 1-metilimidazol al 2% en peso como acelerador (Figura III.1.10), ambos suministrados por Sigma Aldrich (Madrid, España).



**Figura III.1.9.** Representación de la estructura química del glicerol.



**Figura III.1.10.** Representación de la estructura química del 1-metilimidazol.

## III.2. Procesado

### III.2.1. Técnicas de procesado empleadas en el bloque I: Plastificación

#### *Modificación química del aceite de semilla de cáñamo. Maleinización*

Para llevar a cabo la maleinización del aceite de cáñamo se introdujo en un reactor de fondo redondo de tres cuellos con una capacidad de 500 mL, el cual se colocó en una manta térmica para mantener las condiciones óptimas. En este caso, se conectó un agitador mecánico de hélice al cuello central, mientras que en el segundo cuello se insertó un termómetro para monitorear la temperatura. El tercer cuello se destinó tanto para la adición del anhídrido maleico (MA) como para la extracción de muestras necesarias durante el proceso de evaluación. En la Figura III.2.1 se puede observar una imagen del equipamiento empleado para llevar a cabo la maleinización del aceite de cáñamo.

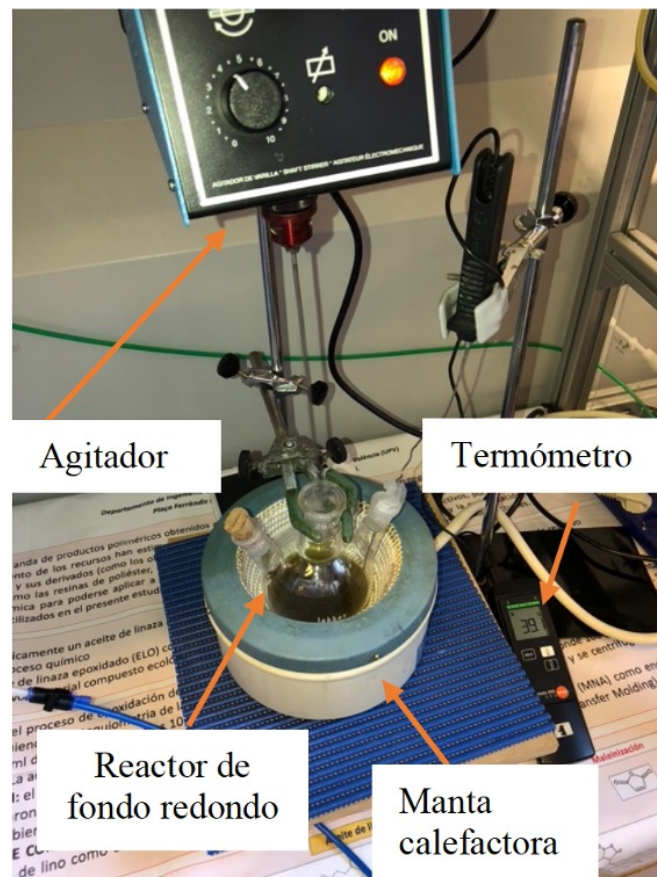
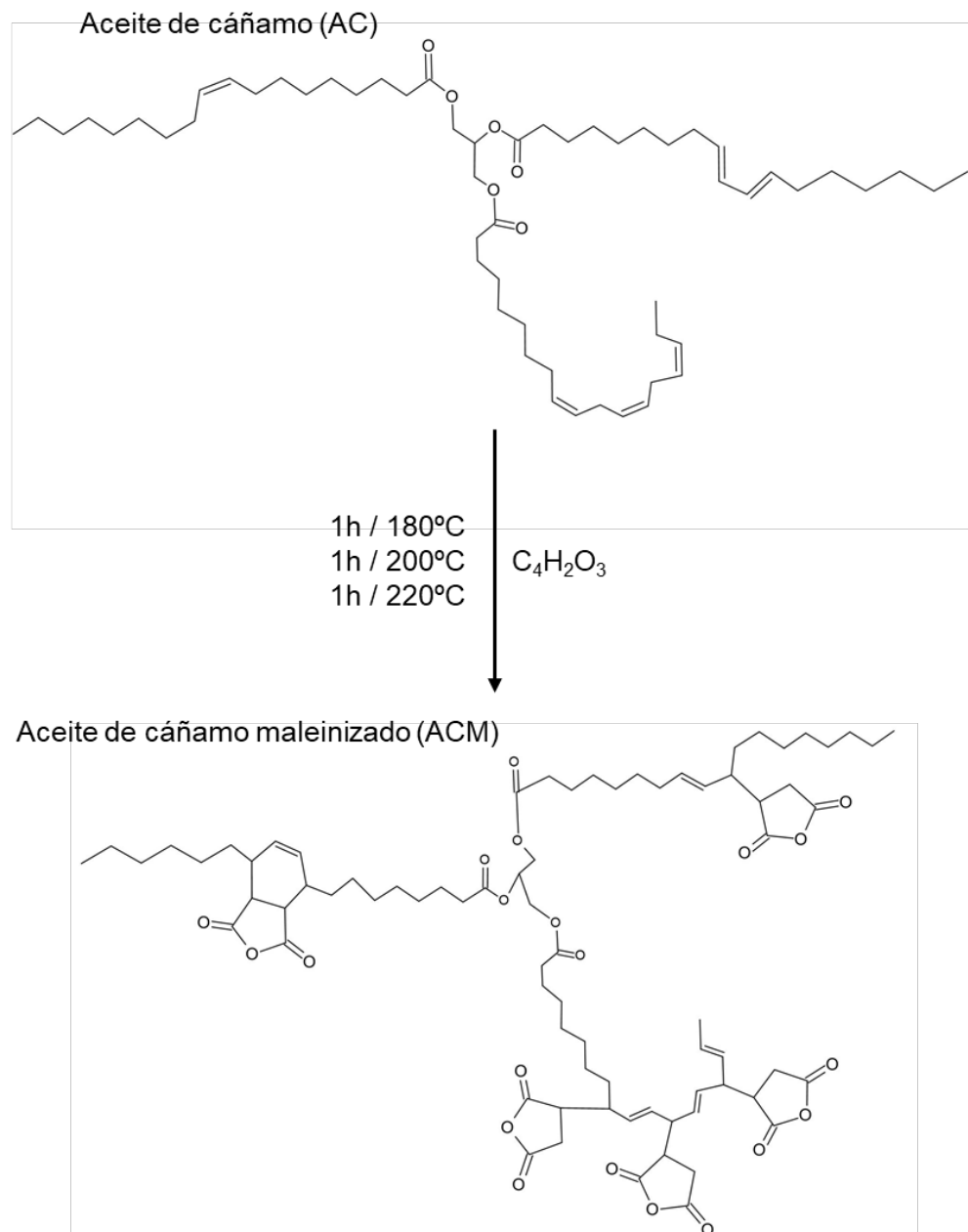


Figura III.2.1. Montaje experimental para el proceso de maleinización.

El desarrollo experimental tuvo una duración de 3 horas y transcurrió de la siguiente manera: inicialmente, se introdujeron 300 gramos de aceite de cáñamo (AC) en el reactor de fondo redondo. Durante esta fase, se mantuvo una agitación constante a 200 rpm y se procedió a calentarlo gradualmente hasta alcanzar una temperatura de 180 °C. En esta primera etapa, se incorporaron al matraz 9 gramos de anhídrido maleico por cada 100 gramos de AC, y la mezcla resultante se sometió a una agitación constante durante 1 hora. Posteriormente, el proceso se repitió a diferentes temperaturas, concretamente a 200 °C y 220 °C, con la adición de 9 gramos de anhídrido maleico por cada 100 gramos de aceite de cáñamo. Durante todo el experimento, se controló de forma meticulosa las condiciones de agitación y temperatura para asegurar la obtención del aceite de cáñamo maleinizado con las características deseadas. Por lo tanto, la proporción de MA utilizada fue de 2,4/1, en línea con el trabajo desarrollado por Carbonell-Verdu *et al.* [29]. En este caso, para evaluar el grado de maleinización, se extrajeron muestras cada 30 minutos. Finalmente, el aceite de cáñamo maleinizado se enfrió a temperatura ambiente y se centrifugó a 4000 rpm para purificarlo. La Figura III.2.2 muestra una representación esquemática del proceso desarrollado.



**Figura III.2.2.** Representación esquemática de la obtención del aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

### ***Fabricación de las muestras***

Antes de proceder con la fabricación de las muestras, se llevó a cabo el secado de la granza de PLA y TPS en un horno de circulación de aire a una temperatura de 60 °C durante un período de 24 horas con el objetivo de eliminar cualquier rastro de humedad contenida en la misma. En este caso, para la formulación de las diferentes muestras se empleó un contenido en peso del 80% de PLA y 20% de TPS. Además, se incorporó el aceite de cáñamo maleinizado como compatibilizante y plastificante en

proporciones que variaron entre 2,5 y 10 partes por cien de resina (phr). La elección de estos porcentajes se fundamentó en investigaciones anteriores realizadas con aceite vegetal maleinizado, donde se observó cómo concentraciones superiores al 10% de aceites vegetales maleinizados dieron lugar indicios de saturación. Los detalles de las diferentes formulaciones desarrolladas se encuentran resumidos en la Tabla III.2.1. Después del proceso de secado, se llevó a cabo la mezcla mecánica de las muestras poliméricas en una bolsa con cierre hermético, incorporando la cantidad correspondiente de aceite de cáñamo maleinizado. Esta fase de mezclado se llevó a cabo de forma meticulosa con el fin de asegurar una distribución homogénea del aceite en la matriz polimérica. Posteriormente, las mezclas resultantes fueron sometidas a un proceso de extrusión mediante una extrusora de doble husillo corrotante, a una velocidad de rotación de 40 rpm y a temperaturas específicas que variaron desde 162,5 °C hasta 175 °C, en el tramo comprendido entre la tolva y la boquilla. Las mezclas extruidas fueron enfriadas al aire hasta temperatura ambiente y luego fueron trituradas para facilitar el siguiente proceso. La etapa siguiente consistió en el moldeo por inyección de las muestras, utilizando para ello una máquina Meteor 270/75 de Mateu & Solé (Barcelona, España), con una temperatura de inyección de 175 °C. Las muestras obtenidas cumplían las medidas para el ensayo de tracción que son de 80×10×4 mm<sup>3</sup>, lo que permitía su posterior caracterización térmica y mecánica. Este procedimiento garantizó la obtención de muestras con propiedades adecuadas para el análisis detallado de la investigación.

**Tabla III.2.1.** Composiciones de las mezclas de PLA/TPS con cantidades variables de aceite de cáñamo maleinizado.

Código	Partes en peso (wt.%)		ACM (phr)
	PLA	TPS	
PLA/TPS	80	20	-
PLA/TPS_2.5-ACM	80	20	2,5
PLA/TPS_5.0-ACM	80	20	5
PLA/TPS_7.5-ACM	80	20	7,5
PLA/TPS_10-ACM	80	20	10

## III.2.2. Técnicas de procesamiento empleadas en el bloque II: Compatibilización

### *Fabricación de las muestras*

Para la preparación de las muestras, en primer lugar, se realizó el secado de todos los materiales. Para ello, el PLA, el TPS y la harina de cáñamo se introdujeron en una estufa a 50 °C durante 24 horas con el objetivo de eliminar la humedad contenida en los mismos. Una vez secos los materiales, se procedió a pesar la cantidad necesaria de cada uno de ellos para obtener las diferentes muestras. En este caso, para la fabricación de las mismas, se fijó un contenido en peso de PLA y TPS del 80% y del 20% en peso respectivamente. En cuanto a la cantidad de refuerzo lignocelulósico se fijó en un 15% del total de la mezcla. Por otro lado. También se pesó la cantidad necesaria de cada uno de los compatibilizantes. La Tabla III.2.2 muestra la composición de cada uno de los materiales compuestos obtenidos en el presente trabajo. Una vez pesados todos los materiales, estos se introdujeron en una bolsa zip y se agitaron manualmente, para posteriormente realizar la extrusión reactiva de cada una de las muestras, empleando para ello una extrusora corrotante Dupra S.L. (Castalla, Alicante, España) a una velocidad constante de 40 rpm y un perfil de temperatura desde la tolva hasta la boquilla de 163 °C, 165 °C, 170 °C y 175 °C. Tras la extrusión, las muestras obtenidas se enfriaron a temperatura ambiente y, posteriormente, se trituraron, empleando para ello un molino de plástico, con el objetivo de obtener pellets de cada material. A continuación, los pellets de cada muestra se volvieron a secar de nuevo en una estufa a 50 °C durante 24 horas, para eliminar la posible humedad adquirida. Una vez secos los materiales, estos se introdujeron en una máquina de inyección Mateu & Solé (Barcelona, España) con el objetivo de obtener probetas normalizadas de cada una de las muestras. En este caso, para obtener dichas probetas inyectadas se empleó un perfil de temperatura en el equipo de 190 °C, 195 °C, 197 °C y 200 °C desde la tolva hasta la boquilla de inyección, con un tiempo de llenado de 1 s y un tiempo de enfriamiento de 10 segundos.

**Tabla III.2.2.** Composición de las muestras de PLA/TPS reforzadas con harina de cáñamo sin compatibilizar y compatibilizadas.

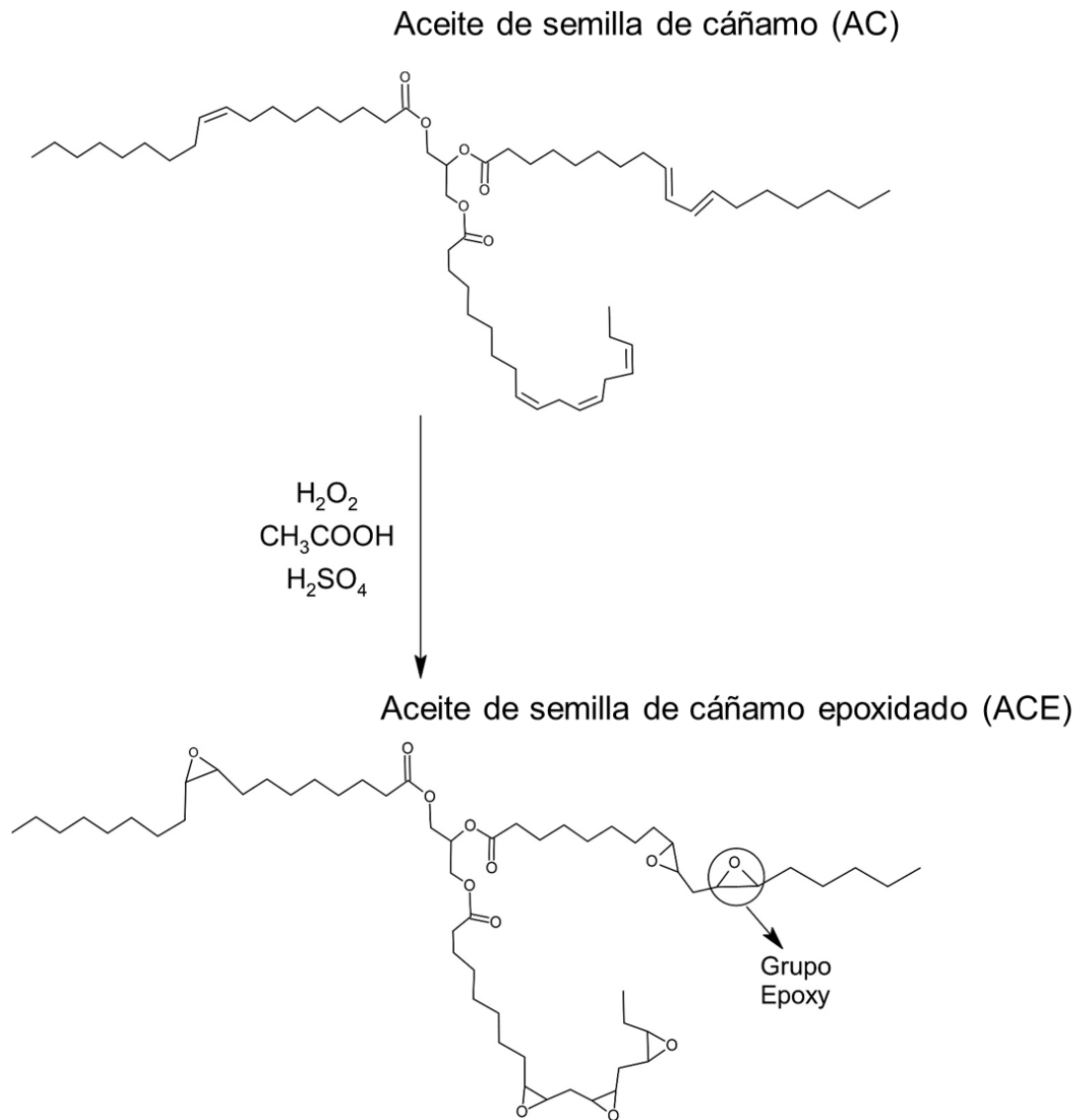
<b>Muestra</b>	<b>PLA (wt.%)</b>	<b>TPS (wt.%)</b>	<b>HC (%)</b>	<b>AM (phr)</b>	<b>DCM (phr)</b>	<b>ACM (phr)</b>	<b>LRL (%)</b>
PLA/TPS	80	20	-	-	-	-	-
PLA/TPS/HC	80	20	15	-	-	-	-
DCM	80	20	15	2	0,1	-	-
ACM	80	20	15	-	-	7,5	-
LRL	80	20	15	2	-	-	1

### III.2.3. Técnicas de procesamiento empleadas en el bloque III: Termoestables

#### ***Modificación química del aceite de semilla de cáñamo. Epoxidación.***

En el presente estudio, se llevó a cabo la modificación química del aceite mediante el proceso de epoxidación para así obtener la matriz epoxi biobasada. Siguiendo la metodología propuesta por Dominguez-Candela *et al.* [121] con ligeras adaptaciones, se empleó un matraz redondo de tres cuellos con una capacidad de 1000 mL. En este montaje, se colocó un agitador sumergido en un baño termostático de agua, permitiendo un control preciso de la temperatura a  $\pm 0,1$  °C. El proceso de epoxidación se llevó a cabo a una temperatura constante de 70 °C, con una velocidad de agitación de 220 rpm, durante un periodo de 8 horas. La adición controlada de una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno se realizó gota a gota a lo largo de 30 minutos, comenzando tras alcanzar la temperatura requerida en los primeros 10 minutos. La Figura III.2.3 presenta el mecanismo de reacción propuesto durante la etapa de epoxidación del aceite de cáñamo, el cual será validado posteriormente mediante diversas técnicas analíticas, como son el contenido de oxígeno oxiránico y el análisis FTIR.





**Figura III.2.3.** Representación esquemática del proceso de epoxidación del aceite de semilla de cáñamo.

El análisis detallado del ACE resultante reveló un contenido de oxígeno oxiránico del 7,2%, determinado meticulosamente siguiendo las pautas establecidas por la normativa ASTM D1652. Este parámetro es crucial para evaluar la eficacia del proceso de epoxidación, proporcionando una medida precisa de la cantidad de grupos epoxi incorporados en la matriz epoxi biobasada.

En paralelo, se llevó a cabo la determinación del peso equivalente epoxi (EEW) del ACE, una medida fundamental que expresa la masa en gramos de la resina epoxi que contiene un equivalente del grupo epoxi ( $\text{g}\cdot\text{eq}^{-1}$ ). Este análisis se realizó siguiendo las pautas de la normativa ASTM D1652. El valor obtenido para el peso equivalente epoxi fue de 226, brindando información valiosa sobre las propiedades químicas y la

funcionalidad de la matriz epoxi resultante. Este enfoque analítico exhaustivo contribuye significativamente a la comprensión detallada de las características del material epoxi biobasado obtenido mediante el proceso de epoxidación.

### ***Modificación química del aceite de semilla de cáñamo. Maleinización.***

En esta sección, se aborda el proceso de maleinización como una fase esencial para la obtención de ACM a partir de aceite de cáñamo virgen, según lo detallado en investigaciones previas [122]. Para llevar a cabo este proceso de maleinización se utilizó un matraz de fondo redondo de tres cuellos con una capacidad de 500 mL. A su vez, se precisó de un agitador mecánico de varilla para mantener una agitación constante (220 rpm) y de una manta calefactora para ir controlando las diferentes temperaturas. Para llevar a cabo el proceso de maleinización, en primer lugar, se vierten los 200 gramos de aceite de cáñamo en el matraz de fondo redondo y se calientan usando la manta térmica hasta alcanzar los 180 °C mientras se agita constantemente. Una vez que el aceite alcanza esta temperatura, se inicia la modificación química agregando los primeros 18 gramos de los 54 gramos totales de anhídrido maleico. Se mantiene esta temperatura durante una hora. Después de este tiempo, la temperatura se incrementa a 195-200 °C y se añaden otros 18 gramos de anhídrido maleico. Pasada otra hora, manteniendo la misma temperatura, es decir, dos horas desde el inicio del experimento, se aumenta la temperatura nuevamente a 220 °C y se incorporan los últimos 18 gramos del reactivo. Finalmente, una hora después de haber aumentado por última vez la temperatura y agregado el reactivo, se considera completado el proceso de maleinización. Se permite que el aceite se enfríe a temperatura ambiente, lo que incrementa su viscosidad. El ACM resultante se distingue por un índice de acidez de 106 mg KOH g<sup>-1</sup> y exhibe una viscosidad máxima de 10 dPa·s a 20 °C.

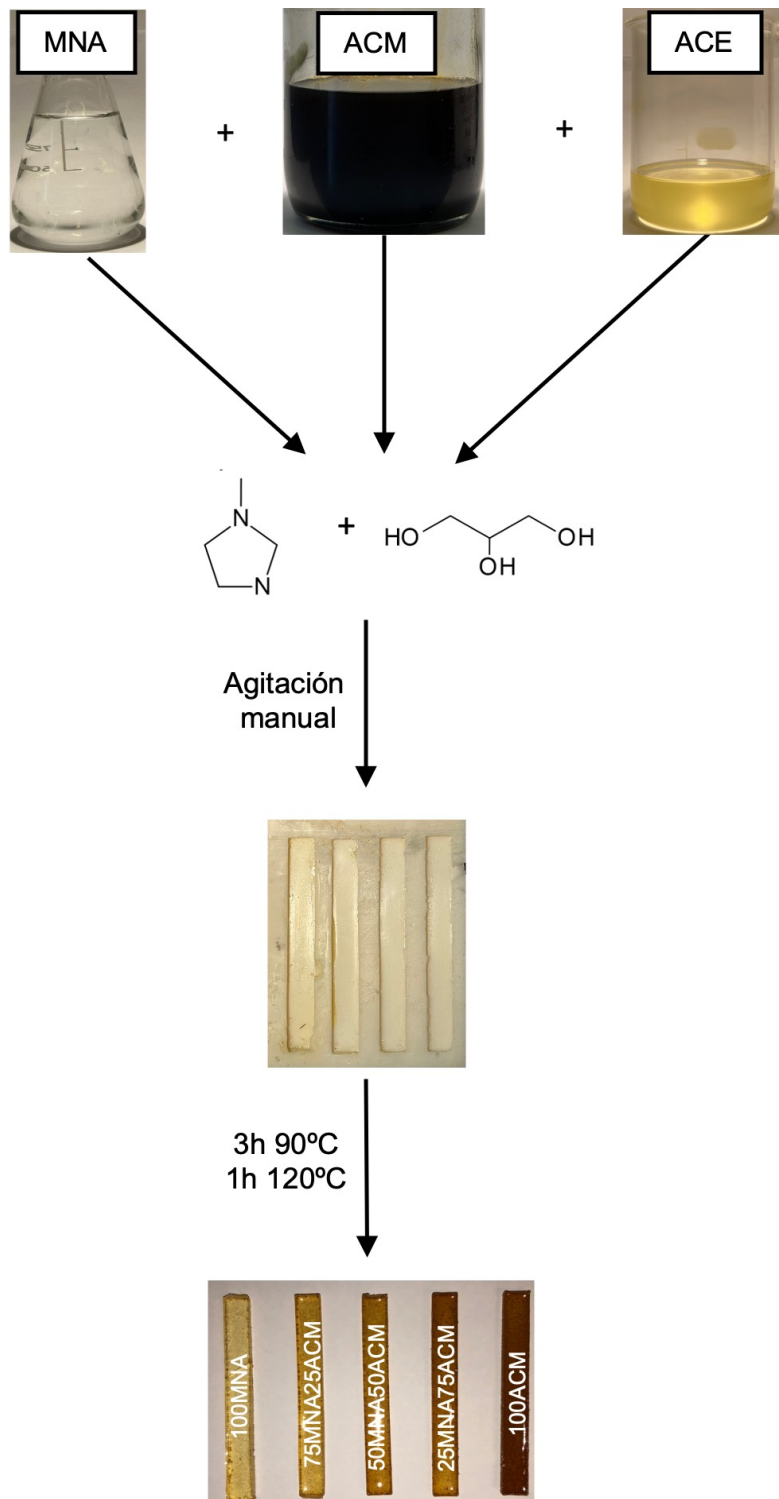
### ***Preparación de las muestras***

En la etapa de preparación de las muestras, se mantuvieron constantes las proporciones de ACE, glicerol y 1-metilimidazol, mientras se variaba la cantidad de endurecedores, MNA y ACM, como se detalla en la Tabla III.2.3. La relación entre los endurecedores y el equivalente de epoxi a anhídrido (EEW:AEW) se fijó en 1:1 [123].

**Tabla III.2.3.** Composición de las diferentes muestras.

<b>Código</b>	<b>MNA (%)</b>	<b>ACE (%)</b>	<b>Glicerol (wt.%)</b>	<b>1-Metilimidazol (wt.%)</b>
100MNA	100	0	0,8	2
75MNA25ACM	75	25	0,8	2
50MNA50ACM	50	50	0,8	2
25MNA75ACM	25	75	0,8	2
100ACM	0	100	0,8	2

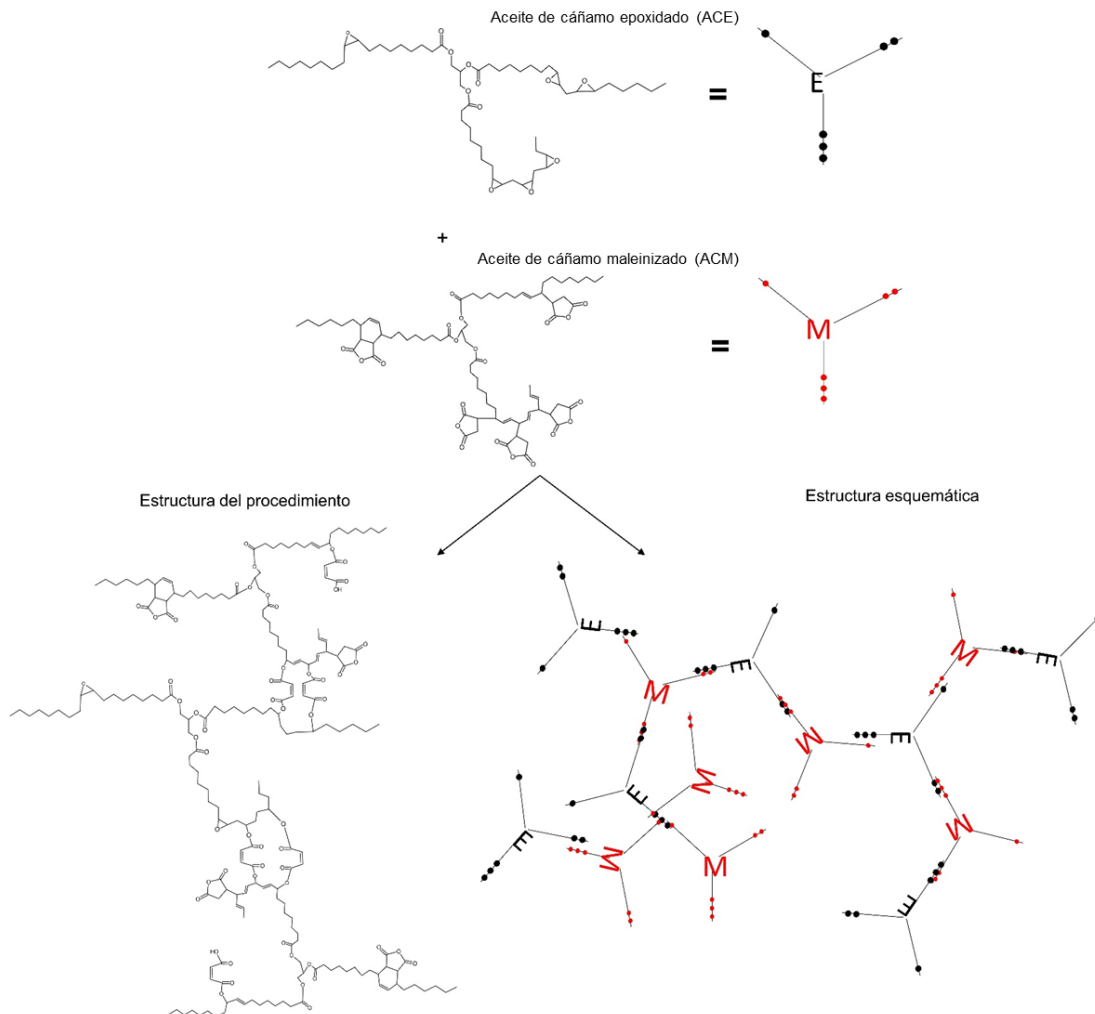
En primer lugar, las diversas combinaciones fueron dispuestas en recipientes de aluminio, donde se procedió a su pesado. Posteriormente, se llevaron a cabo agitaciones vigorosas antes de verterlas en moldes de silicona para obtener especímenes rectangulares estandarizados de dimensiones 80×10×4 mm<sup>3</sup>, conforme a las especificaciones de la norma ISO 178. La fase de curado de las muestras se desarrolló a 90 °C durante un periodo de 3 horas, seguido por un postcurado a 120 °C durante 1 hora. La Figura III.2.4 proporciona una representación esquemática del procedimiento de preparación de las distintas muestras.



**Figura III.2.4.** Diagrama del proceso de preparación de las muestras.

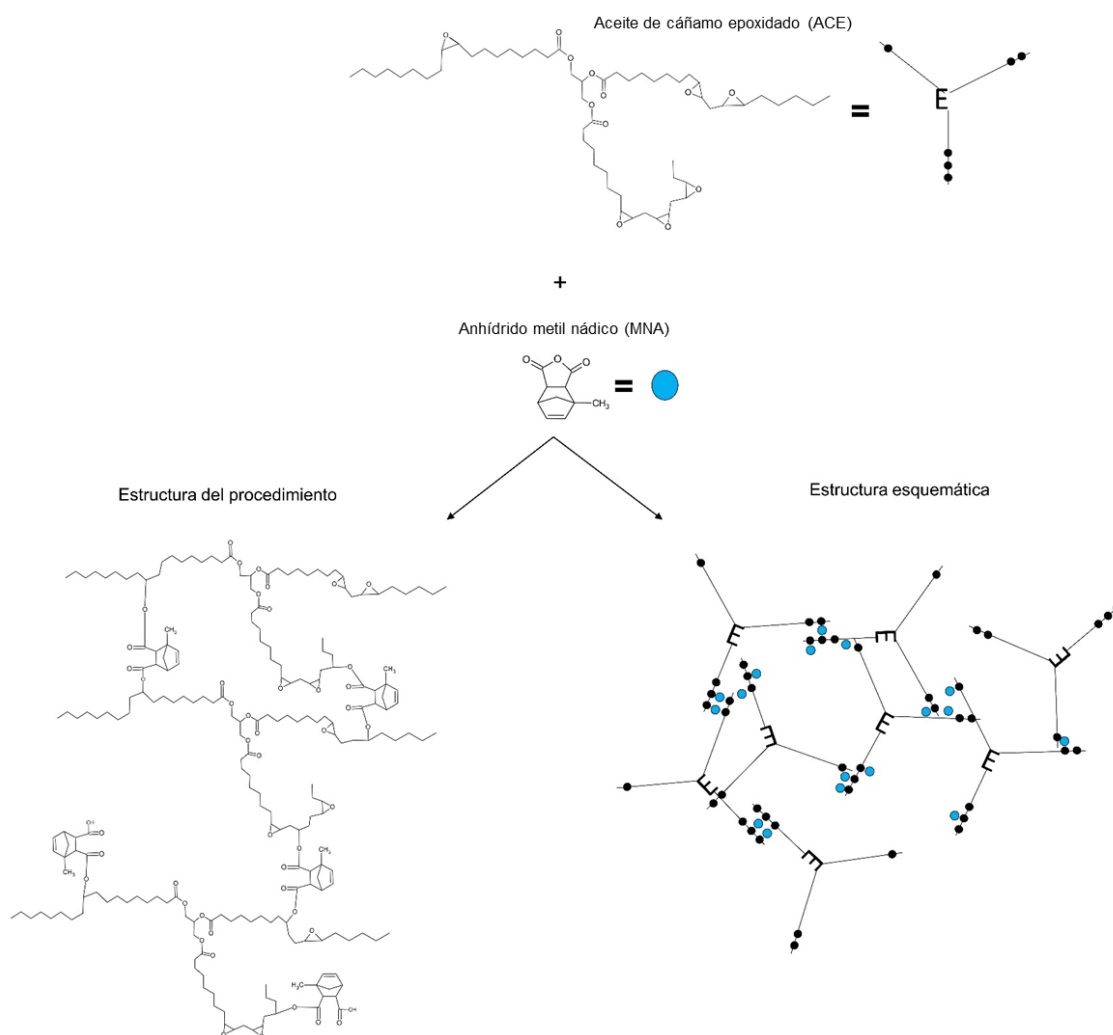
La Figura III.2.5 muestra la interacción resultante de la combinación del ACE con el ACM. Se aprecia un incremento en el volumen libre, atribuible a las extensas cadenas de ácidos grasos funcionalizados. Este fenómeno conlleva a una mayor movilidad de la cadena, aportando así a la flexibilidad mejorada de las resinas termoestables finales

[124]. En cuanto a las equivalencias utilizadas para las moléculas de ACE y ACM, los puntos negros indican los grupos oxiránicos en el ACE, mientras que los puntos rojos señalan los grupos maleicos en el ACM.



**Figura III.2.5.** Reacción del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) utilizando aceite de cáñamo maleinizado (ACM) como agente reticulante. Puntos negros: grupos oxiránicos; Puntos rojos: grupos maleicos.

La Figura III.2.6 muestra la reacción plausible entre el ACE, utilizado como resina epoxi, y el MNA, utilizado como agente reticulante. En este caso, la reacción se inicia por la interacción entre un grupo hidroxilo presente en las moléculas del agente iniciador, con el MNA dando lugar a un éster. El grupo ácido resultante de esta reacción reacciona con un grupo epoxi para producir un diéster y un nuevo grupo hidroxilo [125]. El MNA confiere rigidez al material final, ya que, como se puede ver en la Figura III.2.6, la estructura resultante está más agrupada que la vista en la Figura III.2.5.



**Figura III.2.6.** Reacción del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) utilizando anhídrido metil náutico (MNA) como agente reticulante. Puntos negros: grupos oxiránicos; Puntos azules: molécula de MNA.

### III.3. Técnicas de caracterización

En el siguiente apartado se describen las técnicas de caracterización empleadas en los tres bloques en los que se divide el experimental: bloque destinado al estudio de la plastificación, bloque destinado al estudio del efecto compatibilizante del aceite de cáñamo y el último bloque destinado al desarrollo de resinas termoestables empleando el aceite de cáñamo como materia prima.

Las técnicas tratadas en la presente tesis doctoral se dividen en: (I) técnicas de caracterización mecánica, (II) técnicas de caracterización térmica, (III) técnicas de caracterización termo-mecánica, (IV) técnicas morfológicas, (V) técnicas físicas, (VI) técnicas químicas y (VII) estudio de la degradación en condiciones de compost.

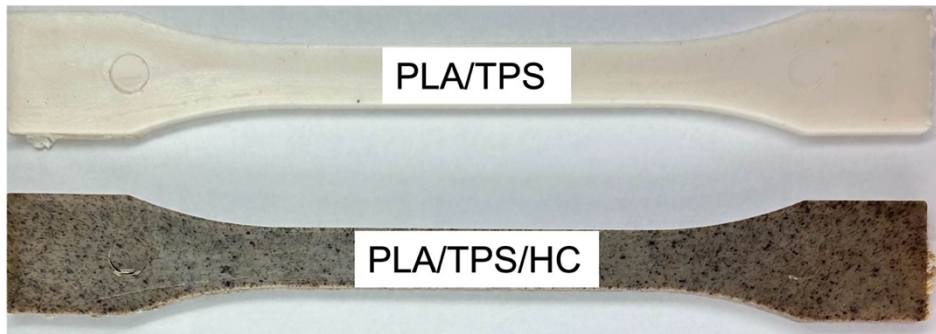
#### III.3.1. Caracterización mecánica

Dentro de este primer apartado de técnicas de caracterización mecánica, se describe el ensayo de tracción, ensayo de impacto Charpy, ensayo de dureza y el ensayo de flexión empleado en la caracterización de resina termoestable.

##### *Ensayo de tracción*

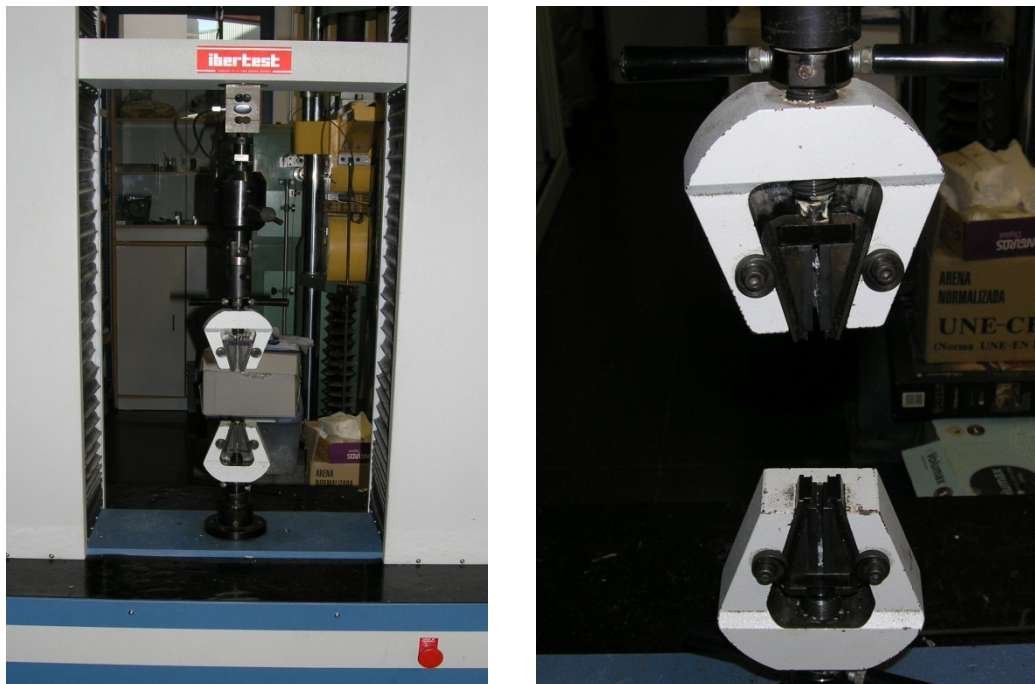
Con el fin de determinar las propiedades a tracción de los compuestos empleados, se han realizado ensayos a un mínimo de 10 probetas por muestra. Las muestras han sido preparadas siguiendo la normativa ISO 527. Las muestras de tracción poseen forma de altero, con una longitud de 150 mm. La parte estrecha medía 6 mm de espesor y 10 mm de ancho. La celda de carga utilizada era de 5 kN y la velocidad del cabezal se fijó en  $10 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ . Además, en este caso, se empleó un extensómetro axial SAE Ibertest para medir con mayor precisión el módulo de tracción de las diferentes formulaciones.

En la siguiente Figura III.3.1 se puede observar una imagen de las probetas desarrolladas para realizar el ensayo de tracción bajo normativa.



**Figura III.3.1.** Imagen de probetas de tracción desarrollada bajo condiciones de la norma ISO 527.

La imagen del equipo empleado para la realización de los ensayos de tracción se puede observar en la siguiente Figura III.3.2.



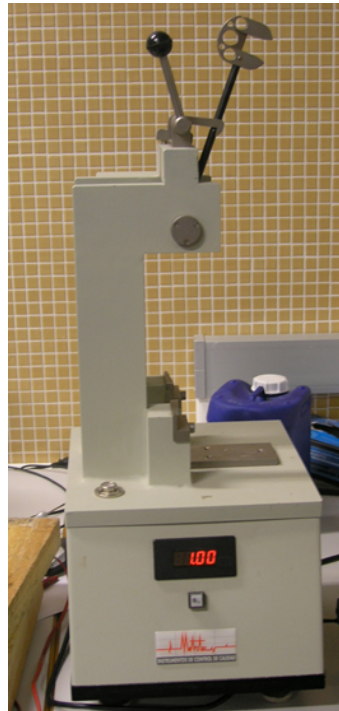
**Figura III.3.2.** Fotografías de la máquina de tracción Elib 50 (Ibertest) y detalle de las mordazas empleadas

### ***Ensayo de impacto Charpy***

Se llevó a cabo la medición de la absorción de energía de impacto de las muestras sin entalla siguiendo las pautas de la norma ISO 179, utilizando para ello un equipo Metrotec S.A. (San Sebastián, España) con un péndulo Charpy de 6 J. Se analizaron un mínimo de cinco muestras con dimensiones de 80×10×4 mm<sup>3</sup>. En la Figura III.3.3 se



puede observar el equipo en el cual se han realizado los ensayos de impacto Charpy. Las unidades del ensayo se expresan en  $\text{KJ/m}^2$ , o  $\text{J/cm}^2$ .



**Figura III.3.3.** Fotografía del equipo de impacto Charpy de Metrotec S.A.

### ***Ensayo de dureza***

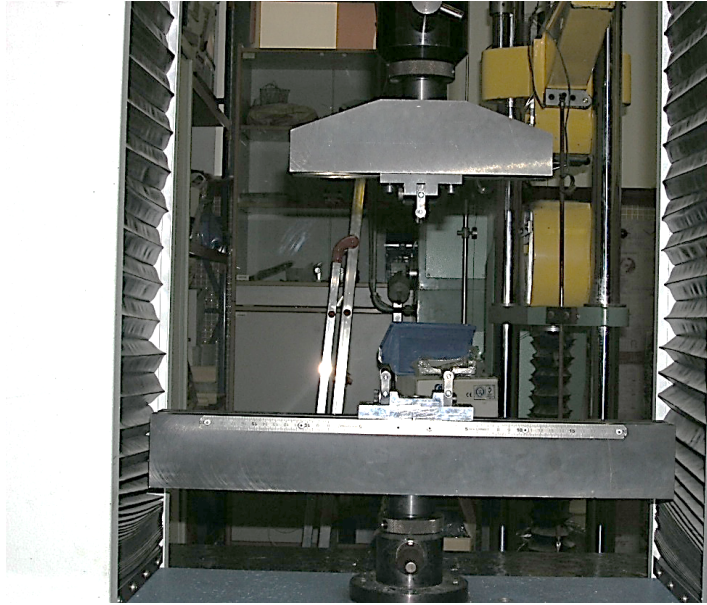
Por su parte, la dureza de los materiales desarrollados ha sido medida a través de la escala Shore D. Este ensayo se ha efectuado en un durómetro 676-D (J. Bot. S.A., Barcelona, España). Se ha realizado un mínimo de 5 mediciones por muestra obteniendo como resultado final el promedio de éstas. El ensayo se desarrolla siguiendo la normativa ISO 868.



**Figura III.3.4.** Durómetro Shore D suministrado por J. Bot S.A.

### ***Ensayo de flexión***

En la presente tesis se han realizado ensayos de flexión en la determinación mecánica de las probetas termoestables desarrolladas en el tercer bloque. Las mediciones de flexión se llevaron a cabo utilizando una máquina de ensayo universal electromecánica Elib 30 (Ibertest S.A.E, Madrid, España) según la norma ISO 178. El grosor de probetas individuales se midió antes del ensayo y varió entre 3,8 y 4,2 mm. El ancho de la muestra fue de 10 mm y la longitud de 80 mm. La velocidad de ensayo fue de 5 mm/min. Todas las muestras se acondicionaron durante al menos 48 horas a la temperatura y humedad estándar (23 °C y 40% de humedad relativa). Cada prueba se repitió al menos cinco veces y se utilizaron los valores promedio en el análisis de datos. Se evaluaron el módulo de flexión (MPa) y la resistencia máxima (MPa).



**Figura III.3.5.** Equipo de tracción universal ELIB 50 con el acople de flexión.

### **III.3.2. Caracterización térmica**

El conjunto de técnicas de caracterización térmica engloba los ensayos desarrollados de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Análisis Termogravimétrico (TGA).

#### ***Calorimetría diferencial de barrido (DSC)***

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) destaca como una técnica fundamental en la caracterización de materiales poliméricos. Más allá de su utilidad en la identificación de plásticos, esta técnica ofrece la posibilidad de explorar diversas propiedades de un material sometido a un programa térmico. En el contexto de este estudio, se empleó la DSC con el propósito de llevar a cabo una caracterización de las propiedades térmicas de los compuestos desarrollados.

El funcionamiento de todos los equipos DSC se basa en la energía que el sistema aporta o resta para mantener la muestra y la referencia a la misma temperatura. Cada célula incorpora un termopar altamente sensible para medir la temperatura y una resistencia al calentamiento que mantiene la célula a la temperatura programada. El flujo de calor refleja la potencia suministrada, y su representación en función del tiempo revela la cantidad de energía absorbida o liberada. Esta energía suministrada se traduce en una variación en la energía de la muestra.

Esta técnica proporciona información sobre las transiciones térmicas características de un material polimérico, destacando los siguientes parámetros identificables:

- Transiciones vítreas: se manifiestan mediante un cambio en la línea base debido a la alteración en la capacidad calorífica del material. Por lo general, la capacidad calorífica aumenta por encima de la temperatura de transición vítrea.
- Cristalización: presente solo en algunos polímeros, se identifica mediante un pico exotérmico, ya que los procesos de cristalización liberan energía. Este fenómeno es observable especialmente en plásticos semicristalinos, como el polietileno.
- Fusión: se observa como un pico endotérmico, ya que se requiere un aporte de energía para romper la estructura compacta de las zonas cristalinas. Característico de termoplásticos parcialmente cristalinos.
- Degradación: debido a la naturaleza basada en carbono de los materiales poliméricos, su combustión se inicia a una cierta temperatura.

En este caso, los ensayos DSC se llevaron a cabo utilizando un calorímetro Diferencial de Barrido Mettler-Toledo 821 (Mettler-Toledo Inc., Schwerzenbach, Suiza), integrado en el conjunto de técnicas de análisis térmico de la serie STAR e2000. Para el análisis, se utilizó una cantidad de muestra, oscilando entre 5 y 10 mg. Se emplearon crisoles estándar de aluminio, con un volumen neto de 40 ml, tapa de aluminio y capacidad de sellado para evitar pérdidas de muestra. El gas de purga utilizado fue nitrógeno, con un caudal de 66 ml/min. La célula DSC se calibró periódicamente utilizando patrones de Indio y Zinc, con puntos de fusión y entalpías perfectamente conocidos. La muestra se sometió a un ciclo térmico dinámico entre 30°C y 350°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min. La cristalinidad de los compuestos se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{w \cdot \Delta H_m^0} \times 100 \quad \text{Ecuación III.3.1}$$

donde  $w$  hace referencia a la fracción de peso correspondiente al PLA.  $\Delta H_m$  es la entalpía de fusión ( $J \cdot g^{-1}$ ),  $\Delta H_c$  representa la cristalización en frío ( $J \cdot g^{-1}$ ) y  $\Delta H_m^0$

representa la entalpía de fusión para una estructura de PLA teóricamente totalmente cristalina, de  $93 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , según lo informado en la literatura [126].

En la siguiente Tabla III.3.1. se detallan las principales características técnicas del equipo utilizado:

**Tabla III.3.1.** Características técnicas del equipo DSC empleado.

Características	Valores
Rango de temperatura	T <sup>a</sup> amb hasta 700 °C
Precisión en temperatura	± 0,2 °C
Reproducibilidad temperatura	± 0,1 °C
Velocidad de calentamiento	0 (cond. Isotérmicas) hasta 100 °C/min
Velocidad de enfriamiento (aire)	Máx T <sup>a</sup> hasta 100 °C en 8-9 min
Velocidad de enfriamiento (N <sub>2</sub> liq.)	100 °C hasta -100 °C en 15 min
Precisión medidas de entalpía	± 2%
Tipo de sensor	Cerámico
Constante de tiempo de señal	2,3 s
Rango de medidas 100°C	± 350 mW
Rango de medidas 300°C	± 250 mW
Rango de medidas 700°C	± 200 mW



**Figura III.3.6.** Equipo DSC Mettler-Toledo 82.

Por otro lado, con el mismo equipo y condiciones descritas anteriormente, pero utilizando las muestras entrecruzadas, se obtuvo el porcentaje de curado de las diferentes resinas (Bloque III). Dado que el proceso de curado de las muestras se llevó a cabo a 90 °C durante 3 h y 1 h a 120 °C, es posible que las muestras no estén curadas al 100%. Las curvas de DSC permiten el análisis para determinar si aparece un pequeño pico exotérmico, lo que hace posible medir el % de curado comparando las entalpías obtenidas en el primer ciclo de curado de 30 a 350 °C en las muestras líquidas, que están curadas al 100%, y el segundo pico exotérmico más pequeño.

### ***Análisis termogravimétrico (TGA)***

La termogravimetría se presenta como la técnica de análisis térmico más elemental en concepto. En este método, se evalúa el cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura o el tiempo, siguiendo un programa de temperaturas controlado. En este estudio particular, se ha llevado a cabo una termogravimetría dinámica, donde la muestra se somete a calentamiento en una atmósfera generalmente inerte, y la temperatura varía de acuerdo con un perfil predeterminado, típicamente con una velocidad lineal. Esta última variante es la más común en los análisis térmicos y resulta especialmente idónea para investigar la progresión de los procesos de degradación en materiales poliméricos. Esto se logra identificando los distintos cambios experimentados por la muestra y estimando los principales parámetros cinéticos.

Los registros de TGA se llevaron a cabo utilizando una célula de medición PT1000 de Linseis Inc. (Selb, Alemania). El horno utilizado en este equipo es de tipo vertical y los crisoles empleados son de grafito. El programa térmico aplicado abarcó un rango de 30 a 600 °C a una velocidad de 20 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno con un flujo de 66 ml/min. La temperatura de máxima velocidad de degradación ( $T_{max}$ ) se obtuvo a partir del pico correspondiente en la primera derivada de la curva (DTG).

Las especificaciones técnicas clave del equipo se detallan en la siguiente Tabla III.3.2:

**Tabla III.3.2.** Características técnicas del equipo TGA empleado.

Características	Valores
Rango de temperaturas	T <sup>a</sup> amb hasta 1100 °C
Precisión de temperatura	± 0,25 °C
Reproducibilidad de temperatura	± 0,15 °C
Velocidad de calentamiento	T <sup>a</sup> amb hasta 1100 °C en 5 min
Velocidad de enfriamiento	1000°C hasta 100 °C en 20 min
Rango de medidas balanza	1 g o 5 g
Resolución balanza	1,0 mg
Resolución SDTA	0,005 °C
Ruido SDTA	0,01 °C
Constante de tiempo de señal SDTA	15 s

**Figura III.3.7.** Equipo TGA PPT1000 Linseis Inc.

### III.3.3. Caracterización termo-mecánica

#### *Reometría oscilatoria*

La reometría es la técnica que proporciona valores de viscosidad y módulos elástico y viscosos entre otras magnitudes. En el actual estudio se ha empleado el reómetro AR-G2 de TA Instruments (New Castle, EE. UU.). Su tecnología de control de

torque mediante cojinetes magnéticos en sustitución del clásico *aig bearing* proporciona capacidades de microesfuerzo, ideal para muestras líquidas con muy baja viscosidad.

El reómetro cuenta con diferentes accesorios que le permiten caracterizar un rango muy amplio de materiales y viscosidades entre los que en la actual tesis se han empleado los siguientes:

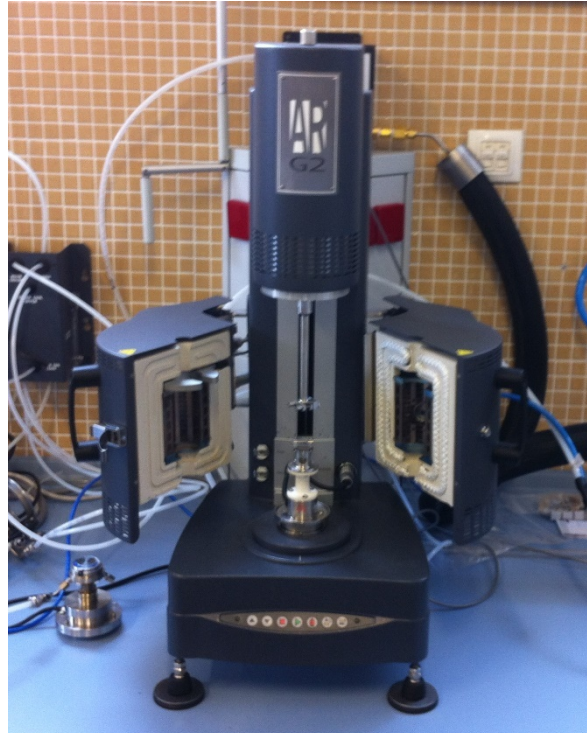
- Geometría sólida para determinar las principales propiedades a torsión de las probetas ya entrecruzadas. Entre estos parámetros destacan el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de pérdidas ( $G''$ ) y el ángulo de desfase ( $\delta$ ).
- Geometría ETC con platos desechables. En el caso de materiales que presenten procesos químicos que involucren cambios drásticos de viscosidad o que el material quede materialmente pegado al plato.

En la Tabla III.3.3 se muestran las principales características del reómetro oscilatorio empleado en el estudio de los diferentes materiales.

**Tabla III.3.3.** Características técnicas del equipo DTMA empleado.

Características	Valores
Fuerza de torsión	0.0003 mNm.
Resolución de giro	25 nrad.
Cojinetes magnéticos	Bloqueo axial y de presión de aire a través de carbón poroso en bloqueo radial
Medición y control de fuerza Normal	0.0005 / 50 N
Plato Peltier con control de temperatura	-20 / 200 °C
Software	Todos los modelos matemáticos y reológicos existentes
El rango de temperaturas del horno	-150 / 600 °C





**Figura III.3.8.** Equipo AR G2 de TA Instruments.

En el actual estudio, en los bloques I y II, se ha utilizado el equipo en modo de torsión sometiendo muestras rectangulares de  $40 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$  a una rampa de temperatura de  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $110 \text{ }^\circ\text{C}$  a una frecuencia de  $1 \text{ Hz}$ , una velocidad de calentamiento de  $2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{m}^{-1}$  y una velocidad de deformación del  $0.1\%$ .

Por otro lado, en el bloque III de desarrollo de termoestables las muestras estaban en estado líquido y se sometieron a una temperatura isoterma de  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas a una frecuencia de  $1 \text{ Hz}$ . El tiempo de gelificación se obtuvo como el punto de cruce entre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ).

### **III.3.4. Caracterización morfológica**

#### ***Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM)***

Esta técnica de microscopía electrónica se fundamenta en la información proporcionada por los electrones que rebotan en la superficie de un material al incidir un haz electrónico a alta velocidad sobre la muestra. La microscopía electrónica de barrido destaca como una de las técnicas más versátiles para observar y analizar las características microestructurales de muestras sólidas, principalmente debido a su alta resolución, aproximadamente  $3 \text{ nm}$ , y a su amplia profundidad de campo, permitiendo la visualización tridimensional.

En la siguiente Tabla III.3.4 se muestra la ficha técnica donde se pueden ver las características del equipo utilizado en el presente estudio.

**Tabla III.3.4.** Características técnicas de la técnica del FESEM.

Características	Valores
Sistema	Monitor de 17" táctil, Mando rotatorio, Bomba de vacío de diafragma, Fuerza suplementaria, 128 MB USB, 2,0 flash drive
Modo de imagen	Rango de aumentos electrónicos: 52524x (Zoom digital: 12x)
Iluminación	Luz Óptica: LED'S
Electrones de larga vida termominónicos	5 kV Aceleración
Detección de imagen digital	Cámara CCD color con luz Óptica
Detector electrónico	Retrodispersión de alta sensibilidad
Formato de imagen	JPEG, TIFF, BMP
Opciones de resolución de imágenes	456×456, 684×684, 1024×1024, and 2048×2048 pixels
Tiempo de carga de muestra	Luz Óptica: < 5 s
Óptica electrónica	< 30 s
Dimensiones y Peso	Módulo de Imagen: 286 mm / 11×566 mm / 22×495 mm / 50 kg
Bomba de vacío de diafragma	145 mm / 5,5×220 / 8,5×213 mm / 4,5 kg
Monitor	355mm / 14×340 mm / 13×203 mm / 3,2 kg
Fuerza suplementaria	156 mm / 6×300 mm / 12×74 mm/ 3 kg
Temperatura trabajo	15 °C-30 °C
Humedad	< 80%
Fuerza	Fase Simple AC 110-240 volt, 50/60 Hz, 300 W (máx.)

En este caso, las superficies fracturadas de las muestras sometidas a pruebas de impacto fueron observadas con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), modelo ZEISS ULTRA de Oxford Instruments (Abingdon, Reino Unido). Antes de la observación, las muestras fueron recubiertas con una fina capa de oro y platino mediante un rociador catódico EM MED020 de Leica Microsystems

(Wetzlar, Alemania). Luego, las muestras fueron observadas trabajando a un voltaje de aceleración de 2 kV.



**Figura III.3.9.** Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) ZEISS ULTRA.

### III.3.5. Caracterización física

Dentro del apartado de técnicas de caracterización física cabe destacar la descripción de las técnicas de colorimetría y del índice de fluidez.

#### **Colorimetría**

La apariencia visual de las muestras termoplásticas, en el bloque II, desarrolladas con PLA y TPS y diferentes contenidos de harina de cáñamo, se ha caracterizado mediante la escala colorimétrica CIELab, evaluando sus coordenadas. Dicha escala indica una serie de parámetros como son:

- La Luminancia ( $L^*$ ): se encuentra definida como la relación entre la intensidad luminosa y la superficie proyectada sobre el plano perpendicular a la dirección de radiación. En el caso de muestras opacas o “mate” se puede considerar la luminancia como el brillo o la brillantez. Por ejemplo, considerando el caso de la emisión o reflexión de luz por parte de superficies planas y difusas, la

luminancia indicaría la cantidad de flujo luminoso que el ojo percibiría para un punto de vista particular. También puede considerarse como un acercamiento al color blanco.

- El parámetro  $a^*$ : es un indicador del acercamiento de la muestra al color magenta. A mayor valor de  $a^*$  mayor es el color rojizo de la muestra. En el diagrama de la siguiente imagen se puede observar gráficamente el significado de  $a^*$ .
- El parámetro  $b^*$ : es el indicador del acercamiento de la muestra al color amarillo. A mayores valores de  $b^*$  mayor es el amarilleamiento alcanzado por la muestra.
- El amarilleamiento: también puede ser medido por diversos factores. En concreto se ha escogido el factor de amarilleamiento YI 313. Es una indicación del grado en que la superficie de la muestra es diferente del blanco ideal en el sentido del amarillo. Cuando la diferencia desde el blanco ideal se incrementa, el índice de amarilleamiento (YI) (en valor absoluto) se incrementa. Dicho factor es utilizado para determinar el amarilleamiento de productos alimenticios, degradación de polímeros, pinturas, protección UV, etc.

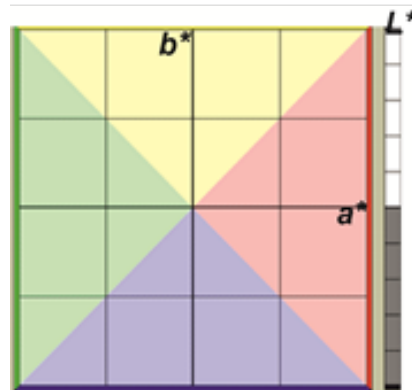


Figura III.3.10. Representación de los parámetros  $a^*$ ,  $b^*$  y  $L^*$ .

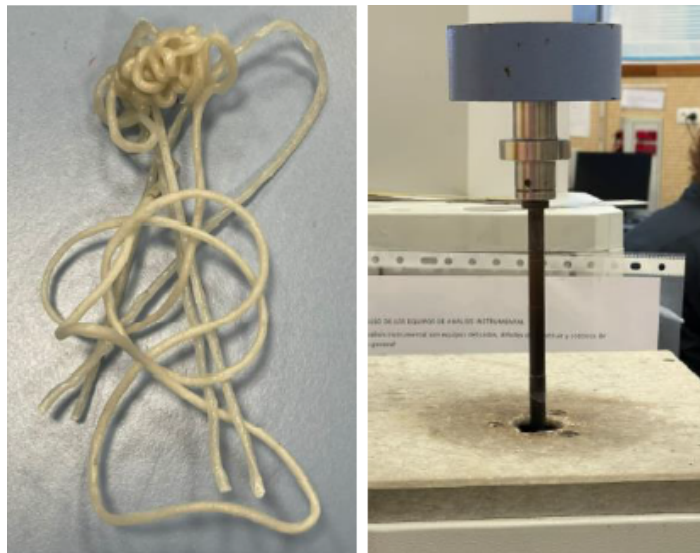
### ***Índice de fluidez***

Se utilizó un plastómetro de extrusión con mecanismo de corte fabricado por Metrotec (Lezo, España), para determinar el índice de fluidez (MFI) de las muestras termoplásticas empleadas en los bloques de compatibilización y plastificación. En este caso, la masa de carga se fijó en 2,16 kg y la temperatura se mantuvo a 190 °C. Cada muestra, con un peso aproximado de 20 g, se introdujo en el cilindro del plastómetro y,

tras un periodo de calentamiento de 2 minutos, se aplicó la carga, iniciándose el flujo del material. Se fijaron intervalos de 30 segundos, durante los cuales se recogieron muestras de cada material y se midieron sus masas. Se realizaron un total de cinco pruebas para cada mezcla.



**Figura III.3.11.** Imagen del equipo de medición del índice de fluidez (izquierda) y detalle de la boquilla de salida del material extruido (derecha).



**Figura III.3.12.** Imagen del material extruido obtenido tras los ensayos (izquierda) y detalle de la masa de 2,16 kg empleada en el ensayo (derecha).

### III.3.6. Caracterización química

Dentro de la familia de técnicas de caracterización química se detallarán la técnica de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), determinación del índice de yodo, de oxígeno oxiránico y determinación del índice de acidez.

#### ***Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)***

La espectroscopía infrarroja brinda la capacidad de obtener información detallada sobre la estructura de materiales poliméricos. Se trata de una técnica de aplicación sencilla y directa. Cada material exhibe un espectro infrarrojo (IR) único, ya que absorbe en bandas específicas, convirtiendo el espectro infrarrojo en una especie de huella digital del material. Sin embargo, es importante señalar que la identificación y asignación de picos relevantes no siempre es una tarea fácil, por lo que en muchos estudios de investigación se recurre a la utilización de técnicas adicionales para validar los resultados. En este estudio, el interés en la espectroscopía infrarroja radica en su capacidad para vincular el espectro IR de un material con su estructura. Más allá de facilitar la identificación y comprensión de la estructura, esta técnica permite detectar procesos asociados con cambios estructurales, como degradación, presencia de nuevas especies o aditivos, entre otros. La energía infrarroja se puede expresar en términos de absorbancia o transmitancia. La absorbancia se define como el logaritmo decimal de la relación entre la intensidad de la luz incidente y la transmitida. Por otro lado, la transmitancia se determina mediante la relación entre la intensidad de la luz transmitida por la muestra y la intensidad inicial o incidente, generalmente expresada en porcentaje (%T).

Aunque es común trabajar con películas en materiales poliméricos, este método requiere que la película sea lo más transparente posible para obtener una señal adecuada y poder identificar las bandas y picos característicos. Dado que en este estudio se utilizan materiales opacos con un grosor superior a los 4 mm, se optará por la técnica de reflectancia total atenuada (ATR).

Es esencial realizar un ensayo en blanco o *background*, ya que factores presentes en el aire, como CO<sub>2</sub> o humedad, podrían ocultar ciertos picos. El equipo utilizado es un espectrómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) modelo Vector 22 de Bruker (Bruker Española, S. A, Madrid, España). La región de trabajo en infrarrojo abarca de 500 a 4000 cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup>, y debido a la rapidez de los barridos, se recomienda realizar al menos 20 barridos para minimizar los efectos de ruido no deseado.

Las principales características de este equipo se detallan en la siguiente Tabla III.3.5:

**Tabla III.3.5.** Principales parámetros del equipo FTIR Modelo Vector 22 de Bruker.

Características	Valores
Temperatura de la fuente	1400 K
Resolución del espectro	Entre 128 $\text{cm}^{-1}$ y 1 $\text{cm}^{-1}$
Rango del espectro Medio IR.	6000 – 375 $\text{cm}^{-1}$
Amplif. Ganancia señal	Entre 1x y 20x
Detector	DTGS
Deflector del haz	Ge sobre substrato de KBr
Altura del haz	6,35 cm sobre la base
Espejos	diamante + aluminio



**Figura III.3.13.** Imagen del FTIR modelo Vector 22 de Bruker.

### **Índice de yodo**

El índice de yodo (IV) se utiliza para poder medir el número total de dobles enlaces que están presentes en aceites y grasas. Dicho parámetro se puede expresar como el

número de gramos de yodo que reaccionarán con los dobles enlaces en 100 gramos de aceites o grasas. Este parámetro es de suma importancia ya que puede ser empleado como uno de los parámetros claves para realizar el seguimiento de la reacción de epoxidación o maleinización y determinar su eficiencia en función de los parámetros experimentales como pueden ser ratio, temperatura, velocidad de agitación, etc. Los reactivos que se han utilizado en esta valoración han sido los siguientes:

- Yoduro potásico (Nº CAS 7681-11-0).
- Almidón (Nº CAS 9005-25-8).
- Tiosulfato sódico (Nº CAS 7772-98-7).
- Ciclohexano (Nº CAS 110-82-7).
- Ácido acético glacial (Nº CAS 64-19-7).
- Reactivo de Wijs (Nº CAS 64-19-7).

La determinación de índice de yodo se lleva a cabo disolviendo la muestra que se quiere analizar, tras pesar una cierta cantidad según el índice de yodo que se espera, ya que esto lo rige la norma UNE-EN ISO 3961. Los pasos a seguir según la norma utilizada son los siguientes: siguiendo dicha norma, también contempla la cantidad de disolvente que hay que utilizar según el índice de yodo que se espera, por ejemplo, si el índice de yodo esperado es igual o mayor que 10, se utilizará una disolución de 10 mL de ciclohexano y 10 mL de ácido acético glacial. Una vez añadida dicha disolución con la muestra a analizar, se añadiría el reactivo de Wijs y se dejaría en oscuridad para poder completar la reacción de adición durante 1h si el índice de yodo esperado es inferior a 150 y si éste es superior se debería de dejar 2h. Tras sacar de la oscuridad la disolución, se añadirían 20 mL de yoduro potásico y 150 mL de agua. Para poder valorar dicha disolución y obtener el índice de yodo, se utiliza tiosulfato sódico en una bureta de unos 50 mL. La valoración termina cuando la disolución con la muestra a analizar cambia de un color muy oscuro a un amarillo claro como se observa en la Figura III.3.14. Para finalizar, se añaden unas gotas de una disolución de almidón hasta que la solución que esta de un color amarillento se oscurezca de nuevo. Y se finalizará la valoración cuando dicha disolución cambie a un color blanquecino, como se observa en la Figura III.3.14. Por lo tanto, el volumen utilizado de tiosulfato sódico es el que nos ayudará a poder calcular el índice de yodo.





**Figura III.3.14.** Disolución previa a la primera valoración (izquierda) y disolución con color amarillento posterior a la valoración (derecha).

Una vez realizada la parte experimental, para llegar al valor del índice de yodo de nuestras muestras, hay que introducir los valores obtenidos en la Ecuación III.3.2 obtenida de la norma UNE-EN ISO 3961, ya que dicho índice está expresado en gramos por cada 100 g de materia grasa:

$$w_I = \frac{12.69 \cdot c \cdot (V_1 - V_2)}{m} \quad \text{Ecuación III.3.2}$$

Donde  $c$  hace referencia a la concentración de la disolución de tiosulfato sódico, en moles por litro,  $V_1$  hace referencia al volumen utilizado de tiosulfato sódico para el análisis del blanco, expresada en mililitros.  $V_2$  hace referencia al volumen que se ha utilizado para la valoración de la muestra, expresada en mililitros y  $m$  hace referencia a la masa que se ha utilizado de la muestra a analizar, expresada en gramos.

### ***Índice de oxígeno oxiránico***

El contenido de oxígeno oxiránico ( $O_o$ ) se determinó según ASTM D1652. Para ello, la muestra de ACE tuvo que disolverse en clorobenceno, seguido de una gota de cristal de violeta y titulado utilizando una solución de ácido hidrobromico (HBr) en ácido acético glaciar. El contenido de  $O_o$  se obtuvo utilizando la Ecuación III.3.3:

$$O_o(\text{wt. \%}) = 1.6 \times N_i \times \frac{(V - B)}{W} \quad \text{Ecuación III.3.3}$$

donde  $N$  es la normalidad de HBr a ácido acético glaciado,  $V$  se refiere al volumen de la solución de HBr utilizado en la titulación de la muestra (expresado en mL),  $B$  se refiere al volumen de la solución de HBr utilizado para realizar la titulación en blanco (expresado en mL) y  $W$  se refiere a la cantidad (en gramos) de muestra utilizada. Se realizaron al menos cinco medidas para la muestra y se informaron los valores promedio.

### **Índice de acidez**

El índice de acidez se obtuvo según la norma ISO 660. Se utilizó una valoración de aceite de cáñamo (2 g) disuelto en 5 mL de etanol para determinar el contenido de índice de acidez utilizando una solución estándar de hidróxido de potasio como reactivo estándar de solución etanólica hasta un punto final de fenolftaleína (el color rosa de la fenolftaleína persistió durante al menos 30 s). Finalmente, se utilizó la Ecuación III.3.4 para obtener el índice de acidez.

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56.1 \times V \times C}{m} \quad \text{Ecuación III.3.4}$$

donde  $C$  corresponde a la concentración exacta de la solución de hidróxido de potasio (KOH) (expresada en  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V$  es el volumen de KOH utilizado para la titulación de la muestra (expresado en mL) y  $m$  se refiere a la masa de la muestra utilizada para realizar la titulación (expresada en gramos).

### **III.3.7. Desintegración en condiciones de compost**

El test de desintegración se llevó a cabo siguiendo la norma ISO 20200 en condiciones aeróbicas a 58 °C y con una humedad relativa del 55%. Muestras con dimensiones de 25×25×1 mm<sup>3</sup> se colocaron en una bolsa contenedora y se enterraron en suelo controlado. Previamente, las muestras se secaron a 40 °C durante 24 h para eliminar la humedad y se pesaron. El suelo en el que se enterraron las muestras estaba compuesto por sacarosa, alimento específico para conejos, urea, almidón de maíz,

aserrín, aceite de maíz y compost maduro en las proporciones indicadas en la ISO 20200. El proceso de desintegración se extendió durante 24 días y las muestras se desenterraron periódicamente a los 6, 10, 16, 18, 20, 22 y 24 días, se lavaron con agua destilada y se colocaron en un horno de aire a 40 °C durante 24 horas antes de pesarlas. Todos los tests se realizaron por triplicado para asegurar la fiabilidad. El porcentaje promedio de desintegración de las muestras extraídas se calculó utilizando la siguiente ecuación:

$$W_1 (\%) = \frac{w_0 - w}{w_0} \times 100 \quad \text{Ecuación III.1.3.5}$$

donde  $w_0$  se refiere al peso seco inicial de la muestra y  $w$  es el peso de la muestra extraída del suelo compostado en diferentes días después del secado. Además, se tomaron imágenes ópticas para registrar la progresión de la desintegración con el tiempo.



**Figura III.3.15.** Imagen del sustrato preparado según normativa (izquierda) y reactor con muestras preparadas para su enterramiento (derecha).



## **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**



## IV.1. Resultados y discusión del bloque I: Plastificación

Como se ha comentado, este bloque se enfoca en la evaluación del aceite de semilla de cáñamo maleinizado como un novedoso aditivo en los blends de PLA y TPS con propósitos plastificantes y compatibilizantes, ya que estos dos polímeros son parcialmente inmiscibles entre ellos. En este caso, se realiza un análisis exhaustivo para observar cómo este plastificante/compatibilizante afecta en las mezclas de PLA/TPS, variando los porcentajes de este para poder mejorar la compatibilidad y las prestaciones mecánicas y térmicas que ofrece. Se exploran estas propiedades en componentes inyectados y se examina la capacidad que presenta para degradarse naturalmente. El presente bloque plasma como mejorar los inconvenientes que presentan los blends de PLA/TPS, tanto en el campo de la plastificación con la adición de un aceite maleinizado como la compatibilidad con el mismo. A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras la caracterización de las formulaciones desarrolladas.

### IV.1.1. Síntesis del aceite de cáñamo maleinizado

En este apartado, se examina la síntesis del aceite de cáñamo maleinizado (ACM), centrándose en las variaciones del índice de acidez a lo largo de distintas fases de temperatura. La

Figura IV.1.1 proporciona una representación visual de la evolución de este parámetro, ofreciendo información crucial sobre el inicio y desarrollo del proceso de maleinización.

Durante la investigación, se observó que el aceite de cáñamo (AC) presenta inicialmente un número de ácido de 8 mg KOH g<sup>-1</sup>. Tras una hora de tratamiento a 180 °C, se evidenció un cambio significativo, alcanzando valores cercanos a 50 mg KOH g<sup>-1</sup>, lo que indica el comienzo del proceso de maleinización. En la segunda hora, a una temperatura de 200 °C, el índice de acidez experimentó un aumento a 80 mg KOH g<sup>-1</sup>, marcando la continuación del proceso de maleinización. Este análisis detallado de las transformaciones en el índice de acidez proporciona datos esenciales sobre la evolución de la maleinización del aceite de cáñamo. Como se indica en bibliografía, en el caso de los aceites vegetales, la reacción de maleinización requiere al menos temperaturas cercanas a los 200 °C. Sin embargo, es en la tercera temperatura seleccionada, 220 °C, donde los resultados muestran un aumento drástico, alcanzando valores cercanos a 105 mg KOH g<sup>-1</sup> [47]. Este aumento positivo en el valor de acidez se debe a la alta disponibilidad de anhídrido maleico, que puede unirse a una posición alílica, y también

a la reacción ene que tiene lugar, resultando en la conjugación de los dos dobles enlaces para dar el isómero trans-trans [127]. Este aducto experimenta una reacción de Diels-Alder con otra molécula de anhídrido maleico, como reportaron Teeter *et al.* [128]. Por otro lado, es relevante señalar que conforme se prolonga el tiempo de reacción a una temperatura constante de 220 °C, el valor de acidez tiende a estabilizarse, alcanzando un valor de 106 mg KOH g<sup>-1</sup>. Estos resultados son coherentes con los hallazgos documentados en la literatura. Por ejemplo, Ferri *et al.* [35] utilizaron un aceite de linaza maleinizado comercial, caracterizado por valores de acidez en el rango de 105 a 130 mg KOH g<sup>-1</sup>. En consecuencia, ACM desarrollado exhibe características similares a los escasos aceites maleinizados disponibles comercialmente, consolidando su posición dentro de la gama de productos con propiedades equiparables.

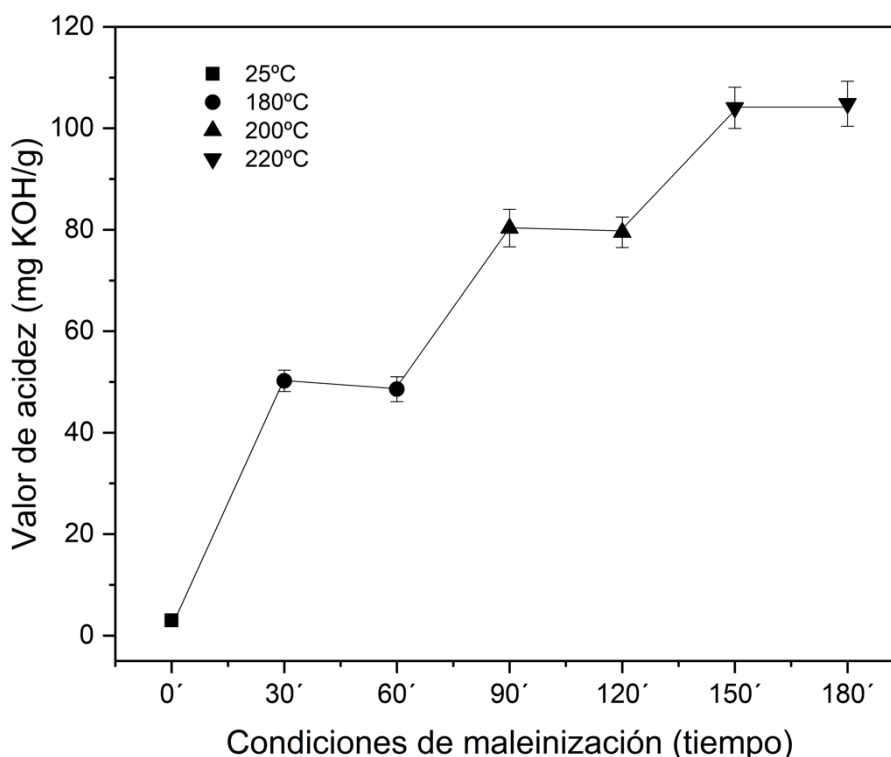


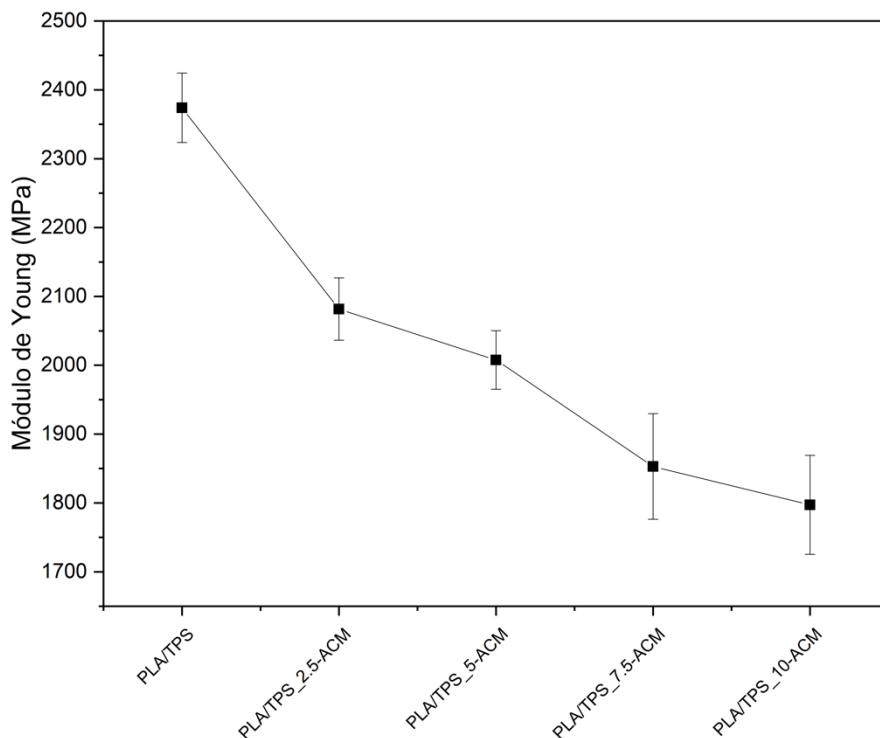
Figura IV.1.1. Efecto de la temperatura y el tiempo en la eficacia de la maleinización.

### IV.1.2. Propiedades mecánicas

En el presenta apartado se van a exponer las propiedades mecánicas que se han obtenido tras realiza diferentes ensayos, tanto de tracción, como de impacto como de dureza. En primer lugar, el PLA sin mezclar presenta características de rigidez, con un elevado módulo de Young y resistencia a la tracción (3600 MPa y 64 MPa, respectivamente), pero presenta una fragilidad notable, con una elongación en la rotura



inferior al 7% [129]. La adición de polímeros con elevada ductilidad y flexibilidad, como el TPS, se ha considerado para mejorar la ductilidad del PLA; sin embargo, la miscibilidad entre estos componentes constituye un factor crucial que requiere una exploración detallada. En cuanto a las propiedades mecánicas, es posible observar en la Figura IV.1.2 que al mezclar el PLA con un 20% en peso de TPS, se obtiene un módulo de Young de menos de 2400 MPa, y en la Figura IV.1.3, la resistencia a la tracción disminuye a 29 MPa. No obstante, esta disminución en las propiedades mecánicas no se traduce en un aumento de las propiedades dúctiles, como indica la Figura IV.1.4, en términos de la resistencia al impacto de Charpy. El alargamiento en la rotura se mantiene en valores cercanos al 7%, mientras que la energía de impacto disminuye a  $5 \text{ kJ}\cdot\text{m}^{-2}$ . Esta falta de mejoría en las propiedades dúctiles se atribuye a la escasa miscibilidad entre las matrices de polímeros, dado que se reconoce que el PLA y el TPS no son químicamente compatibles. Además, los gránulos de TPS podrían contribuir a la fragilidad del PLA, por lo tanto, se plantea la necesidad de incorporar un compatibilizante/plastificante como el ACM en diversas proporciones para abordar esta falta de miscibilidad y mejorar las propiedades mecánicas y dúctiles del material resultante.



**Figura IV.1.2.** Módulo de Young del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

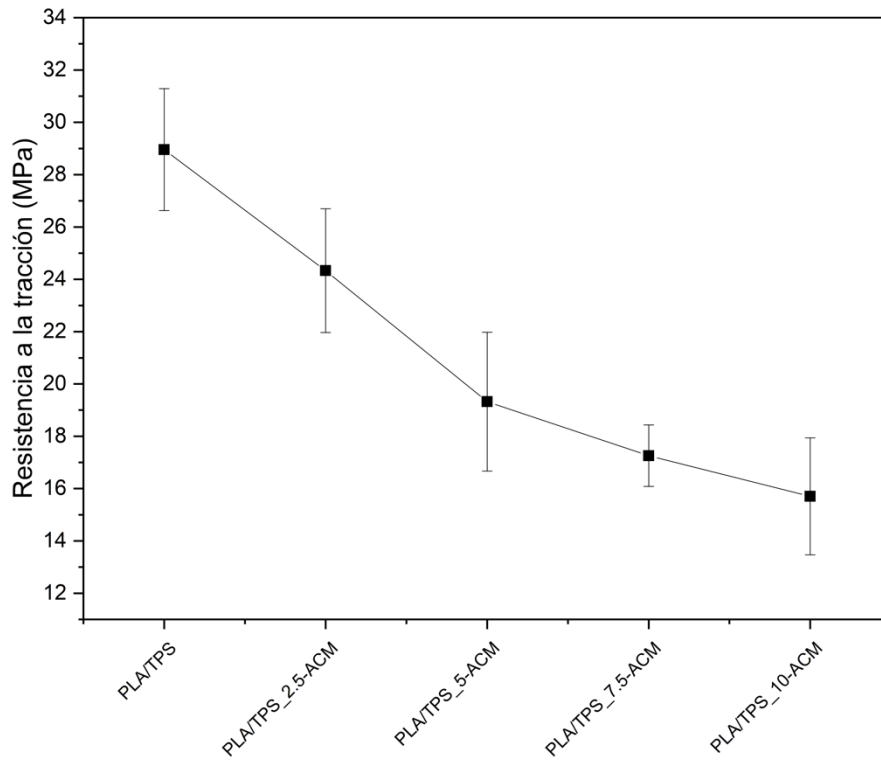


Figura IV.1.3. Resistencia a la tracción del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

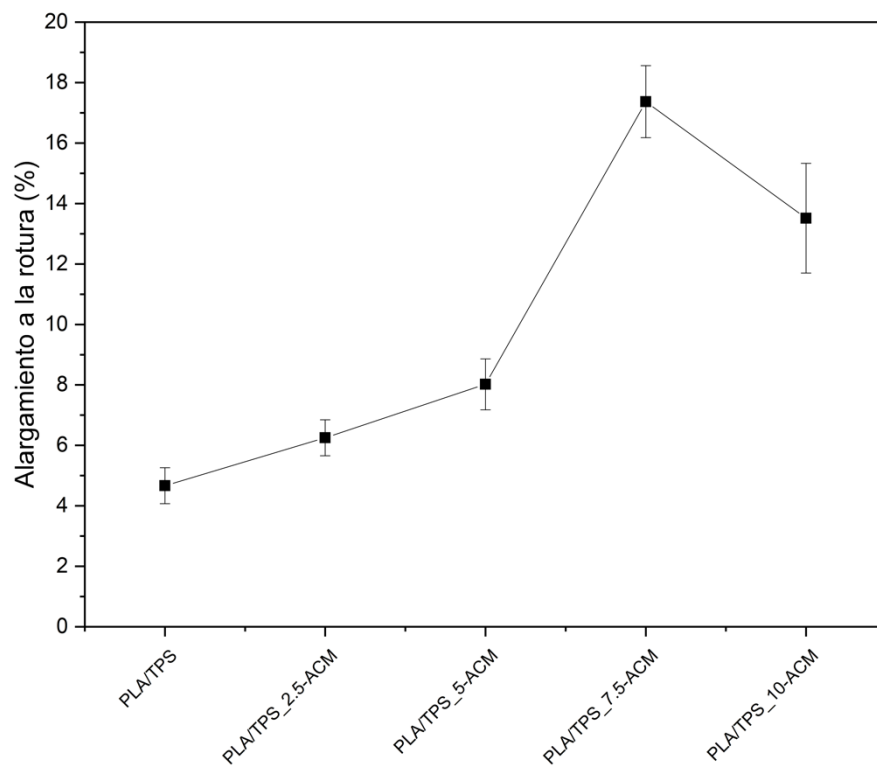


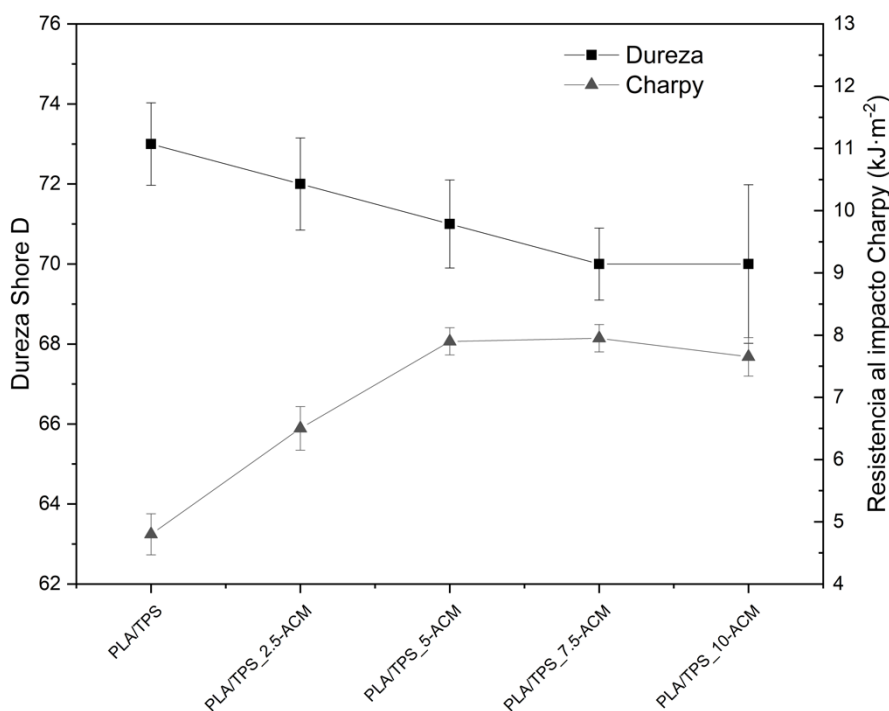
Figura IV.1.4. Alargamiento a la rotura del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

Con la adición de solo 2,5 phr de ACM se evidenció una transformación significativa en todas las propiedades de la mezcla de PLA/TPS. Tanto el módulo de Young como la resistencia a la tracción experimentaron descensos del 17.2% y 12.3%, respectivamente. La inclusión de una concentración más elevada de ACM (10 phr) generó reducciones más pronunciadas, con decrementos del 49% en el módulo de Young y del 24% en la resistencia a la tracción. Este fenómeno indica claramente que las propiedades de resistencia mecánica disminuyen al aumentar el contenido de ACM en la mezcla. En cuanto a la elongación en la rotura, la adición de ACM contribuyó a mejoras sustanciales en los valores obtenidos. Se observó un cambio drástico con la adición de 7,5 phr, mostrando un incremento del 155% en comparación con la mezcla original de PLA/TPS. Es importante señalar que la inclusión de 10 phr de ACM no proporcionó valores de elongación en la rotura superiores, sugiriendo la existencia de un contenido óptimo de ACM en torno a 7,5 phr que ofrece resultados comparables. En la Tabla IV.1.1 se encuentran recopilados los parámetros más significativos del ensayo de tracción para las diferentes muestras.

**Tabla IV.1.1.** Principales parámetros del ensayo de tracción para las muestras de PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

Código	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
PLA/TPS	2374 ± 50	28,9 ± 2,3	4,6 ± 0,6
PLA/TPS_2.5-ACM	2081 ± 45	24,3 ± 2,3	6,2 ± 0,6
PLA/TPS_5.0-ACM	2007 ± 42	19,3 ± 2,6	8,1 ± 0,8
PLA/TPS_7.5-ACM	1852 ± 76	17,2 ± 1,2	17,4 ± 1,2
PLA/TPS_10-ACM	1797 ± 71	15,7 ± 2,2	13,5 ± 1,8

Del mismo modo, la resistencia al impacto de Charpy, representada en la Figura IV.1.5, se obtuvieron valores más bajos para la muestra con 10 phr en comparación con la muestra con 7,5 phr. La muestra con 7,5 phr de ACM alcanzó el valor máximo de resistencia al impacto de Charpy, exhibiendo un incremento del 65% en relación con la muestra sin ACM. Este análisis sugiere la existencia de un punto óptimo en la concentración de ACM para obtener propiedades mecánicas y de impacto destacadas en la mezcla de PLA/TPS. Además, se pueden ver plasmados los valores de la resistencia a la dureza Shore D y al impacto Charpy en la Tabla IV.1.2.



**Figura IV.1.5.** Resistencia a la dureza Shore D y al impacto Charpy del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

**Tabla IV.1.2.** Valores de la resistencia a la dureza Shore D y al impacto Charpy del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM.

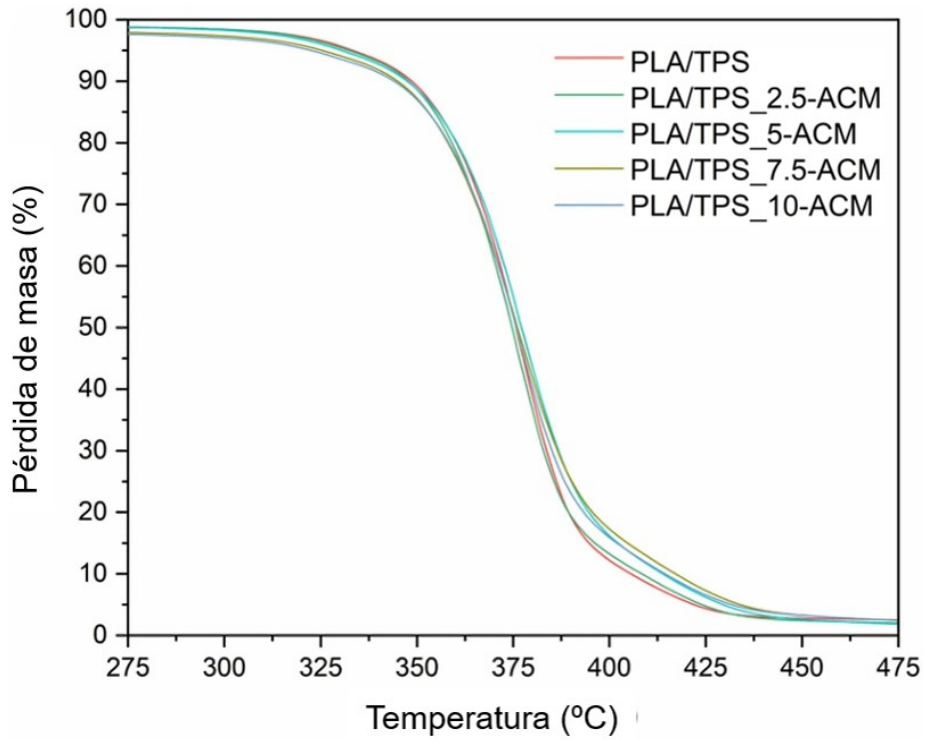
Código	Dureza Shore D	Resistencia al impacto (kJ·m <sup>-2</sup> )
PLA/TPS	73 ± 1,1	4.8 ± 0,3
PLA/TPS_2.5-ACM	72 ± 1,1	6.5 ± 0,3
PLA/TPS_5.0-ACM	71 ± 1,1	7.9 ± 0,2
PLA/TPS_7.5-ACM	70 ± 0,9	7.9 ± 0,2
PLA/TPS_10-ACM	70 ± 1,9	7.6 ± 0,3

La adición del ACM en la mezcla de PLA/TPS presenta un efecto dual, manifestando tanto propiedades de plastificación como de compatibilización. Este proceso transforma la mezcla de un estado rígido a uno dúctil. Estudios anteriores, que emplearon aceites vegetales modificados por epoxidación, han logrado resultados similares [34, 129]. Los aceites modificados podrían situarse en las superficies de las partículas de TPS y formar una capa flexible mediante la reacción entre el compuesto funcional aceite/TPS y la matriz de PLA. En nuestro contexto, la reactividad funcional se alcanza a través del anhídrido maleico presente en el ACM. Este componente puede

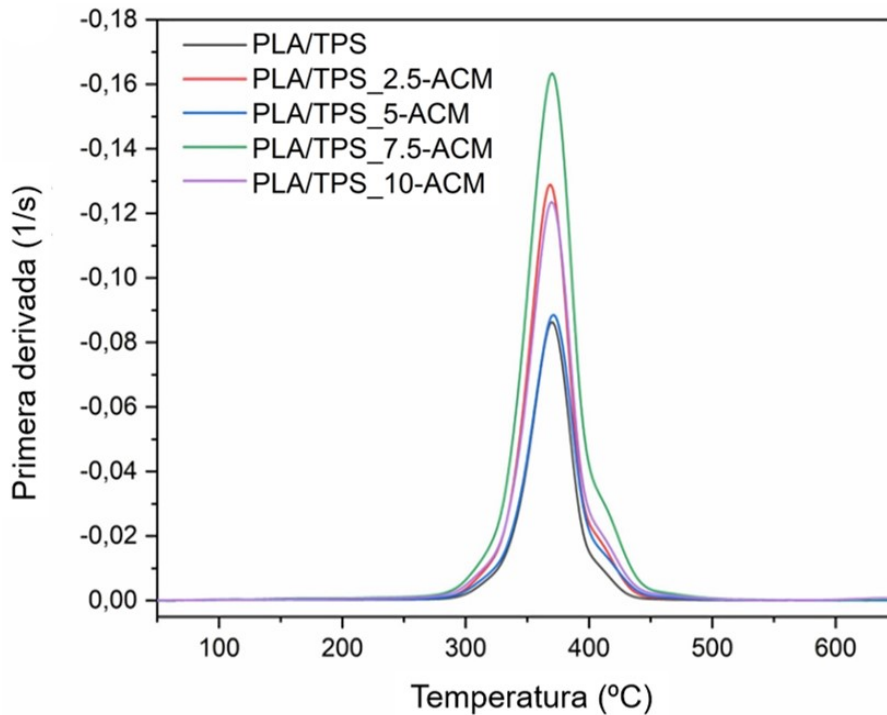
reaccionar con ciertos grupos hidroxilo en las cadenas finales de PLA, generando un efecto de extensión de cadena. Este mecanismo es fundamental para la transición de la mezcla hacia un estado dúctil. Ferri *et al.* [35] realizaron un estudio similar con la adición de MLO, obteniendo valores de elongación en la rotura muy cercanos (140-160%) con la incorporación de 8 phr de MLO. Estos hallazgos respaldan la eficacia de la adición de ACM para mejorar las propiedades mecánicas de la mezcla de PLA/TPS y subrayan la relevancia de compuestos compatibilizantes en el diseño de materiales poliméricos avanzados.

### IV.1.3. Propiedades térmicas

En el análisis detallado de la descomposición térmica de la mezcla de PLA/TPS, tanto sin plastificar como plastificada con diversas cantidades de ACM, se empleó la técnica de termogravimetría (TGA). La comprensión de las propiedades térmicas es esencial para evaluar el comportamiento de estos materiales en diferentes condiciones. En esta sección, exploraremos las curvas de pérdida de peso y las derivadas de temperatura (DTG) de las muestras, así como los valores clave de degradación, como la temperatura de inicio de la degradación ( $T_0$ ) y la temperatura máxima de degradación ( $T_{max}$ ). Este análisis revelará la influencia de la adición de ACM en la respuesta térmica de la mezcla de PLA/TPS, destacando cambios significativos en relación con la presencia y cantidad de plastificante. La Figura IV.1.6 presenta las curvas de pérdida de peso frente a la temperatura ( $T_g$ ), mientras que la Figura IV.1.7 muestra las curvas de la primera derivada (DTG). La Tabla IV.1.3 complementa estos datos con valores relevantes, como la temperatura de inicio de la degradación ( $T_0$ ) y la temperatura máxima de degradación ( $T_{max}$ ). La mezcla sin plastificar exhibe una  $T_0$  de 333,1 °C y  $T_{max}$  de 370,3 °C. La adición de ACM reduce la  $T_0$ , siendo más pronunciada con mayores cantidades de plastificante. Por ejemplo, 10 phr de ACM disminuyen la  $T_0$  en 10 °C. La  $T_{max}$ , en cambio, experimenta variaciones mínimas, manteniéndose alrededor de 370 °C para todas las muestras. Este análisis integral revela cómo la presencia y cantidad de ACM influyen en las propiedades térmicas fundamentales de la mezcla, proporcionando una visión detallada de su comportamiento ante la descomposición térmica. Un comportamiento similar fue observado por Carbonell-Verdu *et al.* [130] para mezclas de PLA/PBAT (80/20) plastificadas con aceite de semilla de algodón epoxidado y maleinizado, notando que un alto contenido de plastificante (7,5% en peso) resultó en una reducción de  $T_0$  sin modificar significativamente el  $T_{max}$ .



**Figura IV.1.6.** Pérdida de peso por termogravimetría ( $T_g$ ) de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM.



**Figura IV.1.7.** Curvas de primera derivada de termogravimetría diferencial (DTG) de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM.

**Tabla IV.1.3.** Resumen de los parámetros térmicos DSC de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM.

Código	Parámetros TGA	
	$T_0$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PLA/TPS	333	370,3
PLA/TPS_2.5-ACM	332	368,7
PLA/TPS_5.0-ACM	330	371,3
PLA/TPS_7.5-ACM	325	370,1
PLA/TPS_10-ACM	323	369,7

Por otro lado, en cuanto a los resultados obtenidos por el DSC, en la Tabla IV.1.4 se muestran los principales parámetros térmicos, como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ), entalpía de fusión ( $\Delta H_m$ ) y entalpía de cristalización ( $\Delta H_{cc}$ ), obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) de las mezclas de PLA/TPS sin plastificar y plastificadas con diferentes cantidades de ACM. Como se puede observar, la mezcla de PLA/TPS sin plastificar tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 61,7 °C, una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de alrededor de 152,5 °C y una temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) de 123,5 °C.

Tras la adición del plastificante, la temperatura de fusión y la temperatura de transición vítrea de la mezcla disminuyen ligeramente, observándose una mayor disminución en la muestra plastificada con bajo contenido de ACM (2,5 phr), donde se alcanza una  $T_m$  cercana a 148 °C y una  $T_g$  alrededor de 59 °C. Además, también se observa que la  $T_{cc}$  disminuye ligeramente con respecto a la mezcla sin plastificar después de la adición de diferentes cantidades de ACM. Esta ligera disminución en  $T_g$ ,  $T_{cc}$  y  $T_m$  en las muestras plastificadas con ACM evidencia el efecto plastificante del aceite, que conduce a un aumento en la movilidad de las cadenas de polímero gracias al efecto lubricante, así como a una reducción en la intensidad de las interacciones entre las cadenas de polímero [35, 70]. Sin embargo, esta disminución es mucho menor que la que se ha observado en otros estudios previos. Esto sugiere que la alta concentración de compuestos antioxidantes presentes en el aceite de semilla de cáñamo podría estar desempeñando un papel relevante. Se ha demostrado que los derivados de la planta de cáñamo (*Cannabis sativa L.*) contienen una amplia variedad de cannabinoides y terpenos, y estudios recientes sugieren que pueden superar las 133 especies diferentes

[131, 132]. Además, como demostró Pollastro *et al.* [133], otras sustancias, incluso si están presentes en cantidades bajas, como flavonoides, derivados estilbenoides y lignanamidas, también pueden proporcionar efectos antioxidantes. Todos estos compuestos pueden contribuir significativamente a estabilizar térmicamente las propiedades de las mezclas de PLA/TPS con diferentes contenidos de ACM y, a pesar de tener un efecto plastificante, como se demostró en las propiedades mecánicas en el apartado anterior, no resultan en una disminución significativa de las propiedades térmicas.

En lo que respecta a la cristalinidad que presentan las muestras, se aprecia que la combinación de PLA/TPS sin aditivos presenta una cristalinidad del 3,1%. Después de introducir ACM en la mezcla, la cristalinidad aumenta, mostrando un incremento más notable a medida que se incrementa la cantidad de ACM. En este contexto, según se puede observar en la Tabla IV.1.4, la combinación de PLA/TPS plastificada con 10 phr de ACM exhibe la mayor cristalinidad, alcanzando un valor de 14,2%. Este incremento en la cristalinidad en las muestras plastificadas se atribuye al efecto del ACM, que promueve una mayor movilidad en las cadenas poliméricas, facilitando así la reorganización laminar de las regiones amorfas del PLA en la mezcla. [36, 129, 134].

**Tabla IV.1.4.** Resumen de los parámetros térmicos DSC de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM.

Código	Parámetros DSC					
	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA/TPS	60,3	152,5	14,5	123,6	12,6	3,1
PLA/TPS_2.5-ACM	59,4	148,1	21,8	117,8	19,3	3,8
PLA/TPS_5.0-ACM	59,6	148,3	19,8	119,9	16,6	5,0
PLA/TPS_7.5-ACM	60,1	150,5	12,9	121,8	7,4	9,0
PLA/TPS_10-ACM	59,6	149,8	16,0	123,1	7,6	14,2

#### IV.1.4. Propiedades termo-mecánica

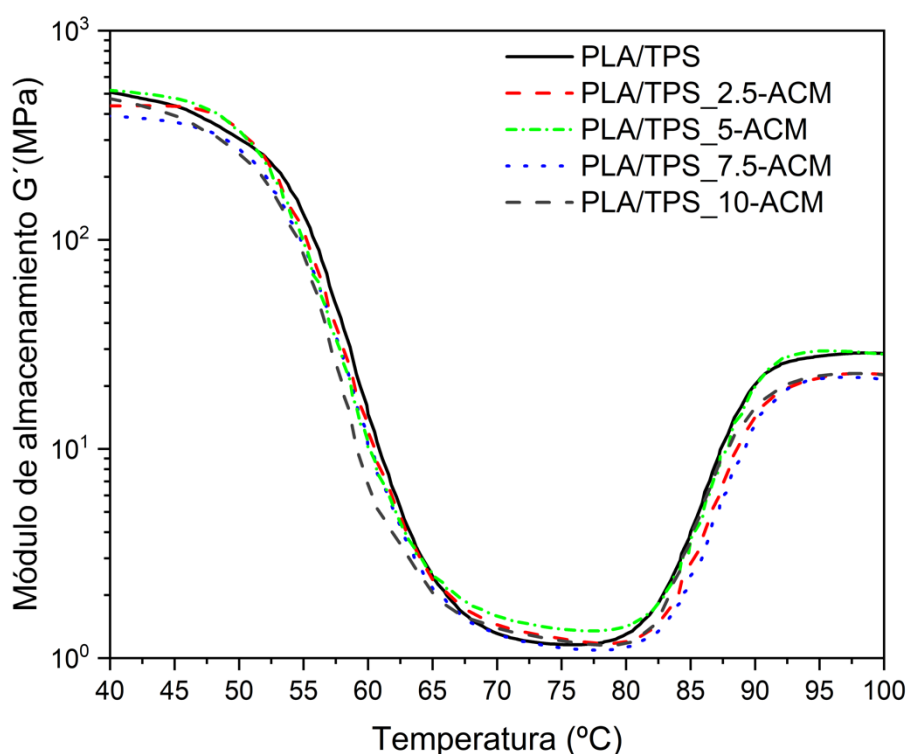
El apartado de propiedades termo-mecánicas se centra en analizar el comportamiento de diferentes mezclas de polímeros a través de pruebas de DMTA en modo de torsión. En la Figura IV.1.8 se puede observar la relación entre el módulo de



almacenamiento ( $G'$ ) y la temperatura para varias combinaciones de PLA/TPS con diferentes concentraciones de ACM. En comparación con el comportamiento elástico representado por  $G'$ , se observa que las muestras de PLA/TPS exhiben el valor más alto a temperaturas inferiores a  $T_g$ . No obstante, se aprecia una leve disminución en los valores de  $G'$  a medida que aumenta la concentración de ACM, aunque este descenso es casi insignificante. Estos hallazgos contrastan con resultados anteriores obtenidos mediante DSC, los cuales revelaron una  $T_g$  prácticamente constante independientemente de la cantidad de ACM presente. Investigaciones similares que emplearon MLO para plastificar mezclas de PLA y TPS han obtenido resultados divergentes, evidenciando una clara disminución tanto en los valores de  $T_g$  como en el módulo de almacenamiento ( $G'$ ) al incrementar la concentración de MLO [135]. A pesar de que el análisis anterior de las características mecánicas y estructurales reveló el impacto plastificante por la adición de ACM, las propiedades térmicas detectadas mediante DSC y las propiedades termomecánicas evaluadas mediante DTMA no exhiben una reducción marcada en los parámetros clave, tales como  $T_g$  y  $G'$ . La presencia del anhídrido maleico en el ACM muestra una alta reactividad con los grupos hidroxilo presentes tanto en el PLA como en el TPS, dando lugar a la formación de enlaces éster [136]. En contraste, durante el proceso de maleinización, la hidrólisis del anhídrido puede generar enlaces débiles a través de la formación de enlaces de hidrógeno. Esta interacción tiene el potencial de vincular los grupos carbonilo del PLA con los grupos hidroxilo presentes en el TPS [137]. Este proceso reactivo fue descrito por Zhang y Sun [138] quienes mencionaron la formación de radicales libres en la molécula de PLA como resultado de la adición de un catalizador. En este estudio, durante el proceso de extrusión a 175 °C, dichos radicales iniciadores de reacción pueden generarse a partir de la apertura del anhídrido maleico presente en el ACM. Por lo tanto, el ACM muestra un comportamiento dual: actúa como plastificante y compatibilizante en las mezclas de PLA y TPS, pero debido a estas interacciones químicas, las propiedades térmicas y termomecánicas pueden mantenerse en valores similares a los de las muestras sin ACM.

De esta manera, tanto la transición vítrea como los fenómenos de cristalización en frío, claramente evidenciados mediante DMTA (Figura IV.1.8), exhiben trazas de comportamiento muy similares. Se aprecia una marcada reducción en  $G'$  dentro del intervalo de 45 a 75 °C en todas las muestras analizadas. La curva correspondiente a la evolución de  $G'$  para la muestra PLA/TPS\_7.5-ACM revela las propiedades más tenaces, con los valores más bajos de  $G'$ . Por otro lado, al superar los 7,5 phr de ACM, se detecta una leve disminución en las propiedades de flexibilidad, manifestándose con

los valores más altos de  $G'$ . Esta inclinación podría estar vinculada directamente al fenómeno de saturación del plastificante, tal como se observa en los análisis mecánicos (Figura IV.1.2, Figura IV.1.3 y Figura IV.1.4) y morfológicos (Figura IV.1.9), coincidiendo plenamente con hallazgos de otros estudios [139]. La evaluación mediante DTMA permitió identificar el fenómeno de cristalización en frío, evidenciado por el incremento en el  $G'$  entre 80 y 95 °C, lo que resulta en un material más rígido. Este proceso se observa en todas las muestras analizadas dentro del mismo rango de temperatura, sin embargo, en el caso de la mezcla de PLA/TPS, se nota que esta cristalización ocurre ligeramente antes que en las mezclas que contienen ACM. Este patrón de comportamiento se correlaciona con las observaciones previas realizadas mediante análisis de DSC.



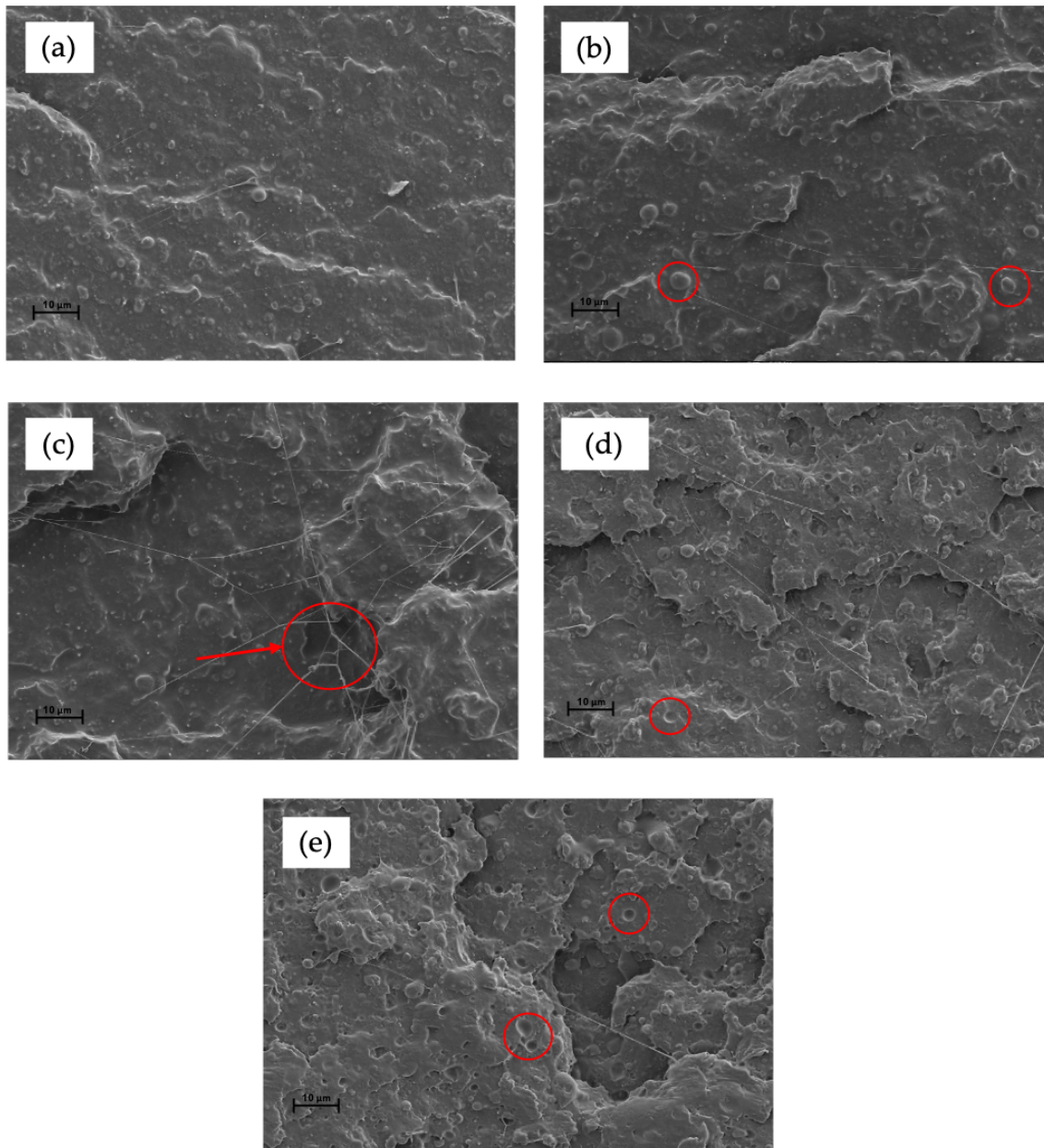
**Figura IV.1.8.** Módulo de almacenamiento de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM en función de la temperatura.

### IV.1.5. Propiedades morfológicas

Las propiedades morfológicas de los materiales poliméricos juegan un papel crucial en su comportamiento y rendimiento. El análisis de la estructura interna y la configuración de las superficies fracturadas proporciona información sobre la compatibilidad y la distribución de fases en las mezclas de polímeros. Las características

visuales de las superficies fracturadas de las mezclas PLA/TPS, tanto con como sin diferentes cantidades de ACM, fueron examinadas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). En la Figura IV.1.9a se observa una fractura que exhibe un comportamiento típicamente quebradizo, presentando una superficie uniforme y poco rugosa, lo cual indica una deformación plástica mínima. Al incorporar un 20% en peso de TPS a la matriz de PLA, se evidenciaron indicios de separación de fases, donde el PLA, actuando como matriz polimérica, y el TPS, como fase dispersa, mostraron una falta de afinidad debido a sus distintas polaridades. La presencia de TPS ocasionó la formación de estructuras esféricas dispersas dentro de la matriz de PLA, lo que, según los resultados mecánicos obtenidos, subraya la necesidad de una estrategia de compatibilización para optimizar estas mezclas [140]. Al emplear ACM como componente compatibilizante/plastificante, se observaron cambios morfológicos, representados en la Figura IV.1.9b. Con la adición de 2,5 phr de ACM, la fase TPS dispersa en forma esférica fue menos evidente, indicando una mejora en la compatibilidad. Estos resultados podrían ser atribuibles a la reacción del grupo maleico del ACM con los grupos hidroxilo del PLA y del TPS, actuando como enlaces químicos. El efecto plastificante del ACM podría relacionarse con un aumento en el volumen libre, facilitando la movilidad de las cadenas poliméricas debido a las cadenas de ácidos grasos del ACM [141], lo que mejora las propiedades dúctiles, tal como se ilustra en la Figura IV.1.5. La Figura IV.1.9c muestra dominios esféricos correspondientes a la fase rica en TPS y la aparición de filamentos característicos de un proceso de ruptura más dúctil. En la Figura IV.1.9d, obtenida con una mezcla que contiene 7,5 phr de ACM, los vacíos esféricos son menos visibles, obteniendo una superficie más homogénea.

La saturación de la mezcla PLA/TPS con ACM es evidente después de agregar cierta cantidad de este componente. Las propiedades mecánicas dúctiles óptimas se alcanzan con 7,5 phr de ACM, como se ha corroborado previamente. Sin embargo, la Figura IV.1.9e exhibe microhuecos que podrían deberse a un exceso de moléculas de ACM, generando gotas en la matriz de PLA [135].



**Figura IV.1.9.** Imágenes FESEM (1000x) de la sección transversal de las muestras de PLA/TPS fracturadas con ACM: (a) PLA/TPS; (b) PLA/TPS\_2.5-ACM; (c) PLA/TPS\_5-ACM; (d) PLA/TPS\_7.5-ACM y (e) PLA/TPS\_10-ACM.

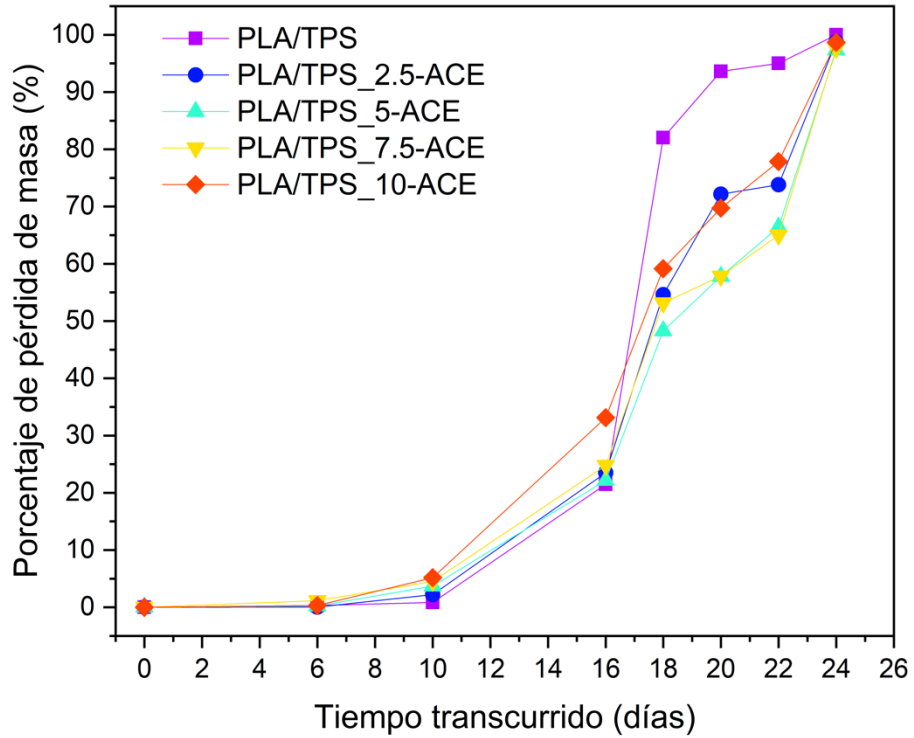
#### IV.1.6. Desintegración en condiciones de compostaje

En el presente apartado se exponen los resultados obtenidos tras someter a todas las muestras a la desintegración en condiciones de compostaje. La Figura IV.1.10 y la Figura IV.1.11 presentan una serie de imágenes que ilustran los diferentes estados de descomposición de las mezclas de PLA/TPS sin plastificar/compatibilizar y con la incorporación de distintos porcentajes de ACM, así como la pérdida de peso en relación con la masa inicial. Al desenterrar las muestras del reactor después de 6 días de

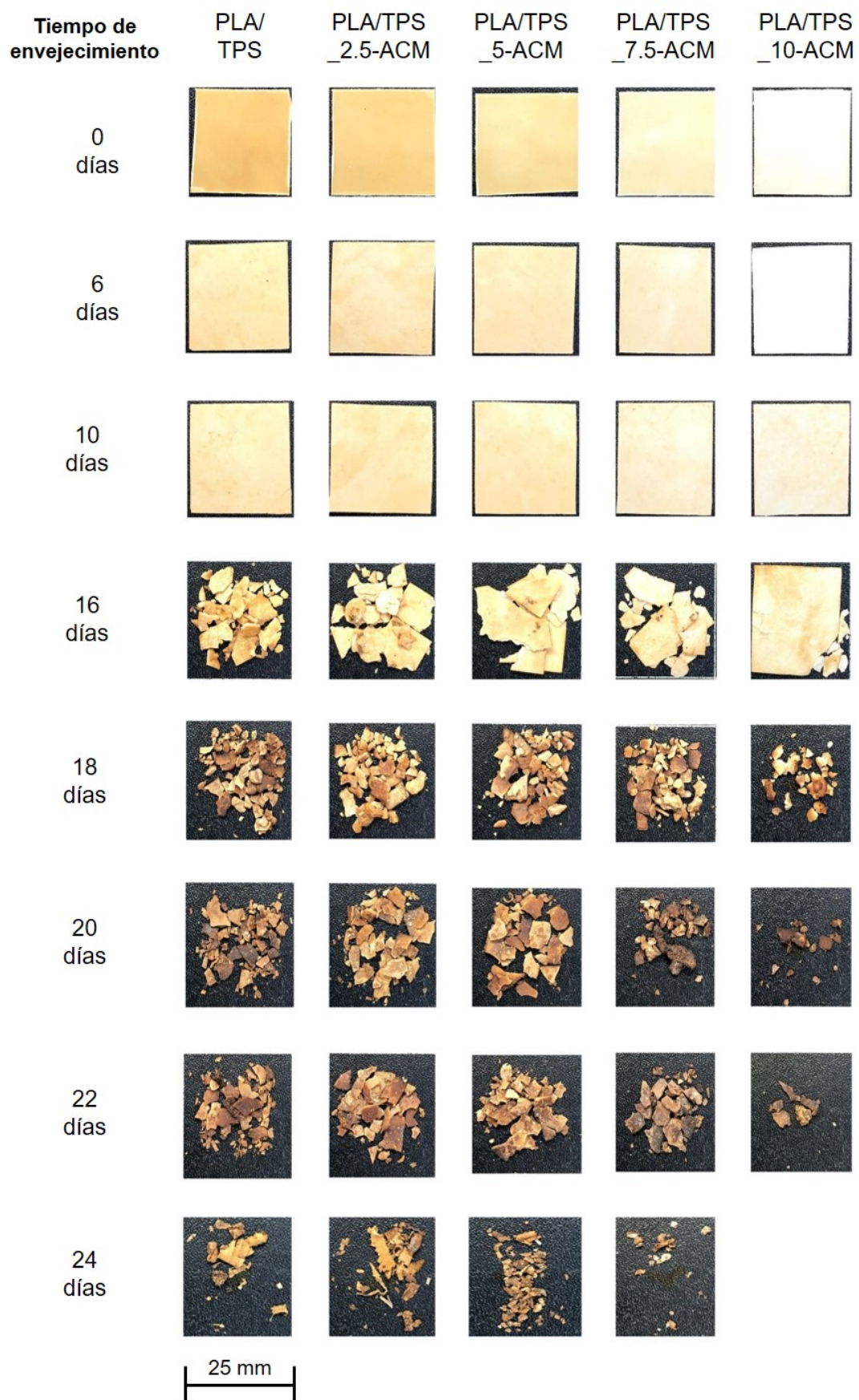
incubación, se observó un cambio visual significativo. Las muestras adquirieron una tonalidad blanquecina y mostraron cierta rugosidad en su superficie, indicativa del aumento en la cristalinidad durante las etapas iniciales del proceso de desintegración. [142]. Es importante destacar que estas pruebas se realizaron en condiciones termofílicas a una temperatura de 58 °C y con un porcentaje de humedad controlado del 55%. La proximidad de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), como se resume en la Tabla IV.1.4, favoreció la movilidad de las cadenas poliméricas, induciendo un reordenamiento que afectó la cristalinidad de las muestras. Este cambio visual coincide con los resultados obtenidos mediante análisis térmicos realizados por DSC. La mezcla de PLA/TPS demostró la tasa de degradación más alta, evidenciando los primeros signos de ruptura después de 16 días de incubación y alcanzando una pérdida de peso superior al 90% después de 20 días de estar enterrada en condiciones de compostaje.

La adición de ACM a las mezclas de PLA/TPS redujo la tasa de biodegradación. Por ejemplo, después de 20 días en condiciones de compostaje, las muestras PLA/TPS\_7.5-ACM y PLA/TPS\_10-ACM perdieron entre el 60% y el 70% de su peso inicial, lo que representa un 38% y un 25% menos de pérdida de peso en comparación con la mezcla de PLA/TPS, respectivamente. Los resultados del análisis térmico indicaron un aumento en el porcentaje de cristalinidad con la adición de ACM, y esta relación fue directamente proporcional a la cantidad de ACM añadida. Se ha observado que el proceso de desintegración afecta a las estructuras amorfas de manera más rápida que a las cristalinas, debido a la dificultad que encuentran los microorganismos, como las lipasas, proteasas y esterasas, para degradar estas últimas. Estos hallazgos sugieren una relación directa entre la estructura cristalina y la resistencia a la desintegración en condiciones de compostaje, donde las estructuras cristalinas presentan una mayor estabilidad frente a la acción de los agentes biodegradadores. [142, 143]. Por otro lado, Thakore *et al.* [143] describieron la importancia de los diferentes suelos de compostaje, que generalmente contienen diferentes tipos de microorganismos, y concluyeron que, en el caso del TPS, la degradación fue causada principalmente por la ruptura del enlace éster debido a la liberación de ácido ftálico libre y almidón, mientras que la amilasa actúa sobre el almidón para producir azúcares reductores. Sin embargo, a pesar de este efecto retardante de la desintegración causado por el ACM, las muestras con mayor contenido alcanzaron el 90% de pérdida de peso a los 24 días. Por lo tanto, las mezclas de PLA/TPS compatibilizadas y plastificadas con ACM, según la norma ISO 20200, pueden considerarse biodegradables. Przybytek *et al.* [70] obtuvieron valores similares de desintegración

durante más de 30 días con la adición de aceite de soja epoxidado (ESO) en mezclas de PLA/TPS.



**Figura IV.1.10.** Pérdida de peso registrada durante la prueba de desintegración en condiciones de compostaje de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de ACM.



**Figura IV.1.11.** Aspecto visual de la desintegración en suelo compostado controlado de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de ACM.

## **IV.2. Resultados y discusión del bloque II: Compatibilización**

En el presente bloque, se exploró la utilización de residuos lignocelulósicos de la semilla del cáñamo como un componente en una matriz de PLA (ácido poliláctico) y TPS (termoplástico de almidón). El objetivo principal del estudio fue mejorar las propiedades mecánicas y la compatibilidad entre estos polímeros y los residuos de semilla de cáñamo, lo que podría tener aplicaciones en la industria de materiales compuestos. Para lograr esta mejora, se evaluaron tres compatibilizantes diferentes.

Uno de los compatibilizantes evaluados fue el aceite maleinizado de cáñamo (ACM), una sustancia de origen renovable, mientras que los otros dos procedían de origen petroquímico: el dicumyl peroxide (DCM) y el Luperox® A75 Benzoyl peroxide (LRL). Estos compatibilizantes se utilizaron para abordar la compatibilidad entre los polímeros y los residuos de semilla de cáñamo, así como para mejorar las propiedades del material compuesto resultante. A continuación, se exponen los diferentes resultados obtenidos tras la caracterización de las formulaciones que se han desarrollado.

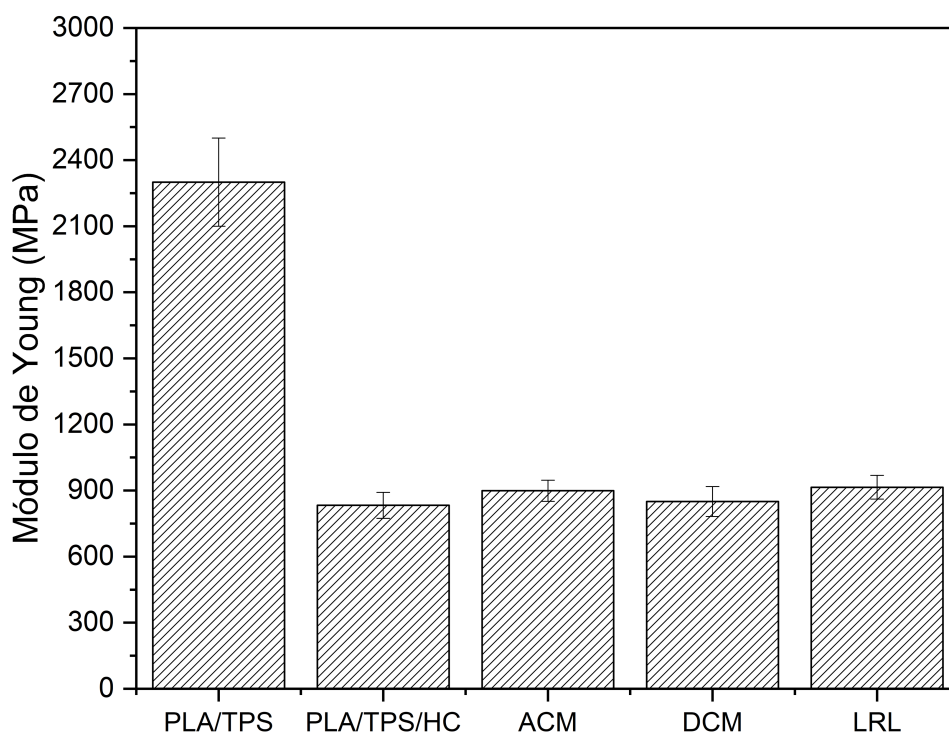
### **IV.2.1. Propiedades mecánicas**

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos tras caracterizar mecánicamente a tracción, a impacto y a dureza las muestras de PLA/TPS sin reforzar y reforzadas con harina de cáñamo sin compatibilizar y compatibilizadas.

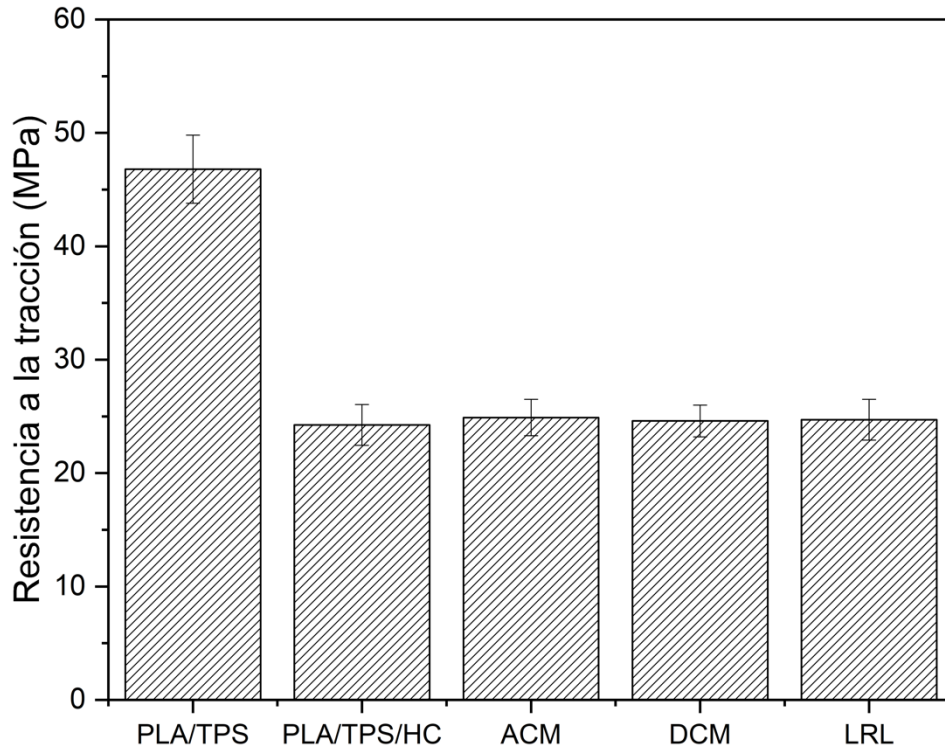
En este caso, en la Figura IV.2.1, Figura IV.2.2 y Figura IV.2.3 se encuentran plasmadas las propiedades mecánicas a tracción de las muestras obtenidas en el presente trabajo. Como se puede observar, la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta una resistencia a tracción de 46,8 MPa, un módulo de Young de 2300 MPa y un alargamiento a la rotura del 6,7%. Estos valores son similares a los obtenidos por Ghari and Nazockdast [144] para muestras de PLA/TPS realizadas en su trabajo. Como se puede observar en la Tabla IV.2.1, la incorporación de la harina de cáñamo como refuerzo en la mezcla de PLA/TPS da lugar a una reducción significativa de las propiedades mecánicas a tracción, obteniéndose para la muestra de PLA/TPS/HC un módulo de Young de 833 MPa, una resistencia a tracción de 24,3 MPa y un alargamiento a la rotura del 3,3%. Esto es típico de los materiales compuestos reforzados con fibras y partículas naturales, ya que estas dan lugar a fenómenos de concentración de tensiones, principalmente debido a la falta de interacción entre el residuo lignocelulósico y la matriz polimérica por la diferencia de polaridad entre ambos, lo cual provoca un



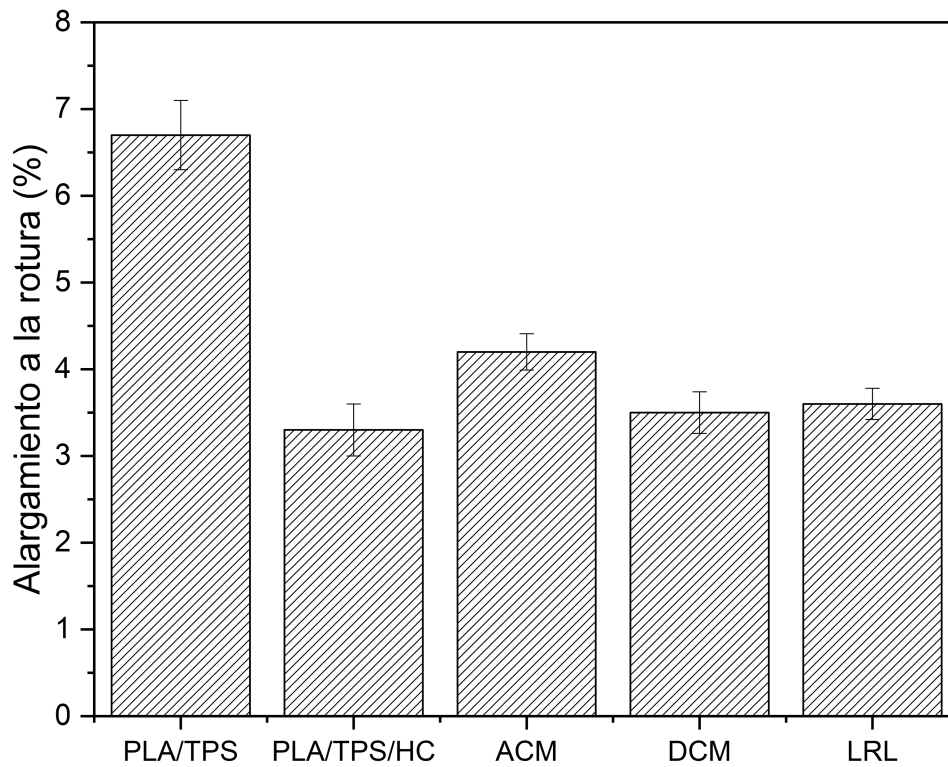
aumento de la fragilidad del material [145]. Por otro lado, se puede observar como la incorporación de los diferentes compatibilizantes empleados apenas afecta a las propiedades a tracción de la muestra no compatibilizada (PLA/TPS/HC), obteniéndose para las muestras compatibilizadas valores muy similares de módulo de Young, resistencia a tracción y alargamiento a rotura. Sin embargo, sí se puede observar un ligero incremento en el alargamiento a la rotura de la mezcla reforzada tras la incorporación del aceite de cáñamo maleinizado (ACM), obteniéndose un incremento del 27,3% con respecto a la muestra sin compatibilizar. Este aumento del alargamiento a la rotura se debe a una mejora de la compatibilidad entre el PLA y el TPS y entre la matriz de PLA/TPS y el refuerzo lignocelulósico causada por el aceite de cáñamo maleinizado, así como por el efecto plastificante del mismo [135, 146].



**Figura IV.2.1.** Módulo de Young de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.



**Figura IV.2.2.** Resistencia a la tracción de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.



**Figura IV.2.3.** Alargamiento a la rotura de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

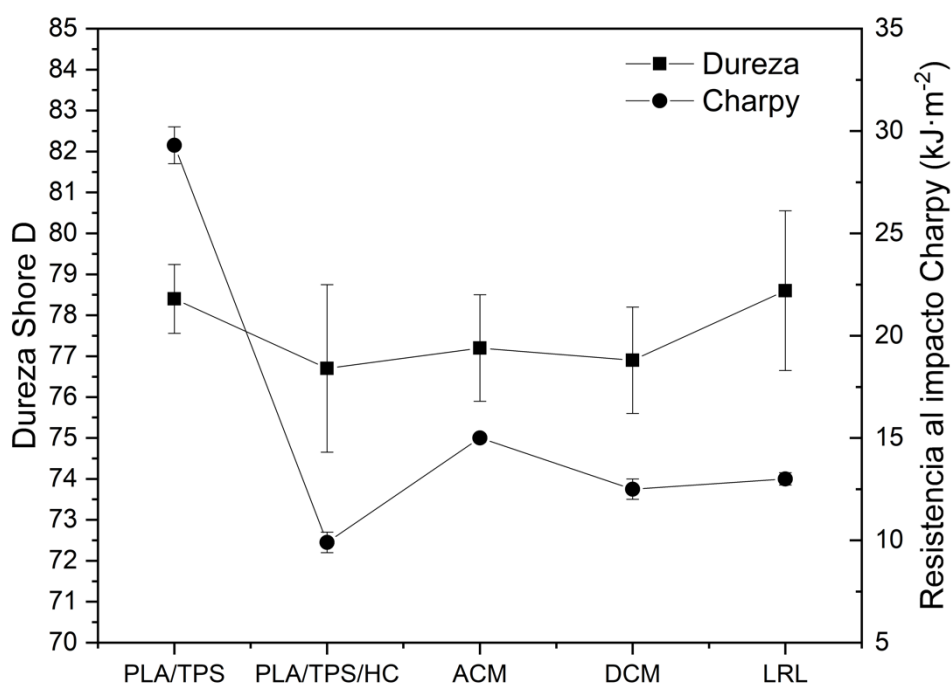
**Tabla IV.2.1.** Valores de resistencia a tracción, alargamiento a la rotura y módulo de Young de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

Código	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tracción (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)
PLA/TPS	2300 ± 200	46.8 ± 3	6,7 ± 0,4
PLA/TPS/HC	833 ± 59	24,3 ± 1,8	3,3 ± 0,3
ACM	899 ± 48	24,9 ± 1,6	4,2 ± 0,2
DCM	850 ± 68	24,6 ± 1,4	3,5 ± 0,2
LRL	915 ± 54	24,7 ± 1,8	3,6 ± 0,2

Con respecto a la absorción de energía a impacto de la muestra de PLA/TPS y de los materiales compuestos de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizados se puede observar en la Figura IV.2.4 y en la Tabla IV.2.2 como la incorporación del refuerzo lignocelulósico en la mezcla de PLA/TPS da lugar a una reducción de la energía de absorción a impacto, pasando de 29,3 kJ m<sup>-2</sup>, para la mezcla sin reforzar, a 9,9 kJ m<sup>-2</sup> para la mezcla reforzada con un 15 % en peso de harina de cáñamo, lo cual supone una disminución de aproximadamente el 66,2%. Esta disminución en la absorción de energía a impacto se debe principalmente a la falta de continuidad en la matriz por la baja interacción entre esta y el refuerzo, lo cual genera puntos de concentración de tensiones en la región de la interfase partícula-polímero que facilitan la formación de microfisuras y su propagación cuando el material es sometido a impacto, dando lugar a materiales frágiles. Por otro lado, se puede observar como la incorporación de los compatibilizantes en la muestra de PLA/TPS reforzada con harina de cáñamo aumenta ligeramente la absorción de energía a impacto. Este aumento fue más notable en la muestra compatibilizada con el aceite de cáñamo maleinizado, en la que se obtuvo un valor de absorción de energía a impacto de 15 kJ m<sup>-2</sup>, lo que representa un aumento del 51,5% respecto a la muestra reforzada sin compatibilizar. Este aumento en la absorción de energía puede deberse a dos razones: la primera de ellas es el efecto plastificante provocado por el aceite de cáñamo maleinizado, ya que se ha demostrado que los aceites vegetales maleinizados actúan como plastificantes en los polímeros, dando lugar a un aumento de la movilidad de las cadenas poliméricas causado por un aumento del volumen libre y una reducción de las interacciones secundarias entre ellas. La segunda de las razones, es que los grupos anhídrido maleico del aceite maleinizado son capaces de reaccionar con los grupos hidroxilo del PLA, TPS y el refuerzo lignocelulósico, lo cual mejora la compatibilidad entre ellos, reduciendo así su fragilidad

[147]. Un efecto similar puede observarse en las muestras de PLA/TPS/HC compatibilizadas con DCM y LRL, en las que se obtuvo valores de absorción de energía de 12,5 y 13 kJ m<sup>-2</sup> respectivamente.

En cuanto a la dureza Shore D, se puede observar en la Figura IV.2.4 como la muestra de PLA/TPS sin reforzar presenta un valor de 78,4 Shore D. Como puede observarse, la dureza de la mezcla apenas se vio afectada tras la incorporación de la harina de cáñamo y los diferentes compatibilizantes, obteniéndose valores muy similares a los de la muestra sin reforzar en el resto de formulaciones.



**Figura IV.2.4.** Dureza Shore D y absorción de energía a impacto de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

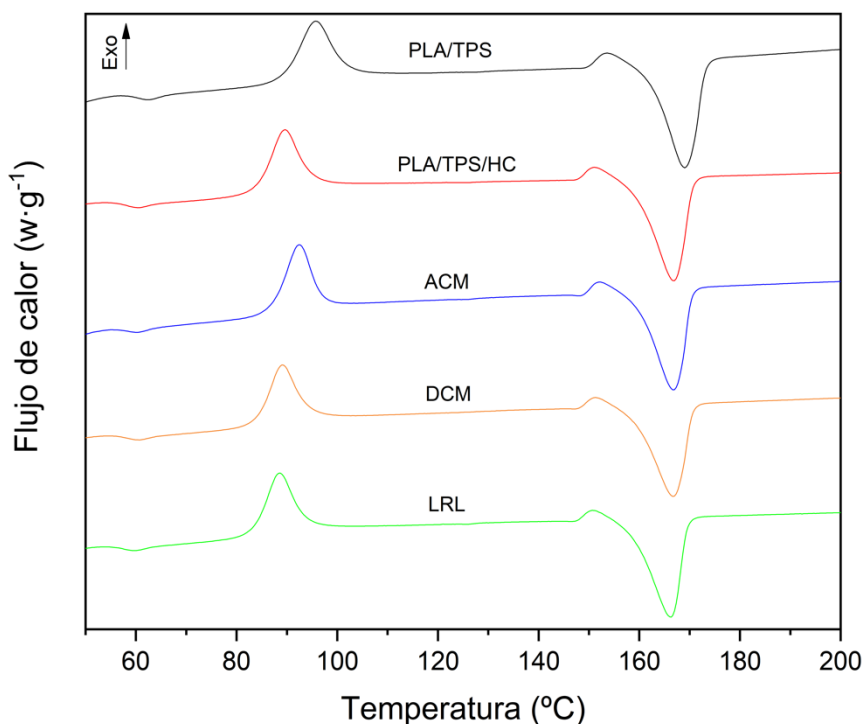
**Tabla IV.2.2.** Valores de dureza y absorción de energía a impacto de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

Código	Dureza Shore D	Resistencia al impacto (kJ·m <sup>-2</sup> )
PLA/TPS	78,4 ± 0,8	29,3 ± 0,9
PLA/TPS_2.5-ACM	76,7 ± 2,1	9,9 ± 0,5
PLA/TPS_5.0-ACM	77,2 ± 1,3	15 ± 0,2
PLA/TPS_7.5-ACM	76,9 ± 1,3	12,5 ± 0,5
PLA/TPS_10-ACM	78,6 ± 1,9	13 ± 0,3

## IV.2.2. Propiedades térmicas

Las propiedades térmicas de la mezcla de PLA/TPS y de los materiales compuestos de PLA/TPS reforzados con harina de cáñamo sin compatibilizar y compatibilizados se han estudiado mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y termogravimetría (TGA).

En este caso, la Figura IV.2.5 muestra los termogramas DSC de las diferentes muestras obtenidas, mientras que la Tabla IV.2.3 recoge los valores de los principales parámetros térmicos obtenidos a partir de las curvas calorimétricas. Cabe señalar que cada muestra ha sido ensayada por triplicado y que los valores recogidos en la Tabla IV.2.3 muestra el valor promedio de los tres ensayos. Como puede observarse, la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 62,2 °C, una temperatura de cristalización en frío ( $T_{cc}$ ) de 95,8 °C y una temperatura de fusión ( $T_f$ ) de 168,9 °C. Estos valores son muy similares a los obtenidos por Ferri *et al.* [135] en su trabajo para las muestras de PLA/TPS. Como se puede ver, la incorporación del refuerzo de harina de cáñamo en la mezcla polimérica da lugar a una ligera reducción de la  $T_g$ , la  $T_{cc}$  y la  $T_f$ , obteniéndose valores de 60,5 °C, 89,6 °C y 166,7 °C respectivamente. Además, también se puede observar en la Tabla IV.2.3 como la incorporación del refuerzo lignocelulósico disminuye la cristalinidad de la mezcla, pasando del 32,6% para la mezcla sin reforzar al 24,6% para la mezcla reforzada con harina de cáñamo. Estos resultados muestran cómo el refuerzo dificulta el proceso de plegamiento de las cadenas poliméricas, impidiendo así la formación de cristales [100]. Por otro lado, la incorporación de los diferentes compatibilizantes en la mezcla de PLA/TPS reforzada apenas afecta a su temperatura de transición vítrea y su temperatura de fusión, sin embargo, si se observa como la incorporación del aceite de cáñamo maleinizado provoca un ligero aumento de la temperatura de cristalización en frío, pasando de 89,6 °C para el material compuesto sin compatibilizar a 92,6 °C para el material compuesto compatibilizado con ACM. Este aumento de la  $T_{cc}$  en la muestra compatibilizada con el ACM puede estar relacionado con el aumento de la compatibilización entre los diferentes constituyentes del material, lo cual dificulta la cristalización de las cadenas poliméricas. Por otra parte, se observa como la incorporación del aceite de cáñamo maleinizado en el material compuesto de PLA/TPS/HC provoca un ligero aumento de la cristalinidad del material, obteniéndose valores del 28,7%, lo que supone un incremento del 4,1% respecto al material compuesto sin compatibilizar (PLA/TPS/HC). Este incremento de la cristalinidad en la muestra compatibilizada con el ACM se debe al efecto plastificante del mismo, que favorece la movilidad de las cadenas, facilitando así la formación de cristales [126].



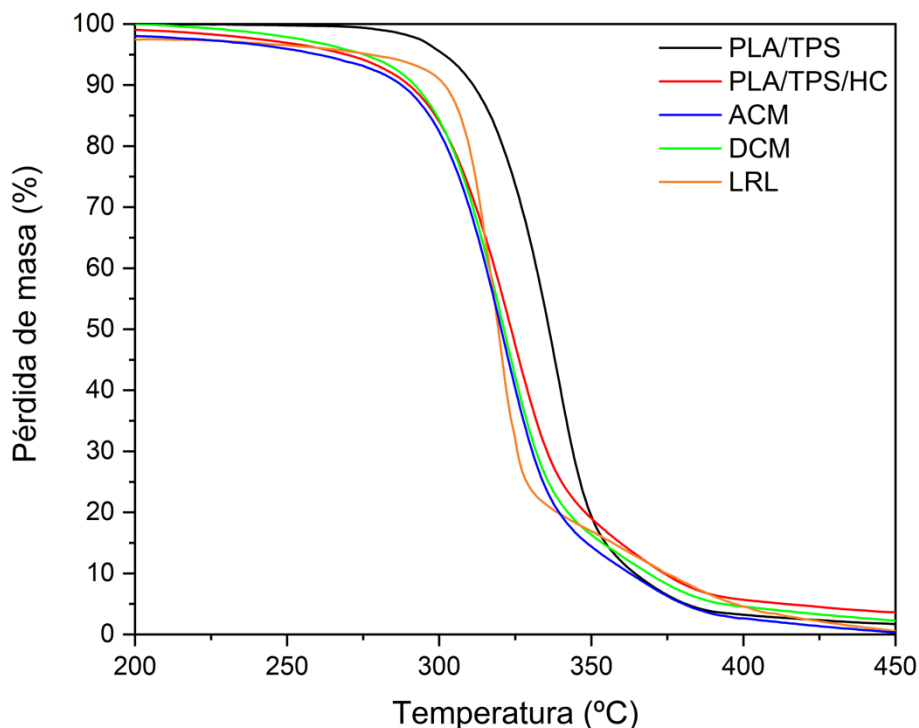
**Figura IV.2.5.** Curvas calorimétricas de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

**Tabla IV.2.3.** Propiedades térmicas de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido.

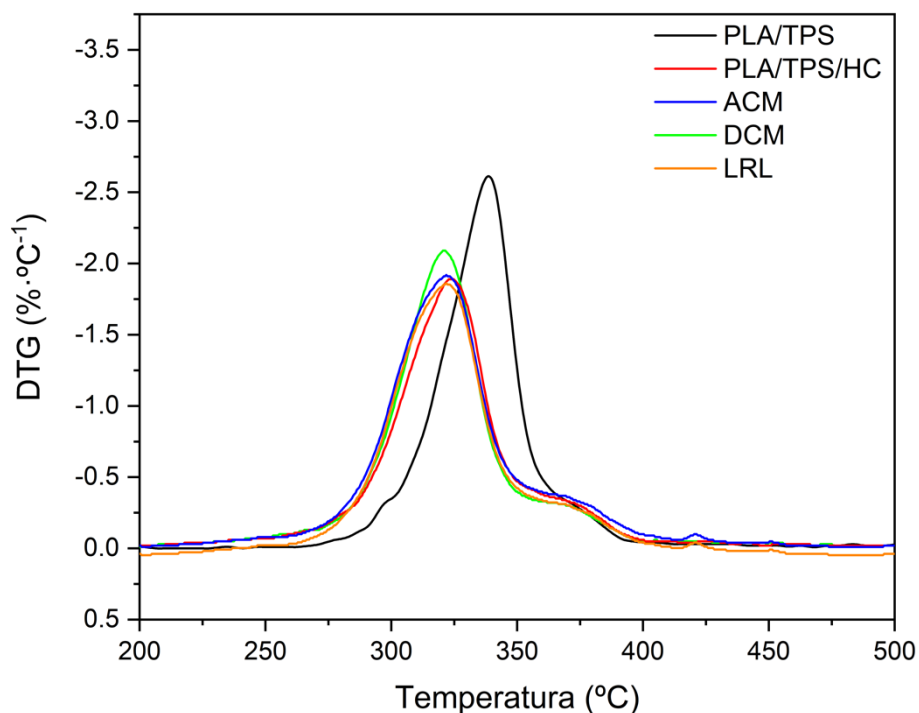
Muestra	$T_g$ (°C)	$T_{cc}$ (°C)	$\Delta H_{cc}$ (J·g <sup>-1</sup> )	$T_f$ (°C)	$\Delta H_f$ (J·g <sup>-1</sup> )	$X_c$ (%)
PLA/TPS	62,2 ± 0,7	95,8 ± 1,1	17,3 ± 0,5	168,9 ± 3,4	41,6 ± 1,5	32,6 ± 0,5
PLA/TPS/HC	60,5 ± 0,5	89,6 ± 0,9	14,2 ± 0,1	166,7 ± 2,1	32,5 ± 1,1	24,6 ± 0,6
ACM	60,7 ± 0,6	92,6 ± 0,7	13,8 ± 0,2	166,7 ± 2,9	35,2 ± 0,9	28,7 ± 0,6
DCM	60,7 ± 0,2	89,1 ± 1,2	12,9 ± 0,4	166,5 ± 3,2	36,9 ± 1,8	32,2 ± 0,8
LRL	60,0 ± 0,3	88,6 ± 0,4	14,1 ± 0,4	166,1 ± 1,7	31,9 ± 1,7	23,9 ± 0,5

La estabilidad térmica de las diferentes formulaciones obtenidas en el presente trabajo se estudió mediante termogravimetría. La Figura IV.2.6 muestra las curvas termogravimétricas y la Figura IV.2.7 la primera derivada de estas curvas (DTG) de la mezcla PLA/TPS y de los compuestos de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizados. Además, la Tabla IV.2.4 muestra los valores de la temperatura de inicio de degradación ( $T_0$ ), que es la temperatura a la que las muestras presentan una pérdida de masa del 5%, y la temperatura de degradación máxima ( $T_{max}$ ), la cual se obtuvo a

partir del pico obtenido en las curvas DTG de las diferentes formulaciones. Al igual que en el DSC, todos los ensayos de cada muestra se realizaron por triplicado, indicándose en la Tabla IV.2.4 el valor promedio de los tres ensayos. Como se puede observar en dicha tabla, la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta una temperatura de inicio de degradación de 301,3 °C y una temperatura de degradación máxima de 339,1 °C. Tras la incorporación del refuerzo de harina de cáñamo en la mezcla se produce una reducción de la estabilidad térmica de la misma, obteniéndose una  $T_0$  de 269,3 °C y una  $T_{max}$  de 324,5 °C para la muestra reforzada con HC. Esta disminución en ambas temperaturas se debe a la menor estabilidad térmica del refuerzo lignocelulósico, el cual inicia su descomposición en torno a 283,7 °C, lo que contribuye a reducir la estabilidad térmica del material compuesto. Por otro lado, se observa en la Tabla IV.2.4 como la incorporación de los diferentes compatibilizantes apenas afecta a la  $T_{max}$  del material compuesto. Sin embargo, sí se puede observar un comportamiento diferente de la  $T_0$  según el tipo de compatibilizante utilizado. En este caso, se puede ver como la incorporación del ACM y del LRL da lugar a una ligera reducción de la  $T_0$  con respecto al material compuesto sin compatibilizar (PLA/TPS/HC), obteniéndose valores de 263,5 y 276,4 °C respectivamente. Por otro lado, la incorporación del compatibilizante DCM al material compuesto aumenta su temperatura de inicio de degradación hasta los 275,1 °C.



**Figura IV.2.6.** Curvas termogravimétricas (TGA) de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.



**Figura IV.2.7.** Primera derivada (DTG) de las muestras PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

**Tabla IV.2.4.** Propiedades térmicas de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas obtenidas mediante termogravimetría.

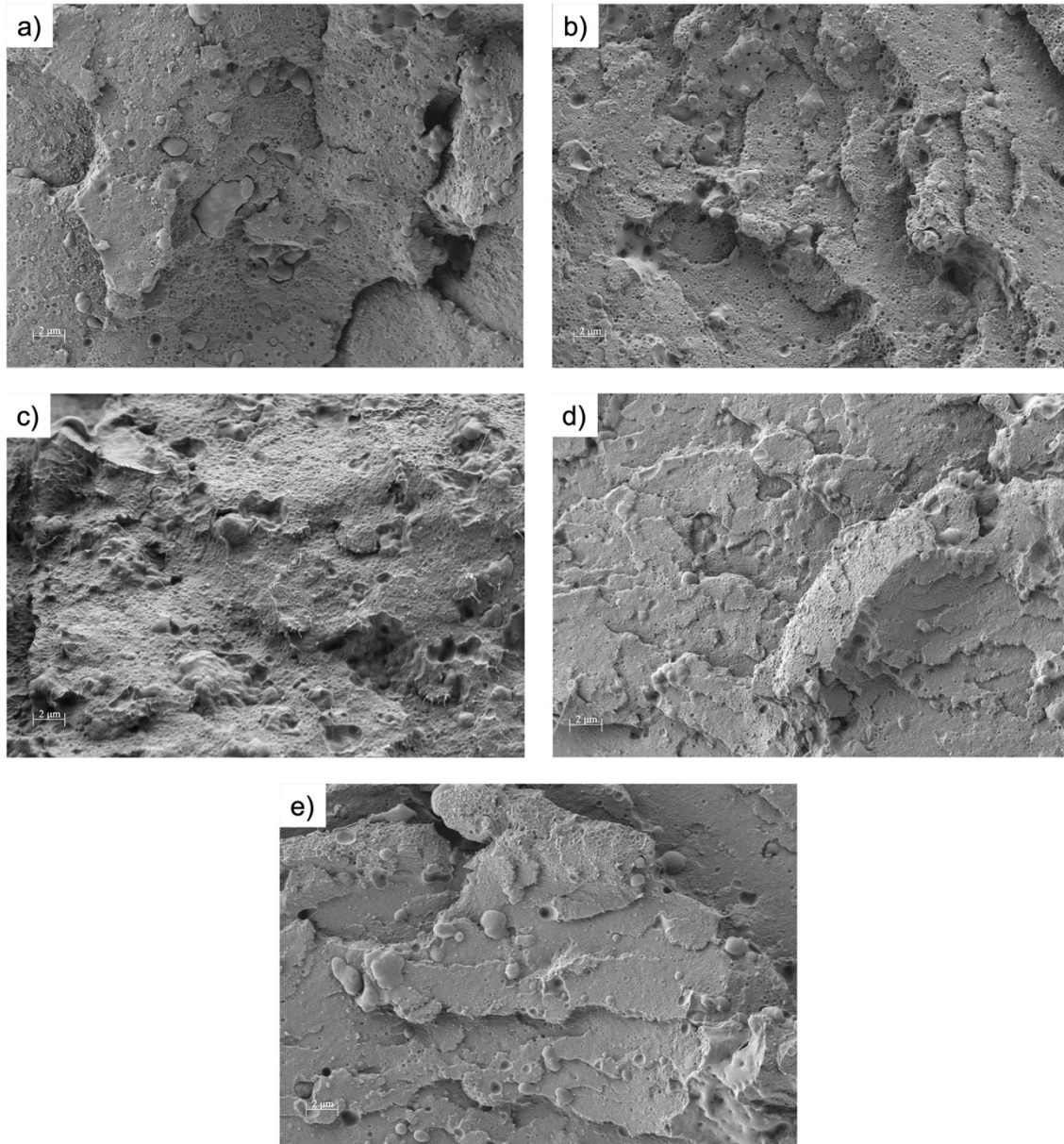
Muestra	$T_0$ (°C)	$T_{max}$ (°C)
PLA/TPS	$301,3 \pm 1,4$	$339,1 \pm 3,1$
PLA/TPS/HC	$269,3 \pm 2,4$	$324,5 \pm 2,2$
ACM	$263,5 \pm 3,1$	$325,5 \pm 1,8$
DCM	$275,1 \pm 2,1$	$321,1 \pm 2,3$
LRL	$276,4 \pm 2,3$	$322,8 \pm 1,9$

### IV.2.3. Propiedades morfológicas

La morfología de la superficie de fractura de impacto de la mezcla de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS reforzadas con harina de cáñamo, tanto sin compatibilizar como compatibilizadas ha sido estudiada mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). En este caso, las imágenes de la superficie de fractura obtenidas a 2000x de las diferentes formulaciones desarrolladas se pueden observar en la Figura IV.2.8.



Como se puede ver en la Figura IV.2.8a, la superficie de fractura a impacto de la muestra de PLA/TPS sin reforzar muestra una baja rugosidad, lo cual refleja la fragilidad de la muestra. Además, en dicha imagen, también se puede apreciar la separación de fases entre ambos polímeros, lo cual queda reflejado en la presencia de pequeñas esferas incrustadas en la matriz de PLA [146]. Esta separación de fases se debe principalmente a la diferencia de polaridad entre ambos materiales, ya que el PLA es un polímero con una elevada hidrofobicidad mientras que el TPS es altamente hidrofílico. Esta falta de miscibilidad entre ambos polímeros da como resultado un material frágil, como ha quedado evidenciado en las propiedades mecánicas descritas anteriormente. Por otro lado, tras la incorporación del refuerzo lignocelulósico a la mezcla de PLA/TPS se puede observar cómo aumenta la rugosidad de la superficie de fractura (Figura IV.2.8b). Además, cabe destacar que en la muestra reforzada no se distinguen aglomerados, lo cual es indicativo de una buena dispersión de la carga en la matriz. Sin embargo, sí que se puede ver en esta muestra la presencia de pequeños huecos en la superficie de fractura, los cuales corresponden a las partículas de harina de cáñamo desprendidas durante el ensayo de impacto debido a la falta de interacción entre éstas y la matriz polimérica. Finalmente, se puede observar como la incorporación de los compatibilizantes petroquímicos como el DCM (Figura IV.2.8d) y el LRL (Figura IV.2.8e) apenas modifica la superficie de fractura del material. Sin embargo, se puede ver que la adición del ACM da lugar a una superficie más homogénea, en la que no se evidencia una separación de fases, lo cual es debido al efecto compatibilizante del aceite modificado. Esta mejora de la compatibilidad debida a la presencia de ACM, junto con el efecto plastificante del mismo, se traduce en un ligero aumento de las propiedades mecánicas dúctiles de la muestra, como ha quedado demostrado anteriormente.



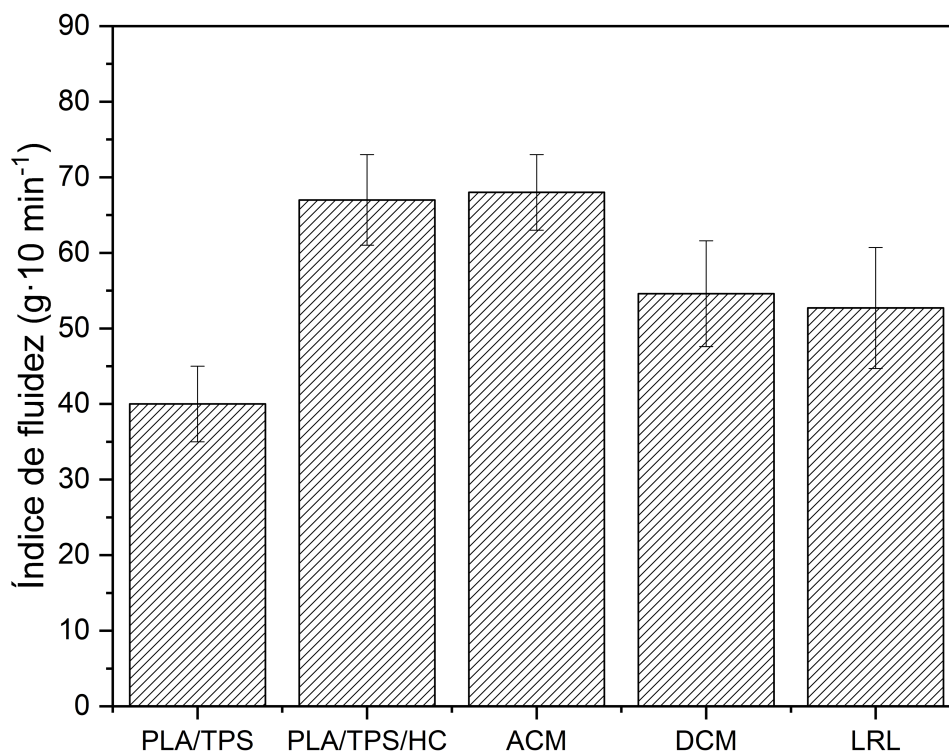
**Figura IV.2.8.** Imágenes FESEM a 2000x de la superficie de fractura de las muestras de: (a) PLA/TPS; (b) PLA/TPS/HC; (c) ACM; (d) DCM; (e) LRL.

#### IV.2.4. Índice de fluidez

El índice de fluidez (MFI) de las de las diferentes muestras desarrolladas se muestra en la Figura IV.2.9 y en la Tabla IV.2.5. Dicho parámetro es interesante desde el punto de vista de la fabricación de materiales, ya que determina cómo fluye el material en estado fundido. En este caso, se ha realizado dicha caracterización con el objetivo de analizar el efecto de la incorporación del refuerzo lignocelulósico y de los diferentes compatibilizantes sobre la viscosidad en estado fundido de la mezcla de PLA/TPS, sabiendo que la relación entre el índice de fluidez y la viscosidad es inversa y, por tanto,

valores más altos de índice de fluidez corresponden a una menor viscosidad en estado fundido [148].

Como se observa en la Tabla IV.2.5, la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta un índice de fluidez de 40 g 10 min<sup>-1</sup>. Por otro lado, la muestra reforzada con harina de cáñamo presenta un índice de fluidez de 67 g 10 min<sup>-1</sup>, esto supone un incremento de aproximadamente el 65% con respecto a la muestra sin reforzar. Por tanto, de los resultados se deduce que la presencia de la carga lignocelulósica en la matriz de PLA/TPS reduce la viscosidad del material en estado fundido. Este aumento del índice de fluidez en la muestra reforzada puede ser debido al aceite contenido en el propio residuo lignocelulósico. Como se ha comentado en la introducción, la semilla de cáñamo tiene un alto contenido en aceite, entre el 28 y el 35% [149], aunque gran parte de dicho aceite haya sido extraído mediante prensado en frío, todavía puede quedar una parte contenida en el residuo que puede actuar como lubricante durante el procesado del material, reduciendo así la viscosidad del mismo [150]. Por otro lado, en cuanto a las muestras de PLA/TPS/HC compatibilizadas, se puede observar como la incorporación del ACM da lugar a un ligero aumento del índice de fluidez con respecto al material compuesto sin compatibilizar. Esto puede ser debido a la mejora de la compatibilidad entre los diferentes constituyentes del material proporcionada por el ACM [151]. Por último, se observa como las mezclas reforzadas con harina de cáñamo y compatibilizadas con los compatibilizantes petroquímicos presentan valores de índice de fluidez más elevados que la mezcla sin reforzar (PLA/TPS), aunque dichos valores son inferiores a los del material compuesto sin compatibilizar (PLA/TPS/HC). Concretamente, en este caso, se han obtenido valores de índice de fluidez de 54,6 y 52,7 g 10 min<sup>-1</sup> para el material compuesto compatibilizado con DCM y LRL respectivamente.



**Figura IV.2.9.** Índice de fluidez de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

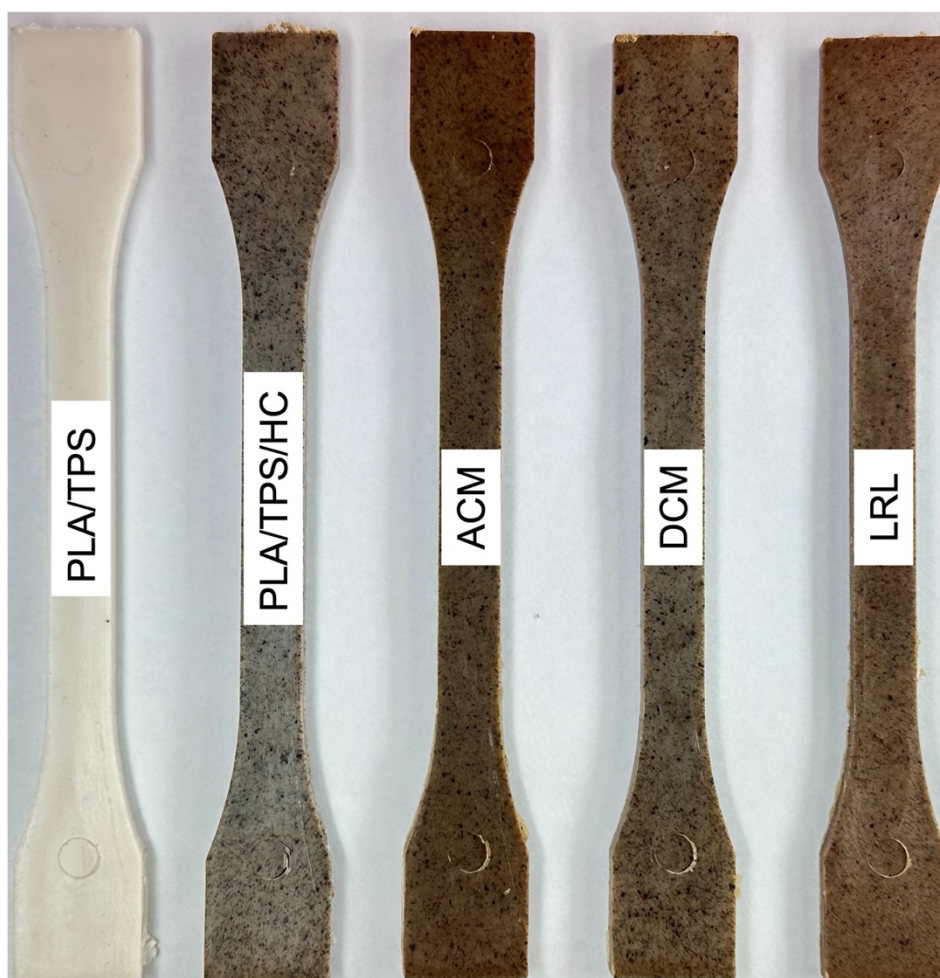
**Tabla IV.2.5.** Valores de índice de fluidez de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

Muestra	Índice de fluidez (g·10 min <sup>-1</sup> )
PLA/TPS	40 ± 5
PLA/TPS/HC	67 ± 6
ACM	68 ± 5
DCM	54,6 ± 7
LRL	52,7 ± 8

#### IV.2.5. Propiedades de color

El aspecto visual de la muestra de PLA/TPS y de los materiales compuestos de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizados puede observarse en la Figura IV.2.10. Además, la Tabla IV.2.6 recoge los valores de las coordenadas en el espacio de color CIELab para cada una de las formulaciones, así como la diferencia de color en comparación con la mezcla de PLA/TPS sin reforzar.

Como se observa en la Figura IV.2.10 la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta un color blanquecino, con unas coordenadas en el espacio CIELab de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de 84,7, 0,045 y 6,2 respectivamente. Tras la incorporación del refuerzo de harina de cáñamo a la mezcla de PLA/TPS se observa como la muestra adquiere una tonalidad marrón con un aspecto similar al de la madera. Esto se atribuye al color intrínseco del refuerzo lignocelulósico empleado. Además, se observa en la Tabla IV.2.6 que la incorporación del refuerzo en la mezcla de PLA/TPS reduce los valores de luminosidad ( $L^*$ ) y desplaza los valores de  $b^*$  hacia valores más altos, lo que indica un amarilleamiento de las muestras. Este comportamiento también fue observado por Yoksan *et al.* [152] tras incorporar diferentes cantidades de harina de lenteja de agua en mezclas de PLA/TPS. Por otro lado, se puede ver como en las muestras reforzadas con harina de cáñamo aparecen pequeñas manchas oscuras en la superficie del material. Esto puede ser debido a la formación de agregados del refuerzo lignocelulósico durante el procesado de las muestras a causa de su naturaleza altamente hidrofílica. La presencia de dichos agregados es más evidente en la muestra no compatibilizada, por lo que se deduce que la adición de compatibilizantes mejora la dispersión del refuerzo en la matriz polimérica, dando lugar a un color superficial más uniforme. Si se comparan los materiales compuestos compatibilizados, se puede ver en la Tabla IV.2.6 que los valores de  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  entre ellos son muy similares, lo que indica que la incorporación de compatibilizantes en la muestra de PLA/TPS/HC tiene un impacto mínimo en el color. Sin embargo, sí se observa que la muestra compatibilizada con ACM muestra un tono marrón más oscuro que el resto de muestras compatibilizadas, lo cual queda evidenciado en un valor de  $L^*$  más bajo y un ligero aumento de la coordenada  $b^*$ . Este tono más oscuro de la muestra compatibilizada con aceite maleinizado se atribuye al color rojo anaranjado que adquiere el aceite de cáñamo tras el proceso de maleinización y que se puede observar en la Figura IV.2.10 [58].



**Figura IV.2.10.** Aspecto visual de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

**Tabla IV.2.6.** Coordenadas CIELAB y diferencia total de color ( $\Delta E$ ) de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.

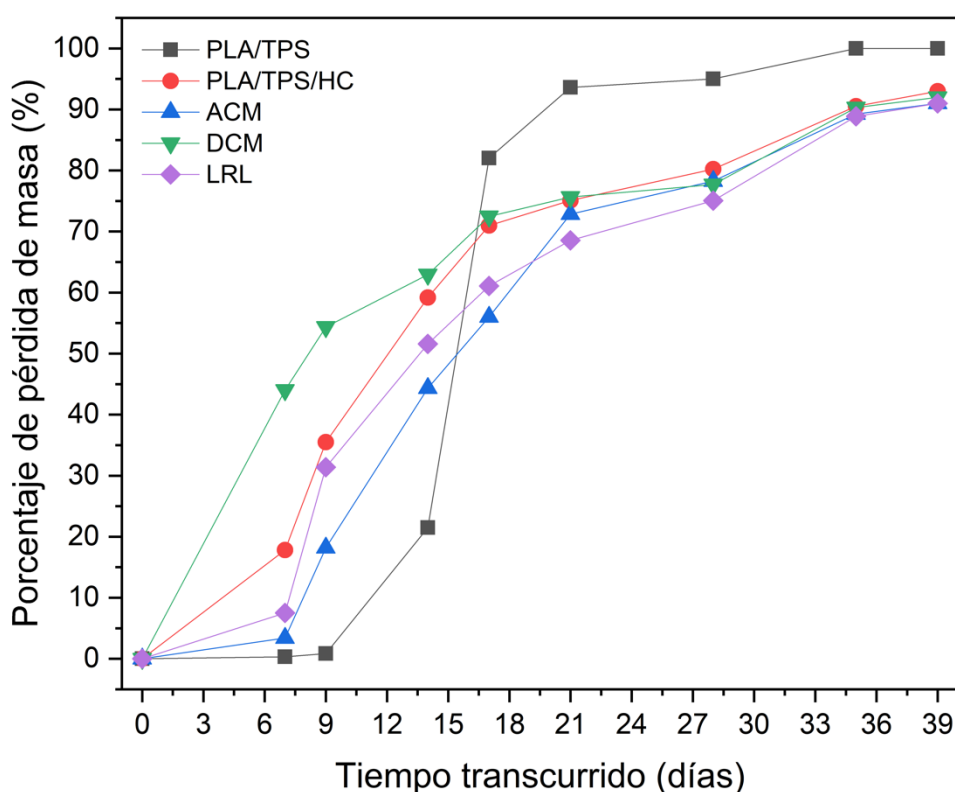
Muestra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E$
PLA/TPS	$84,7 \pm 0,01$	$0,045 \pm 0,03$	$6,2 \pm 0,02$	-
PLA/TPS/HC	$48,7 \pm 0,02$	$3,31 \pm 0,02$	$10,1 \pm 0,08$	$-36 \pm 0,01$
ACM	$40,5 \pm 0,01$	$5,03 \pm 0,06$	$14,7 \pm 0,05$	$-44,2 \pm 0,01$
DCM	$44,9 \pm 0,01$	$4,21 \pm 0,05$	$11,7 \pm 0,07$	$-39,8 \pm 0,01$
LRL	$43,7 \pm 0,01$	$6,25 \pm 0,05$	$11,8 \pm 0,05$	$-41 \pm 0,01$

#### IV.2.6. Desintegración en condiciones de compostaje

Se ha llevado a cabo un estudio de desintegración en condiciones de compostaje de las formulaciones desarrolladas en el presente trabajo con el objetivo de analizar el efecto del refuerzo lignocelulósico y de los compatibilizantes en la tasa de degradación de la muestra de PLA/TPS. En este caso, en la Figura IV.2.11 se observa la pérdida de peso durante el proceso de desintegración de la mezcla de PLA/TPS y de los materiales compuestos de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizados. Por otro lado, la Figura IV.2.12 muestra el aspecto visual de las diferentes muestras durante el proceso de desintegración llevado a cabo.

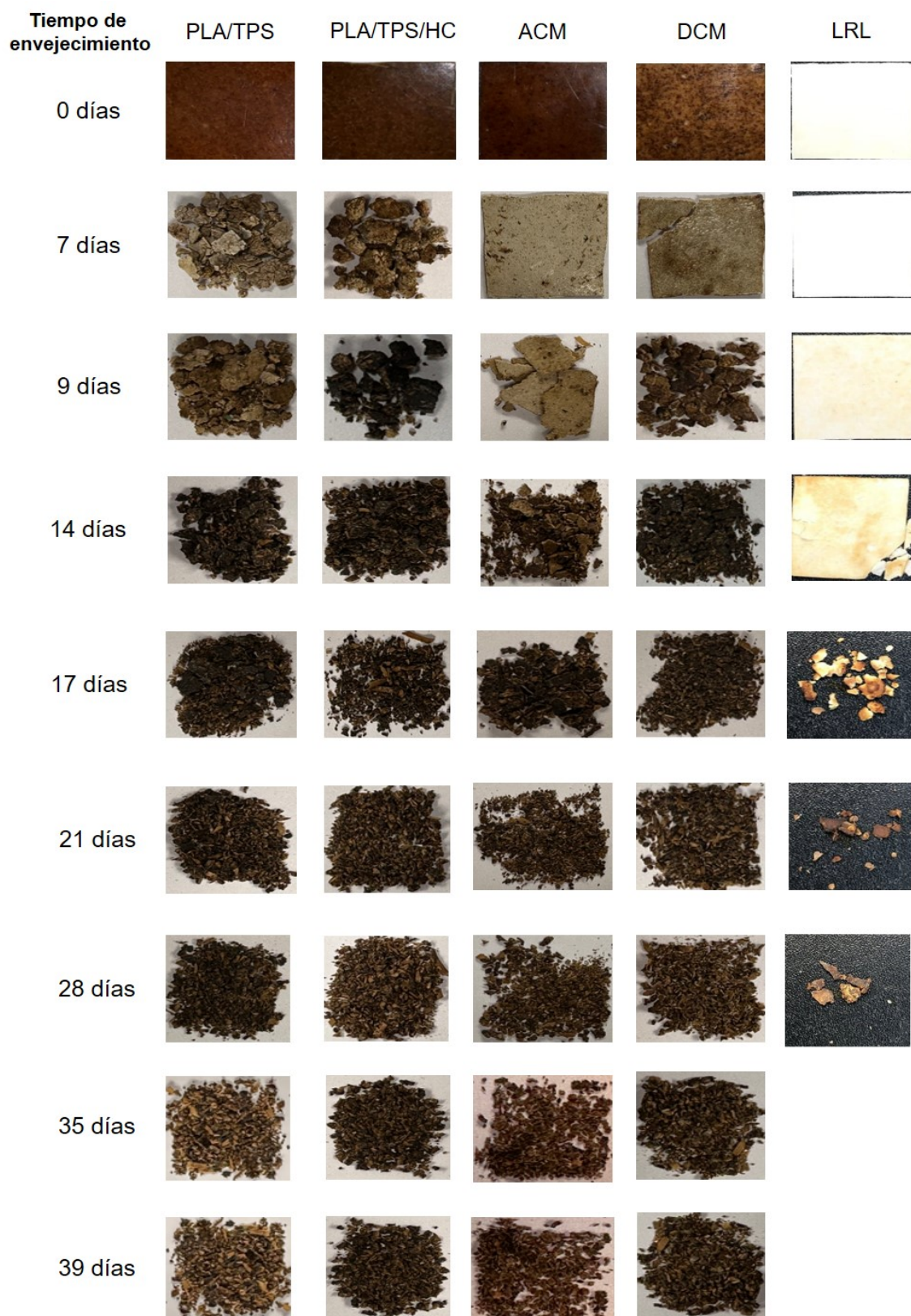
Como se observa en la Figura IV.2.11, la mezcla de PLA/TPS sin reforzar presenta un periodo de incubación de 9 días durante el cual la muestra sufre una desintegración mínima, con una pérdida de peso inferior al 1%. Después de dicho período, la muestra comienza a desintegrarse rápidamente, con una pérdida de peso superior al 90% al cabo de 21 días. Por otro lado, en la Figura IV.2.12 se puede observar como la mezcla de PLA/TPS se vuelve más blanca a los 7 días, fenómeno que también se observa en las muestras reforzadas con la harina de cáñamo. Este cambio de tonalidad se atribuye a un aumento de la cristalinidad del PLA, ya que su temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) está próxima a la temperatura a la cual se lleva a cabo el ensayo de desintegración, 58 °C, lo cual da lugar a un aumento de la movilidad de las cadenas y a una alineación de las mismas, incrementando su cristalinidad y, por tanto, aumentando la opacidad del material. Por otro lado, se puede observar como la incorporación del refuerzo de harina de cáñamo a la mezcla polimérica de PLA/TPS elimina su periodo de incubación, dando lugar a una rápida desintegración del material en los primeros 7 días, con una pérdida de masa cercana al 18% en dicho periodo. Además, en este punto, la muestra se vuelve quebradiza y pierde su integridad estructural como se puede ver en la Figura IV.2.12. La desaparición del periodo de incubación en la muestra PLA/TPS/HC se atribuye a la alta hidrofiliidad del refuerzo lignocelulósico, el cual facilita la transferencia de agua, enzimas y microorganismos a la matriz, acelerando así su desintegración durante los primeros días [126]. Sin embargo, se puede observar como la incorporación del residuo lignocelulósico en la muestra de PLA/TPS aumenta su tiempo de desintegración total, tiempo en el que se alcanza un 90% de pérdida de peso. En este caso en concreto se pasa de 21 días de la muestra sin reforzar a 35 días para la muestra reforzada con harina de cáñamo. Este aumento en el tiempo de desintegración total se atribuye a la menor velocidad de desintegración del refuerzo lignocelulósico en comparación con la del PLA y el TPS [153]. Finalmente, en la Figura IV.2.11, se puede observar que la incorporación de los diferentes compatibilizantes apenas afecta al tiempo total de

desintegración del material compuesto, obteniéndose un porcentaje de degradación del 90% a los 35 días para todas las muestras compatibilizadas. Sin embargo, se puede observar que los compatibilizantes sí influyen en el periodo de incubación de la muestra. En este caso, la adición de ACM y LRL aumentan dicho periodo de incubación del material compuesto, dando como resultado porcentajes de degradación del 3,4% y 7,5% a los 7 días respectivamente. Sin embargo, se puede observar en la Figura IV.2.12, que la muestra compatibilizada con ACM mantiene su integridad en este momento, mientras que la muestra compatibilizada con LRL está completamente fracturada. Esto pone de manifiesto la eficacia del aceite modificado como compatibilizante, ya que su incorporación mejora la interacción entre los distintos componentes del material compuesto, dificultando su desintegración durante los primeros días de ensayo. Además, se observa que la velocidad de desintegración de la muestra compatibilizada con ACM es inferior a la de la muestra reforzada sin compatibilizar a lo largo de todo el ensayo.



**Figura IV.2.11.** Pérdida de peso en relación con el tiempo de desintegración en compost controlado de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas.





**Figura IV.2.12.** Aspecto visual de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas durante el ensayo de desintegración en compost controlado.

## IV.3. Resultados y discusión del bloque III: Termoestables

Siguiendo con la utilización de derivados provenientes de la semilla de cáñamo en el ámbito de los biopolímeros, en este bloque se emplean los aceites de semilla de cáñamo modificados químicamente, epoxidados y maleinizados, para llegar a obtener materiales termoestables de origen biológico. En cuanto al aceite de cáñamo epoxidado (ACE) se emplea como resina base. Por otro lado, se lleva a cabo una combinación de endurecedores utilizando anhídrido metil náutico (MNA) de origen petroquímico y aceite de cáñamo maleinado (ACM). En este bloque se lleva a cabo una evaluación del impacto del ACM en las propiedades finales del material termoestable resultante. Inicialmente, se lleva a cabo un análisis de los grupos reactivos presentes en las materias primas, seguido por la evaluación de las propiedades termo-mecánicas de las muestras resultantes. El uso de los aceites modificados obtenidos permite ajustar las características de las resinas curadas en función de la composición de endurecedores utilizada. A continuación, se muestran los resultados obtenidos tras realizar la caracterización de las formulaciones elaboradas.

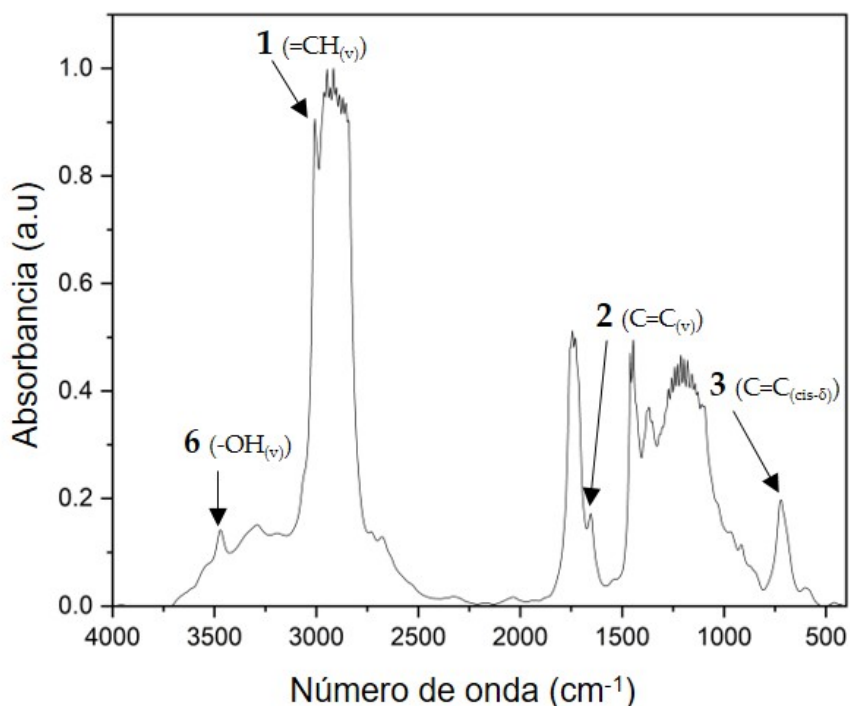
### IV.3.1. Propiedades químicas

En el presente apartado se muestran los resultados obtenidos tras caracterizar mediante FTIR los espectros del aceite de cáñamo virgen (AC), el aceite de cáñamo maleinado (ACM), el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) y el anhídrido metil náutico (MNA).

La Figura IV.3.1, Figura IV.3.2, Figura IV.3.3 y Figura IV.3.4 muestran los espectros de FTIR del AC, ACM, ACE y MNA, respectivamente. Se identifican los picos característicos de los dobles enlaces, siendo el primero (número 1) localizado a  $3010\text{ cm}^{-1}$  ( $=\text{CH}(\nu)$ ), asociado con la elongación de los enlaces cis-olefínicos. El segundo pico (número 2) se sitúa a  $1672\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}(\nu)$ ), atribuido a la elongación de olefinas cis disustituidas, mientras que el tercer pico (número 3) se encuentra a  $723\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{C}$  (cis- $\delta$ )), resultado de la combinación de la deformación fuera de plano y la vibración oscilante en olefinas cis disustituidas [154]. Como se evidencia en las Figura IV.3.2 y Figura IV.3.3, correspondientes a ACM y ACE respectivamente, los picos mencionados muestran una disminución en comparación con el aceite de cáñamo virgen. Esta disminución se atribuye a la reacción de estos dobles enlaces durante los procesos de maleinización y epoxidación, lo que conduce a una reducción en el número de dobles enlaces presentes

en ellos. Además, en la muestra de ACM (Figura IV.3.2), se observan dos picos que reproducen los presentes en el aceite de cáñamo virgen, ubicados en  $1781$  y  $1861\text{ cm}^{-1}$  (pico 4), relacionados con las vibraciones simétricas y asimétricas del carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) de los grupos anhídrido observados, respectivamente. Esto se atribuye al anhídrido maleico utilizado como reactivo en el proceso de maleinización del aceite de cáñamo virgen [155]. Esta propuesta ha sido respaldada por estudios donde se ha analizado el aceite de chía maleinizado, que es químicamente muy similar al ACM, utilizando RMN [156].

En este estudio, se concluyó que el pico característico en  $2,8\text{--}3,2\text{ ppm}$  se atribuye a los protones metileno y succínico creados después de la maleinización del aceite. Esto confirma la presencia de grupos reactivos de anhídrido maleico (MA) en el aceite maleinizado, que se utilizó como endurecedor por primera vez. En la muestra de ACE (Figura IV.3.3), se observa un nuevo pico en  $821\text{ cm}^{-1}$  (pico 5) en comparación con el aceite de cáñamo virgen, relacionado con la existencia del grupo oxirano ( $\text{COC}(\nu)$ ). Este grupo aparece debido a la inserción de oxígeno en los dobles enlaces a través del ácido peracético formado por epoxidación [157]. Finalmente, se puede ver un pico que aparece en todas las muestras a  $3470\text{ cm}^{-1}$  (pico 6), que está asociado con la elongación ( $\nu$ ) de  $-\text{OH}$ . Este pico se observa más alto en la muestra de ACE (Figura IV.3.3) porque está relacionado con la vibración del grupo hidroxilo y demuestra la formación de grupos  $-\text{OH}$  debido a la apertura del anillo epoxídico en el proceso de epoxidación [158].



**Figura IV.3.1.** Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo virgen (AC).

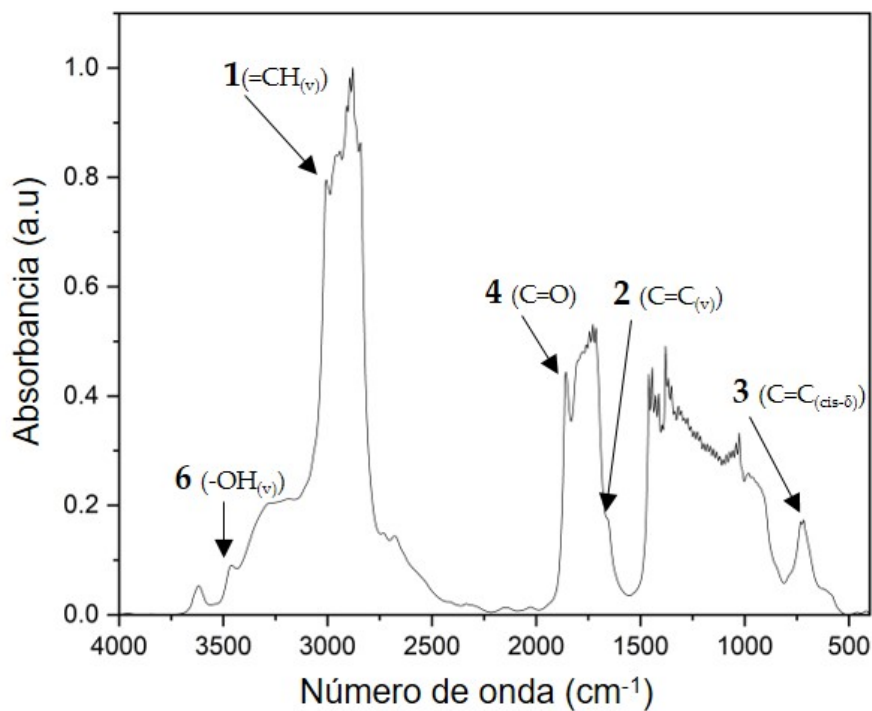


Figura IV.3.2. Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

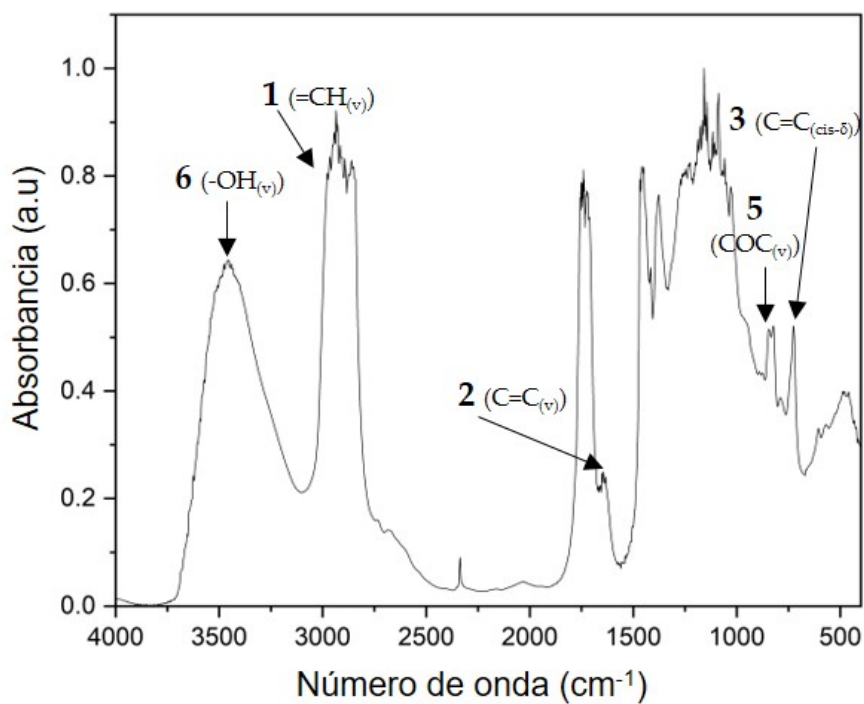


Figura IV.3.3. Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo epoxidado (ACE).

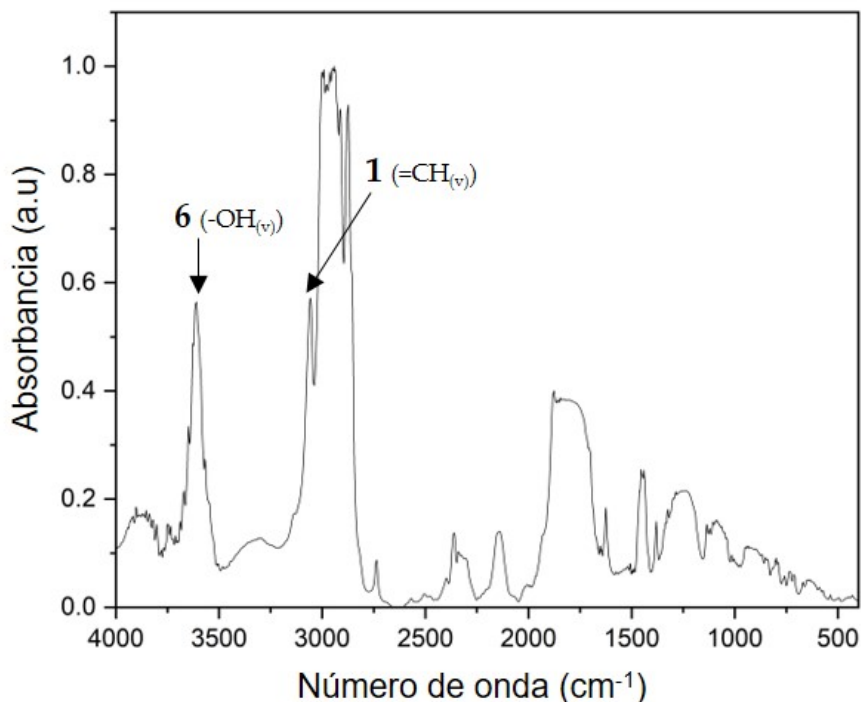


Figura IV.3.4. Espectro FTIR de la muestra del anhídrido metil náxico (MNA).

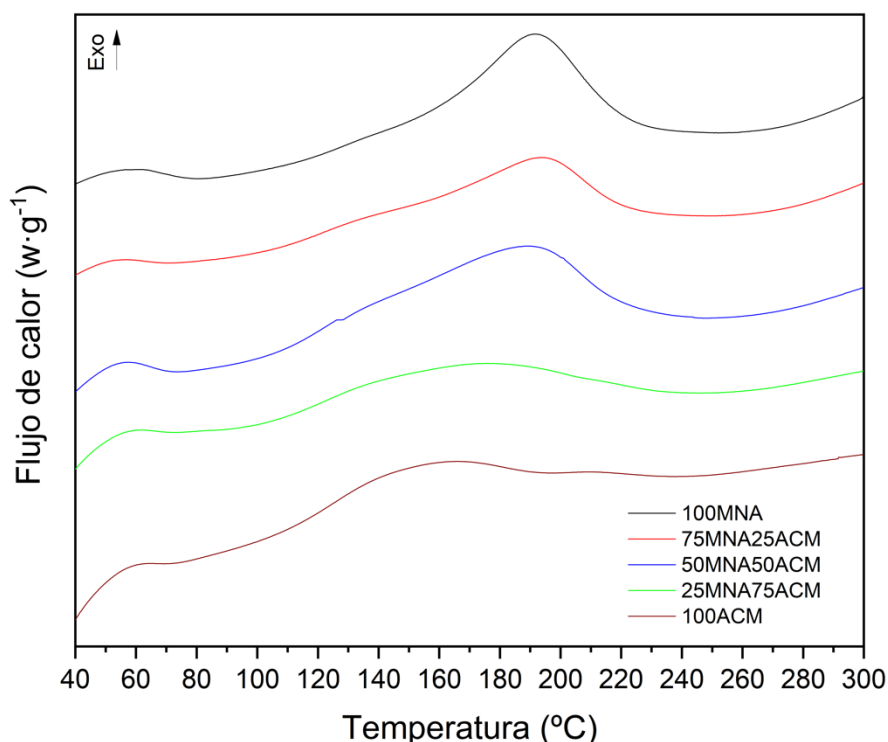
### IV.3.2. Propiedades térmicas

En el presente apartado se empleó la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para examinar el ciclo de curado de diversas resinas termoestables bajo estudio. La Figura IV.3.5 presenta las curvas DSC correspondientes a los ciclos de curado de estas resinas, mostrando los distintos picos exotérmicos que indican el proceso de reticulación. Se observan variaciones en las temperaturas inicial, pico y final de la reacción para las diferentes muestras.

Para la muestra de 100% MNA, se evidencia que el proceso de curado ocurre a temperaturas más elevadas en comparación con las demás, con una temperatura de inicio de 140 °C y una temperatura final del proceso alrededor de 225 °C. No obstante, al agregar ACM a las muestras, se observa una disminución en las temperaturas de inicio y final de la reacción, siendo esta disminución más pronunciada a medida que aumenta el contenido de ACM en la muestra. Por ejemplo, la muestra con un contenido del 100% de ACM presenta temperaturas de inicio y fin de curado de 111 °C y 210 °C, respectivamente, lo que representa una disminución significativa en comparación con la muestra 100MNA. Esta misma tendencia se refleja en la temperatura del pico, que indica la máxima velocidad de reacción. La adición de ACM a la muestra resulta en una disminución en la temperatura máxima de reticulación, siendo esta reducción más notable a medida que aumenta el contenido de ACM. Sin embargo, al agregar solo un

25% de ACM (75MNA25ACM), apenas se observa un efecto en la temperatura máxima de reticulación, obteniendo valores similares a la muestra 100MNA. Estos resultados sugieren que la reacción de ACE con ACM ocurre de manera más favorable que las reacciones con MNA, lo cual es consistente con los tiempos de gelificación observados, donde se ha notado que MNA conduce a valores de tiempo de gelificación más prolongados en comparación con ACM [159].

De manera similar, la entalpía muestra la misma tendencia descendente, disminuyendo a medida que aumenta el contenido de ACM (Tabla IV.3.1). En este caso, la entalpía máxima de reacción se obtiene con la mezcla 100MNA con un valor de  $189,40 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Por otro lado, el valor mínimo de entalpía de  $83,33 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  se alcanza con la muestra 100ACM. Por lo tanto, ACM conduce a una menor exotermicidad. Además, la muestra 75MNA25ACM también muestra una disminución en la entalpía a valores de  $141,30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ . Se obtienen valores menos exotérmicos debido a la estructura química de ACM, ya que estas macromoléculas aumentan de peso. Aun así, por otro lado, el número de grupos epóxido por gramo es menor que en MNA [37].



**Figura IV.3.5.** Comparación de los termogramas dinámicos de DSC del proceso de curado de diferentes muestras compuestas de aceite de cáñamo epoxidado (ACE) y contenidos variables de anhídrido metil náutico (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

**Tabla IV.3.1.** Principales parámetros de la prueba de DSC del proceso de curado de diferentes muestras compuestas de aceite de cáñamo epoxidado (ACE) y contenidos variables de anhídrido metil nádic (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

Código	Inicio (°C)	Temperatura pico (°C)	Final (°C)	Entalpía (J·g <sup>-1</sup> )	% Curado *
100MNA	145	191	225	189,4	93
75MNA25ACM	138	192	225	141,3	93
50MNA50ACM	122	188	216	135,4	90
25MNA75ACM	115	170	215	115,8	90
100ACM	111	155	210	83,3	85

\* Datos obtenidos en la determinación del porcentaje de curado de las muestras reticuladas.

Es un indicador favorable que todas las muestras presenten un alto porcentaje de curado. En las muestras que contienen MNA en su formulación, se alcanza un porcentaje de curado de al menos el 90%. Por otro lado, las muestras que contienen exclusivamente ACM como endurecedor muestran un porcentaje de curado del 85%. Este resultado es alentador, ya que el porcentaje de curado obtenido con una muestra que contiene un 100% de MNA no difiere significativamente del obtenido con un 100% de ACM.

### IV.3.3. Propiedades termo-mecánicas

Propiedades Termo-Mecánicas: En el contexto de materiales termoestables, el tiempo de gelificación es un parámetro de suma importancia, pues marca el punto en el cual el material deja de fluir y se vuelve no procesable. Este tiempo, esencial para el manejo y la manipulación de tales materiales, se determina generalmente mediante el uso de un reómetro, donde se considera el momento en que se alcanza un ángulo de fase específico, comúnmente establecido en 45°. En el estudio realizado, se evaluaron diversas mezclas utilizando este enfoque, analizando el comportamiento del tiempo de gelificación en relación con la composición de los materiales. La Tabla IV.3.2 muestra los datos más relevantes para esta prueba: el inicio del proceso de curado ( $\delta \approx 90^\circ$ ), el final ( $\delta \approx 0^\circ$ ) y el punto intermedio o tiempo de gelificación ( $\delta = 45^\circ$ ). Al observar estos resultados, se puede ver que a medida que aumenta la cantidad de ACM, también aumenta la velocidad de reacción y la reticulación de estas mezclas, reduciendo así el tiempo de curado. En este caso, la muestra que contiene 100% de MNA (100MNA) tiene

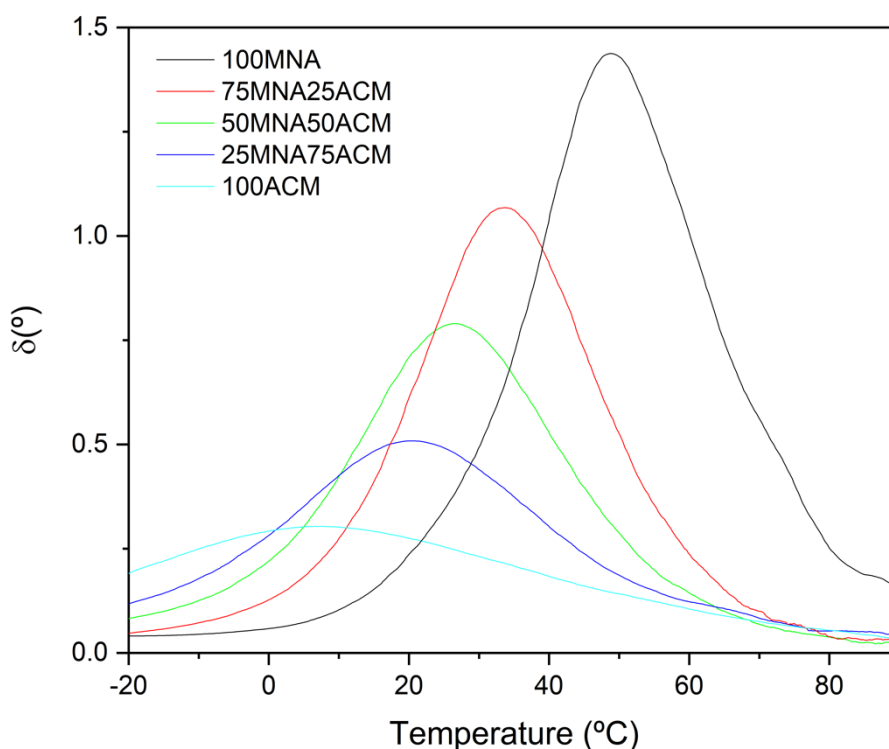
un inicio de reticulación de 10200 s, un tiempo de gelificación de 11500 s y un final de reticulación de 15270 s. Sin embargo, después de incorporar un 25% de ACM, que se refiere a la muestra 75MNA25ACM, se observa que estos valores disminuyen, con un inicio de reticulación de 4690 s, un tiempo de gelificación de 5433 s y un inicio de reticulación de 7900 s. Finalmente, la muestra que contiene 100% de ACM como endurecedor (100ACM) muestra un valor de inicio de reticulación de 555 s, un tiempo de gelificación de 1006 s y, finalmente, un final de reticulación de 1920 s. Esta reducción en el tiempo de curado de las muestras que contienen ACM sugiere que el grupo anhídrido incluido en el ACM es más reactivo que el MNA, por lo que la reticulación es más rápida [160]. La reducción en los tiempos de gelificación, como se observa en este estudio, es un aspecto fascinante en el ámbito de los compuestos, ya que conlleva a una disminución en la formación de partículas precipitadas que podrían resultar en la separación de fases y en la creación de un material heterogéneo [161]. Además, esta disminución en los tiempos de curado tiene implicaciones significativas a nivel industrial, ya que permite la fabricación de materiales completamente curados en un periodo de tiempo considerablemente menor. Esto no solo implica una mayor eficiencia en los procesos de producción, sino también la posibilidad de una mayor velocidad de respuesta a las demandas del mercado, lo que puede traducirse en una ventaja competitiva para las empresas. En resumen, la capacidad de controlar y reducir los tiempos de gelificación y curado abre nuevas oportunidades en el diseño y fabricación de materiales compuestos con propiedades mejoradas y tiempos de producción optimizados.

**Tabla IV.3.2.** Datos más relevantes obtenidos del reómetro sobre el proceso de curado del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con anhídrido metil nádic (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

Código	Inicio Entrecruzado ( $\delta \approx 90^\circ$ ) (s)	Tiempo de Gel ( $\delta = 45^\circ$ ) (s)	Final Entrecruzado ( $\delta \approx 0^\circ$ ) (s)
100MNA	10,200	11,500	15,270
75MNA25ACM	4690	5433	7900
50MNA50ACM	2000	2649	3690
25MNA75ACM	920	1350	2900
100ACM	555	1006	1920



Una vez que todas las muestras de ACE curadas y postcuradas, reticuladas con las mezclas de MNA/ACM, fueron caracterizadas con el reómetro, se observó que modificar la proporción de MNA/ACM en las muestras provocó un cambio en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los materiales. El ángulo de fase ( $\delta$ ) se muestra en la Figura IV.3.6, y los valores obtenidos para la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se recopilan en la Tabla IV.3.3. Se evidencia que la  $T_g$  disminuye a medida que aumenta la cantidad de ACM en las mezclas de MNA/ACM. La muestra con la  $T_g$  más alta es la 100MNA con un valor de 48,7 °C. Por otro lado, se observa una disminución significativa en la  $T_g$  con la adición de ACM, siendo el valor más bajo de  $T_g$  para la muestra con 100% de contenido de ACM con un valor de 6,8 °C. Además, esta reducción en la  $T_g$  después de la incorporación de ACM conduce a materiales con mayor ductilidad. Esto es más notable en aquellas muestras con altos contenidos de ACM, donde los valores de  $T_g$  están por debajo de la temperatura ambiente. En resumen, a medida que la  $T_g$  disminuye, el material experimenta una transición de un estado quebradizo a uno más dúctil.



**Figura IV.3.6.** Variación del ángulo de fase para resinas basadas en ACE entrecruzadas con una mezcla de aceite de linaza maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA).

**Tabla IV.3.3.** Valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para las resinas basadas en ACE y entrecruzadas con una mezcla de aceite de linaza maleinizado (ACM) y anhídrido metilnádico (MNA).

Código	$T_g$ (°C)
100MNA	48,7
75MNA25ACM	33,7
50MNA50ACM	26,7
25MNA75ACM	20,1
100ACM	6,8

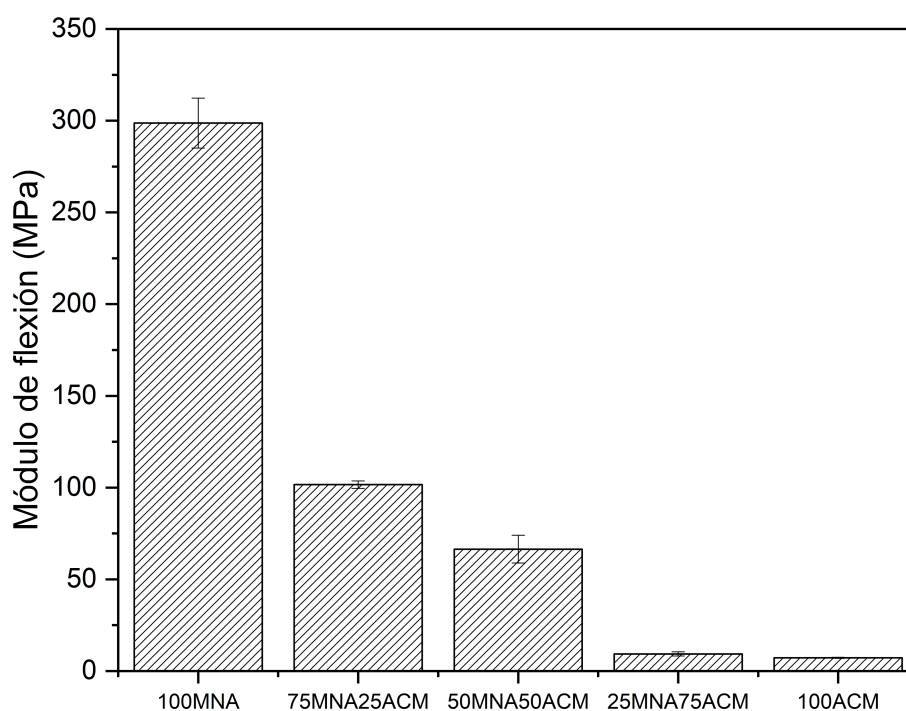
### IV.3.4 Propiedades mecánicas

El análisis de las propiedades mecánicas es fundamental para comprender el comportamiento de materiales en diversas aplicaciones. En esta sección, se abordarán los resultados obtenidos en cuanto a la resistencia a la flexión, el módulo de flexión de las muestras ensayadas, la resistencia a la dureza y al impacto. A través de las mediciones realizadas, se explorarán las variaciones en las propiedades mecánicas en función de la composición de los materiales evaluados, ofreciendo una visión detallada de su comportamiento ante fuerzas aplicadas.

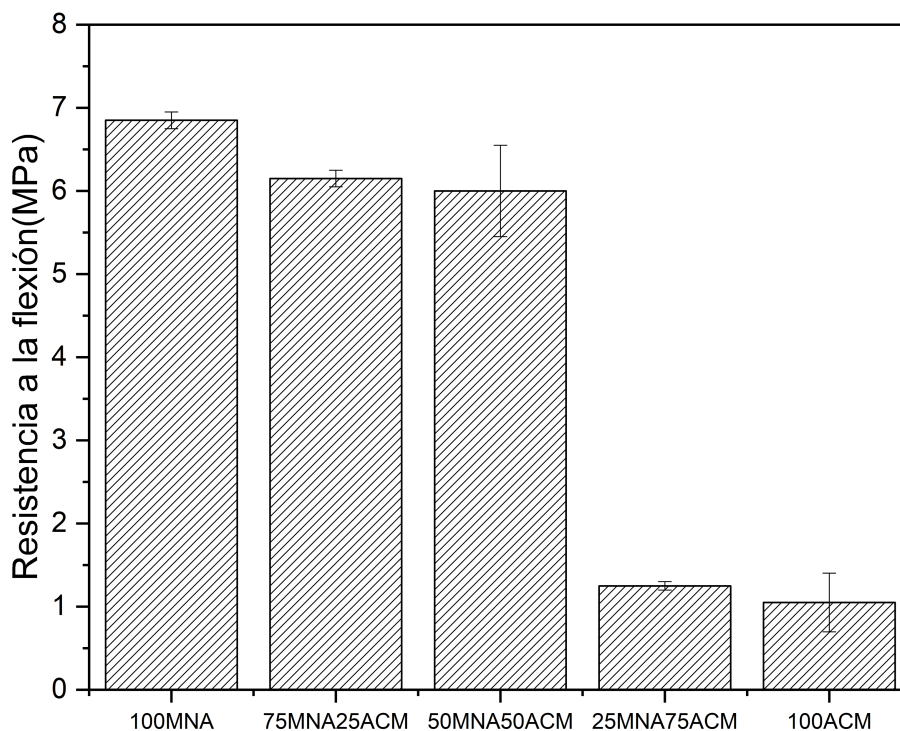
La Figura IV.3.7 y la Figura IV.3.8 presenta los datos de resistencia a la flexión y módulo de flexión para las muestras analizadas, respectivamente. En la Figura IV.3.7, se observa que el módulo de flexión de la muestra 100MNA alcanza aproximadamente 300 MPa. En contraste, la presencia de ACM en las muestras resulta en una menor rigidez, la cual decrece con el aumento del contenido de ACM y la disminución del contenido de MNA. En particular, una proporción del 75% de MNA conduce a una reducción significativa en el módulo de flexión, disminuyendo a 100 MPa, lo que representa una disminución del 195%. Esta tendencia se acentúa a medida que aumenta el porcentaje de ACM, llegando a un módulo de 7 MPa para la muestra con un contenido del 100% de ACM.

La Figura IV.3.8 representa la resistencia a la flexión de las muestras probadas. En este contexto, se observa una tendencia similar a la del módulo de flexión, es decir, a medida que aumenta la proporción de ACM en las muestras, la resistencia a la flexión decrece en comparación con la muestra 100MNA. En particular, se evidencia cómo la resistencia a la flexión disminuye desde casi 7 MPa para la muestra 100MNA hasta 1 MPa para la muestra con el contenido más alto de ACM (100ACM). Este declive en las

propiedades mecánicas de resistencia se vincula con la composición química de los endurecedores empleados. Por un lado, el MNA, se caracteriza por ser un anhídrido cíclico, confiere rigidez a la mezcla; mientras que, por otro lado, el ACM, compuesto por triglicéridos, otorga flexibilidad a las muestras que lo incorporan [156]. Rösch y Mülhaupt [119] obtuvieron polímeros de reticulación altamente flexibles y parecidos a la goma utilizando anhídridos como matriz epoxi de aceite de soja epoxidado de base biológica. Además de encontrarse los resultados plasmados en figuras también se encuentran en forma de tabla en la Tabla IV.3.4.



**Figura IV.3.7.** Resultados del módulo de flexión en el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metilnádico (MNA).



**Figura IV.3.8.** Resultados de la resistencia a la flexión en el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA).

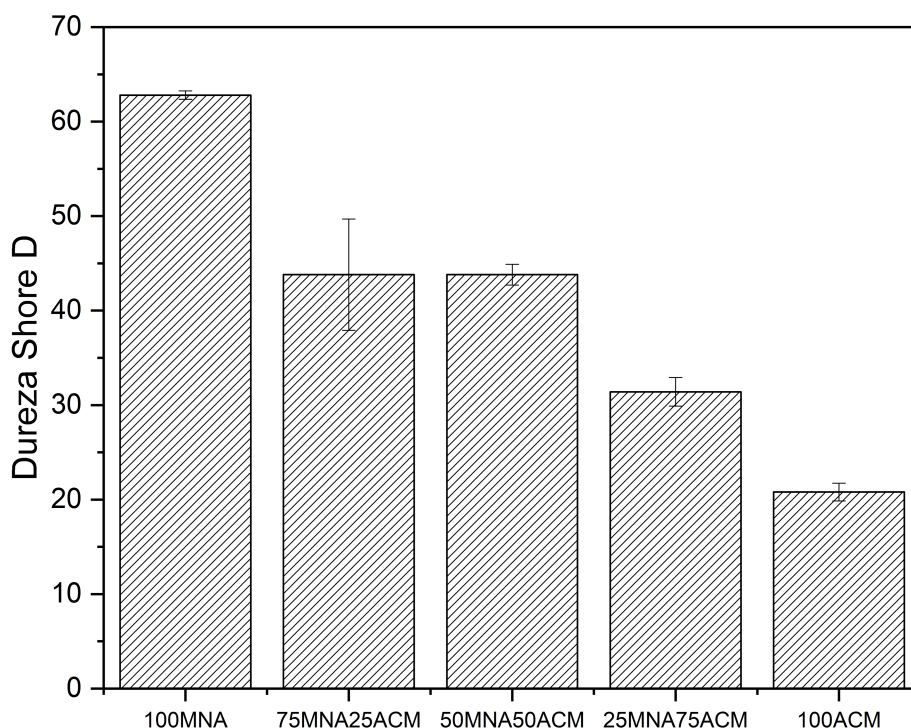
**Tabla IV.3.4.** Datos más relevantes obtenidos del ensayo de flexión sobre las mezclas del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con anhídrido metil nádic (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM).

Código	Módulo de flexión (MPa)	Resistencia a la flexión (MPa)
100MNA	298,7 ± 13,6	6,8 ± 0,1
75MNA25ACM	101,6 ± 2,1	6,2 ± 0,1
50MNA50ACM	66,5 ± 7,6	6 ± 0,6
25MNA75ACM	9,3 ± 1,1	1,2 ± 0,1
100ACM	7,2 ± 0,3	1,1 ± 0,3

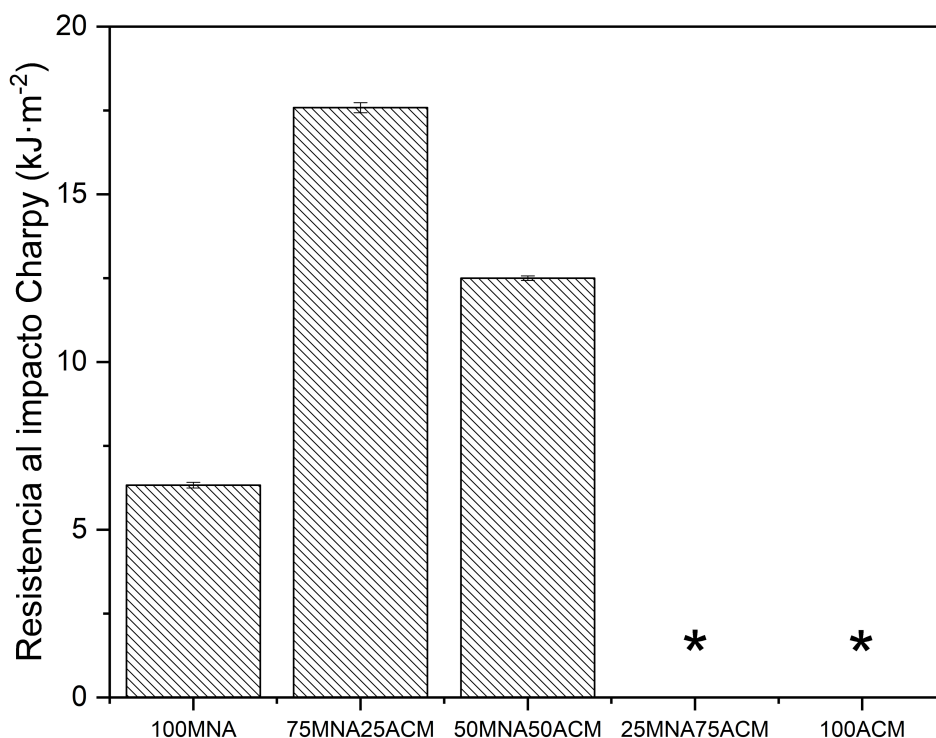
En contraste, la Figura IV.3.9. muestra los resultados de dureza Shore D de las muestras. De manera análoga a la resistencia a la flexión, se aprecia una disminución en la dureza conforme aumenta el contenido de ACM en las muestras. Cabe destacar el máximo de dureza alcanzado por la muestra reticulada con 100% de MNA, obteniendo un valor de 63 Shore D. Este valor guarda concordancia con los datos encontrados en

la literatura al reticular aceite de soja epoxidado con anhídrido maleico, alcanzando un valor de 70 Shore D. A medida que se incrementa el contenido de ACM, la dureza decrece en las muestras, llegando al valor más bajo en la muestra reticulada con 100% de ACM, marcando 21 Shore D. Además, se nota que las muestras reticuladas con 75% y 50% de MNA muestran valores similares, rondando los 44 Shore D.

Finalmente, se muestran los resultados de la absorción de energía en las diferentes muestras obtenidas después de realizar el ensayo de impacto Charpy, como se muestra en la Figura IV.3.10. Como se puede observar en la Figura IV.3.10, dos de las cinco muestras sometidas al ensayo de impacto (25MNA75ACM y 100ACM) no se rompieron y, por lo tanto, no se dispone de valores. En este caso, se puede apreciar que el valor obtenido en la muestra 100MNA,  $6,3 \text{ kJ/m}^2$ , es menor que el obtenido en la muestra 75MNA25ACM, que es de  $17,6 \text{ kJ/m}^2$ , un aumento del 180%. Además, la muestra 50MNA50ACM presenta un valor muy similar al de la muestra anterior, ya que el valor obtenido es de  $17 \text{ kJ/m}^2$ . Este aumento en la absorción de energía por impacto corrobora el aumento en la ductilidad debido a la presencia de ACM en las muestras.



**Figura IV.3.9.** Resultados del ensayo de dureza Shore D para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA).



**Figura IV.3.10.** Resultados del ensayo de resistencia al impacto Charpy para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA). \*Muestras que no rompieron en el ensayo.

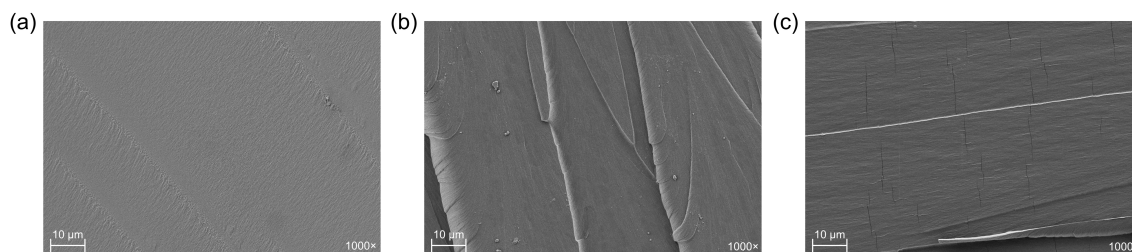
**Tabla IV.3.5.** Datos obtenidos tras someter a las muestras al ensayo de dureza y de impacto para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA).

Código	Dureza Shore D	Resistencia al impacto (kJ·m <sup>-2</sup> )
100MNA	62,8 ± 0,4	6,3 ± 0,08
75MNA25ACM	43,8 ± 5,9	17,5 ± 0,2
50MNA50ACM	43,8 ± 1,1	12,5 ± 0,06
25MNA75ACM	31,4 ± 1,5	-
100ACM	20,8 ± 0,9	-

### IV.3.5. Propiedades morfológicas

En el presente apartado se plasman las imágenes obtenidas de las superficies fracturadas de las muestras después de la prueba de impacto Charpy utilizando microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM). Las imágenes

obtenidas mediante FESEM se muestran en la Figura IV.3.11, donde se pueden apreciar las superficies fracturadas de las muestras sujetas a la prueba de impacto Charpy. En primer lugar, la Figura IV.3.11a representa la muestra con un contenido del 100% de MNA. En esta imagen, se observa una superficie de fractura lisa, lo cual es típico de materiales rígidos y frágiles. Esta característica es consistente con la naturaleza del MNA y confirma la rigidez del material en esta composición. Por otro lado, al analizar las Figura IV.3.11b y c, correspondientes a muestras con un aumento gradual en el contenido de ACM, se observa un cambio significativo en la morfología de la superficie fracturada. A medida que aumenta el contenido de ACM, la superficie deja de ser lisa y se hacen evidentes grietas y deformaciones. Este cambio en la morfología sugiere una mayor capacidad de deformación plástica o ductilidad en las muestras con mayores concentraciones de ACM. Estos hallazgos están directamente relacionados con los resultados obtenidos en las pruebas mecánicas, donde se observó un aumento en la ductilidad a medida que aumentaba el contenido de ACM en las muestras. En conjunto, estos datos refuerzan la relación entre la composición química de las muestras y sus propiedades mecánicas, proporcionando una comprensión más completa del comportamiento de los materiales frente a la prueba de impacto Charpy. Del mismo modo, Domínguez-Candela *et al.* [162] informan que, al aumentar el contenido de aceite en la muestra, la mezcla resultante da lugar a un material más dúctil.



**Figura IV.3.11.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la superficie de fractura de las muestras a 1000x: (a) 100MNA, (b) 75MNA25ACM y (c) 50MNA50ACM.





## **V. CONCLUSIONES**



## V.1. Conclusiones parciales

Siguiendo los objetivos específicos que fueron delineados en el contexto de la presente tesis, a continuación, se resumen de manera concisa las conclusiones más significativas que se han derivado de cada uno de los bloques de investigación abordados.

### ***Bloque I: Plastificante***

Los resultados de este bloque proporcionan resultados claros de la efectividad del aceite maleinado de semilla de cáñamo (ACM) como plastificante en blends de PLA/TPS. La adición de ACM en estas mezclas, en concentraciones que varían entre 2,5 phr y 10 phr, ha demostrado mejorar de manera significativa diversas propiedades de los materiales resultantes. Se observó un aumento notable del 155% en la elongación a la rotura y una mejora del 65% en la energía de impacto absorbida con la adición de 7,5 phr de ACM, lo que condujo a una disminución en la dureza del material. Estos resultados sugieren que el ACM facilita la movilidad de las cadenas poliméricas, lo que a su vez aumenta el grado de cristalinidad y mejora la compatibilidad entre el PLA y el TPS.

Los análisis morfológicos revelaron cambios significativos en la estructura de la mezcla, con una reducción en la visibilidad de los dominios esféricos característicos del TPS y la formación de filamentos tras la rotura dúctil, lo que indica una mayor homogeneidad en la mezcla. A nivel térmico, se observó una estabilidad en parámetros como la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), atribuible a las interacciones químicas entre los grupos maleicos y los grupos hidroxilo presentes en los polímeros, así como a la presencia de antioxidantes en el ACM. Además, las pruebas de desintegración bajo condiciones de compostaje indicaron que la biodegradabilidad de las mezclas no se vio comprometida con la adición de ACM. Aunque se observó un ligero retraso en el proceso de descomposición, este efecto fue mínimo y no afectó significativamente la capacidad de los materiales para degradarse de manera natural.

En resumen, los resultados obtenidos respaldan el uso del ACM como plastificante y compatibilizante de origen orgánico para su uso en diversas mezclas poliméricas, ofreciendo mejoras significativas en las propiedades mecánicas y morfológicas sin comprometer la biodegradabilidad de los materiales. Estos resultados resaltan el potencial del ACM como una opción prometedora para mejorar las características de los

materiales bioplásticos basados en PLA/TPS, lo que contribuye a avanzar hacia soluciones más sostenibles en la industria de los polímeros.

### ***Bloque II: Compatibilizante***

Los resultados obtenidos en este bloque confirman que el residuo obtenido tras la extrusión en frío de la semilla de cáñamo puede ser utilizado como carga lignocelulósica (HC), aprovechando el aceite maleinizado de semilla de cáñamo como compatibilizante, lo que ha llevado a la obtención de materiales con un alto rendimiento medioambiental. La carga de HC, incorporada en un 15% en blends de PLA/TPS, fue objeto de evaluación para determinar la influencia de diferentes agentes compatibilizantes en las mezclas.

Se observó que la adición de HC tuvo un impacto significativo en la disminución de las propiedades mecánicas a tracción de la mezcla de PLA/TPS, lo que se tradujo en una reducción en la resistencia a la tracción, el módulo de Young y la elongación en la rotura. Este efecto puede atribuirse a fenómenos de concentración de estrés y a la interacción limitada entre el residuo de HC y la matriz polimérica. Por otro lado, la introducción de diferentes agentes compatibilizantes tuvo un efecto limitado en las propiedades a tracción de la muestra no compatibilizada (PLA/TPS/HC), manteniendo valores similares para el módulo de Young, la resistencia a tracción y la elongación en la rotura. Sin embargo, se destacó el aceite de cáñamo maleinizado (ACM), que incrementó significativamente la elongación en la rotura en un 27,3%, gracias a una mejorada compatibilidad entre PLA, TPS y HC, así como al efecto plastificante del ACM. Al examinar la superficie de fractura, se observó que el refuerzo de HC aumentó la rugosidad, lo que resultó en una separación de fases entre el PLA y el TPS, evidenciando una mayor fragilidad. Por el contrario, la compatibilidad con ACM mejoró la homogeneidad y redujo la separación de fases, lo que a su vez mejoró la ductilidad.

En resumen, esta investigación resalta la compleja relación entre el refuerzo de HC, los agentes de compatibilidad y las propiedades de los compuestos de PLA/TPS. Se destaca especialmente el papel fundamental de la compatibilidad, especialmente cuando se utiliza ACM, en la mejora de la mezcla, elevando propiedades específicas del material y prolongando su degradación. Estos hallazgos presentan una perspectiva prometedora para el desarrollo de biocompuestos sostenibles, destacando la eficacia del empleo de ACM como agente compatibilizante en materiales compuestos reforzados con cargas naturales, lo que conlleva una mejora general de sus propiedades y abre camino a una vía prometedora para la fabricación de biocomposites sostenibles.

**Bloque III: Termoestables**

En el bloque III de esta investigación se ha profundizado en las aplicaciones de los aceites de cáñamo modificados para el desarrollo de resinas termoestables, centrándose específicamente en el ACE como matriz y el ACM como endurecedor. Los resultados obtenidos revelaron cambios notables al reemplazar parcialmente el endurecedor petroquímico MNA por ACM en las matrices de ACE. Se observó una reducción significativa en el tiempo de gelificación con el aumento del contenido de ACM, indicando una mayor reactividad durante el proceso de curado. Además, se evidenció una disminución en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), lo que sugiere una transición hacia una mayor flexibilidad en el material. En cuanto a las propiedades mecánicas, se registró una mejora notable en la ductilidad de las resinas, con un incremento del 180% en la absorción de energía por impacto, gracias a la presencia de cadenas flexibles provenientes del ACM.

Basándonos en estos resultados, se concluye que la muestra 75MNA25ACM exhibe un equilibrio óptimo en comparación con la muestra 100MNA, presentando una mayor flexibilidad y un tiempo de curado más corto. Esta composición no solo ofrece un mayor contenido renovable, sino que también permite ajustar las propiedades mecánicas y térmicas del material, lo que lo hace altamente adaptable a diversas aplicaciones industriales. Las resinas termoestables desarrolladas, gracias a sus propiedades mejoradas, podrían encontrar aplicaciones en una variedad de sectores industriales, incluyendo construcción, automoción, aeroespacial, electrónica y marina.

En resumen, la investigación sobre las resinas termoestables basadas en ACE y ACM ha demostrado su potencial para ofrecer materiales con propiedades mejoradas y una mayor sostenibilidad ambiental. El ajuste del contenido de ACM permite obtener materiales con diferentes niveles de flexibilidad, lo que contribuye a su versatilidad en aplicaciones industriales y su idoneidad para la fabricación de productos respetuosos con el medio ambiente. Este enfoque representa un avance significativo hacia el desarrollo de materiales más sostenibles y eficientes en diversos campos industriales.

## V.2. Conclusión general

La presente tesis doctoral se ha centrado en explorar las múltiples posibilidades que ofrece la semilla de cáñamo como un recurso funcional de gran relevancia en la obtención de formulaciones de alto rendimiento medioambiental. Entre las aplicaciones de este recurso, se destacan el desarrollo de derivados del aceite de semilla de cáñamo, en particular, el ACE y ACM, que se han empleado con éxito como componentes aditivos y materias primas en la producción de polímeros tanto termoplásticos como termoestables. El ACE ha demostrado su eficacia como matriz en resinas termoestables, mientras que el ACM se ha aplicado como plastificante y compatibilizante en polímeros termoplásticos, así como endurecedor en resinas.

Asimismo, se ha estudiado el empleo de fibras de cáñamo (HC) como carga lignocelulósica en la obtención de formulaciones de polímeros bioplásticos de ácido poliláctico (PLA) y almidón termoplástico (TPS). Este enfoque ha permitido desarrollar formulaciones con un alto contenido de componentes de origen biológico, lo que contribuye significativamente a la sostenibilidad ambiental y al uso eficiente de recursos. Por lo tanto, los resultados obtenidos en esta tesis doctoral demuestran que las aplicaciones de la semilla de cáñamo representan una vía prometedora para la obtención de formulaciones con un elevado rendimiento medioambiental. Estas formulaciones no solo presentan ventajas ecológicas significativas, sino que también resultan ser más competitivas a nivel industrial debido a la reducción de los costos de producción. Además, en el contexto de la industria del envase y embalaje, las formulaciones desarrolladas son biodegradables, lo que abre nuevas perspectivas en la búsqueda de soluciones sostenibles en este sector.

En relación a las investigaciones que están por venir, es relevante señalar que la semilla de cáñamo, debido a su variada composición, ofrece un amplio abanico de posibilidades para su empleo en diversas áreas, lo que anticipa la apertura de nuevas líneas de investigación. Como se ha mencionado a lo largo de toda la tesis, unos de los plastificantes más interesantes son los aceites de cáñamo modificados. Estos aceites presentan un potencial versátil y pueden desempeñar un papel fundamental en la mejora de las propiedades de una variedad de polímeros termoplásticos. Por ejemplo, podrían considerarse como valiosos aditivos plastificantes en polímeros como el PLA o el TPS de manera individual, lo que agrega un nivel adicional de adaptabilidad y funcionalidad a estos materiales. En lo que concierne a la harina de semilla de cáñamo, su destacado contenido proteico presenta una interesante versatilidad, ya que puede utilizarse en la creación de películas biodegradables y comestibles destinadas a la industria

alimentaria. Esta propiedad no solo abre nuevas perspectivas de investigación, sino que también plantea la posibilidad de explorar diversas alternativas para mejorar aún más su aplicabilidad en el ámbito alimentario. Entre estas oportunidades de estudio se incluyen la evaluación de diferentes plastificantes, como los mencionados con anterioridad, que puedan potenciar sus propiedades de envasado y la investigación sobre la incorporación de nanocargas, con el fin de optimizar sus características y funcionalidades en esta área en particular.





## **VI. REFERENCIAS**



## VI.1. Referencias

- [1] Letcher, T.M., *Global warming—a complex situation*, in *Climate change*. 2021, Elsevier. 3-17.
- [2] Gobierno de España. *Informe de inventario nacional gases de efecto invernadero*. 2023 07 de Julio de 2023]; Disponible en: [https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei/es\\_nir\\_edicion2023\\_tcm30-560374.pdf](https://www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/sistema-espanol-de-inventario-sei/es_nir_edicion2023_tcm30-560374.pdf).
- [3] Xu, Y.Q. and Qu, J.P., *Mechanical and rheological properties of epoxidized soybean oil plasticized poly (lactic acid)*. *Journal of applied polymer science*, 2009. **112**(6):3185-3191.
- [4] Balart, J., *et al.*, *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)*. *Composites Part B: Engineering*, 2016. **86**:168-177.
- [5] Akinoso, R., Aboaba, S., and Olajide, W., *Optimization of roasting temperature and time during oil extraction from orange (Citrus sinensis) seeds: A response surface methodology approach*. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 2011. **11**(6).
- [6] Statista. 2023 07 de Julio de 2023]; Disponible en: <https://www.statista.com/statistics/263978/global-vegetable-oil-production-since-2000-2001>.
- [7] Sharma, M., Gupta, S., and Mondal, A., *Production and trade of major world oil crops*. *Technological Innovations in Major World Oil Crops, Volume 1: Breeding*, 2012:1-15.
- [8] Nde, D.B. and Foncha, A.C., *Optimization methods for the extraction of vegetable oils: a review*. *Processes*, 2020. **8**(2):209.
- [9] Salina, H.F., *et al.*, *Enzyme assisted aqueous extraction and phenolic antioxidants of onion oil*. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 2013. **2**(5):949-955.
- [10] Wang, Y. and Wei, W., *Optimization of ultrasound-assisted extraction of PhysalisalkekengiL. var. francheti seed oil*. *Chemical Engineering Transactions*, 2015. **46**:1387-1392.

- [11] Taghvaei, M., *et al.*, *Optimization of microwave-assisted extraction of cottonseed oil and evaluation of its oxidative stability and physicochemical properties*. Food chemistry, 2014. **160**:90-97.
- [12] Diofanor, A., Piedad, M., and Raúl, J., *Effect of the process parameters on the oil extraction yield during supercritical fluid extraction from grape seed*. Contemporary Engineering Sciences, 2018. **11**:611-617.
- [13] Bhuiya, M., *et al.*, *Optimisation of oil extraction process from Australian native beauty leaf seed (Calophyllum inophyllum)*. Energy Procedia, 2015. **75**:56-61.
- [14] Guédé, S., *et al.*, *Optimization of screw press extraction of Citrillus lanatus seed oil and physicochemical characterization*. European Food Research and Technology, 2017. **5**:35-46.
- [15] Mas' ud, F., *et al.*, *Optimization of mango seed kernel oil extraction using response surface methodology*. Oilseed and fats Crops and Lipids, 2017. **24**(5):D503.
- [16] Adepoju, T. and Olawale, O., *Optimization and predictive capability of RSM using controllable variables in Azadiracha indica oilseeds extraction process*. International Journal of Chemistry and Materials Research, 2015. **3**(1):1-10.
- [17] Osman, H., Shigidi, I., and Elkhaleefa, A., *Optimization of sesame seeds oil extraction operating conditions using the response surface design methodology*. Scientific Study & Research. Chemistry & Chemical Engineering, Biotechnology, Food Industry, 2016. **17**(4):335.
- [18] Premi, M. and Sharma, H., *Oil extraction optimization and kinetics from Moringa oleifera (PKM 1) seeds*. International Journal of Agriculture and Food Science Technology, 2013. **4**(4):371-378.
- [19] Illés, V., *et al.*, *Supercritical CO<sub>2</sub> and subcritical propane extraction of spice red pepper oil with special regard to carotenoid and tocopherol content*. Journal of chromatographic science, 1999. **37**(9):345-352.
- [20] Calvo, A., *et al.*, *Fractionation of biologically active components of grape seed (Vitis vinifera) by supercritical fluid extraction*. Acta alimentaria, 2017. **46**(1):27-34.
- [21] Ara, K.M. and Raofie, F., *Application of response surface methodology for the optimization of supercritical fluid extraction of essential oil from pomegranate (Punica granatum L.) peel*. Journal of food science and technology, 2016. **53**:3113-3121.

- [22] de Almeida-Couto, J.M.F., *et al.*, *Pressurized mixture of CO<sub>2</sub> and propane for enhanced extraction of non-edible vegetable oil*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2021. **171**:105171.
- [23] Subroto, E., *et al.*, *Optimization of mechanical oil extraction from *Jatropha curcas* L. kernel using response surface method*. *Industrial Crops and Products*, 2015. **63**:294-302.
- [24] Macias, M.R., *et al.*, *Obtención de biodiesel a partir de aceites de origen vegetal, "Moringa oleífera"*. 2017.
- [25] Gultekin, G., *et al.*, *Fatty acid-based polyurethane films for wound dressing applications*. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2009. **20**:421-431.
- [26] Xia, Y. and Larock, R.C., *Vegetable oil-based polymeric materials: synthesis, properties, and applications*. *Green Chemistry*, 2010. **12**(11):1893-1909.
- [27] de Espinosa, L.M. and Meier, M.A., *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!* *European Polymer Journal*, 2011. **47**(5):837-852.
- [28] Quiles-Carrillo, L., *et al.*, *Reactive toughening of injection-molded polylactide pieces using maleinized hemp seed oil*. *European Polymer Journal*, 2018. **98**:402-410.
- [29] Carbonell-Verdu, A., *et al.*, *PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil*. *European Polymer Journal*, 2017. **91**:248-259.
- [30] Pellegrine, B., *et al.*, *Maleated soybean oil derivatives as versatile reactive diluents: Synthesis, characterization, and evaluation*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022. **139**(12):51814.
- [31] Tran, P., *et al.*, *Free radical meletion of soybean oil via a single-step process*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2005. **82**:189-194.
- [32] Campanella, A., Fontanini, C., and Baltanas, M.A., *High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ*. *Chemical Engineering Journal*, 2008. **144**(3):466-475.
- [33] Wai, P.T., *et al.*, *Catalytic developments in the epoxidation of vegetable oils and the analysis methods of epoxidized products*. *Royal Society of Chemistry advances*, 2019. **9**(65):38119-38136.

- [34] Mauck, S.C., *et al.*, *Biorenewable tough blends of polylactide and acrylated epoxidized soybean oil compatibilized by a polylactide star polymer*. *Macromolecules*, 2016. **49**(5):1605-1615.
- [35] Ferri, J.M., *et al.*, *The effect of maleinized linseed oil as biobased plasticizer in poly (lactic acid)-based formulations*. *Polymer International*, 2017. **66**(6):882-891.
- [36] Xiong, Z., *et al.*, *Preparation and characterization of poly (lactic acid)/starch composites toughened with epoxidized soybean oil*. *Carbohydrate polymers*, 2013. **92**(1):810-816.
- [37] Samper, M.-D., *et al.*, *Properties of biobased epoxy resins from epoxidized linseed oil (ELO) crosslinked with a mixture of cyclic anhydride and maleinized linseed oil*. *Express Polymer Letters*, 2019. **13**(5):407-418.
- [38] Schultes, R.E., *Random thoughts and queries on the botany of cannabis*. 1970. J. & A. Churchill.
- [39] Bonini, S.A., *et al.*, *Cannabis sativa: A comprehensive ethnopharmacological review of a medicinal plant with a long history*. *Journal of ethnopharmacology*, 2018. **227**:300-315.
- [40] Burton, R.A., *et al.*, *Industrial hemp seed: from the field to value-added food ingredients*. *Journal of Cannabis Research*, 2022. **4**(1):45.
- [41] Leonard, W., *et al.*, *Hempseed in food industry: Nutritional value, health benefits, and industrial applications*. *Comprehensive reviews in food science and food safety*, 2020. **19**(1):282-308.
- [42] Irakli, M., *et al.*, *Effect of genotype and growing year on the nutritional, phytochemical, and antioxidant properties of industrial hemp (Cannabis sativa L.) seeds*. *Antioxidants*, 2019. **8**(10):491.
- [43] Vecka, M., *et al.*, *Comprehensive sterol and fatty acid analysis in nineteen nuts, seeds, and kernel*. *SN Applied Sciences*, 2019. **1**(12):1531.
- [44] Ivanov, D.S., Lević, J.D., and Sredanović, S.A., *Fatty acid composition of various soybean products*. *Food and Feed Research*, 2010. **37**(2):65-70-65-70.
- [45] Rusu, I.-E., *et al.*, *Advanced characterization of hemp flour (Cannabis sativa L.) from Dacia Secuieni and Zenit varieties, compared to wheat flour*. *Plants*, 2021. **10**(6):1237.

- [46] Hughes, J., Vaiciurgis, V., and Grafenauer, S., *Flour for home baking: a cross-sectional analysis of supermarket products emphasising the whole grain opportunity*. *Nutrients*, 2020. **12**(7):2058.
- [47] Vieira, M.G.A., et al., *Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review*. *European polymer journal*, 2011. **47**(3):254-263.
- [48] Da Silva, M.A., et al., *Polyvinylchloride (PVC) and natural rubber films plasticized with a natural polymeric plasticizer obtained through polyesterification of rice fatty acid*. *Polymer Testing*, 2011. **30**(5):478-484.
- [49] Bocqué, M., et al., *Petro-based and bio-based plasticizers: chemical structures to plasticizing properties*. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2016. **54**(1):11-33.
- [50] Bodaghi, A., *An overview on the recent developments in reactive plasticizers in polymers*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020. **31**(3):355-367.
- [51] Sothornvit, R. and Krochta, J.M., *Plasticizers in edible films and coatings*, in *Innovations in food packaging*. 2005, Elsevier. 403-433.
- [52] Barraza, L., *A new approach for regulating bisphenol A for the protection of the public's health*. *The Journal of Law, Medicine & Ethics*, 2013. **41**:9-12.
- [53] Münch, F., et al., *Effect of phospholipid coating on the migration of plasticizers from PVC tubes*. *Chemosphere*, 2018. **202**:742-749.
- [54] Marturano, V., Cerruti, P., and Ambrogi, V., *Polymer additives*. *Physical Sciences Reviews*, 2017. **2**(6):20160130.
- [55] Larsson, K., et al., *Phthalates, non-phthalate plasticizers and bisphenols in Swedish preschool dust in relation to children's exposure*. *Environment international*, 2017. **102**:114-124.
- [56] Ma, Y., et al., *Preparation and performance of bio-based polyol ester from one-pot synthesis of castor oil as nontoxic poly (vinyl chloride) plasticizer*. *Journal of Polymers and the Environment*, 2020. **28**:2101-2107.
- [57] Ali, F., et al., *Thermal, mechanical and rheological properties of poly (lactic acid)/epoxidized soybean oil blends*. *Polymer Bulletin*, 2009. **62**:91-98.
- [58] Perez-Nakai, A., et al., *Comparative study of the properties of plasticized polylactic acid with maleinized hemp seed oil and a novel maleinized brazil nut seed oil*. *Polymers*, 2021. **13**(14):2376.

- [59] Samarth, N. and Mahanwar, P., *Modified vegetable oil based additives as a future polymeric material-review*. . Open Journal of Organic Polymer Materials, 2015. **5**.
- [60] Tsuji, H., *Poly (lactic acid)*. Bio-based plastics: materials and applications, 2013:171-239.
- [61] Auras, R., Harte, B., and Selke, S., *An overview of polylactides as packaging materials*. Macromolecular bioscience, 2004. **4**(9):835-864.
- [62] Tsou, C.-H., et al., *Preparation and characterization of poly (lactic acid) with adipate ester added as a plasticizer*. Polymers and Polymer Composites, 2018. **26**(8-9):446-453.
- [63] Chieng, B.W., et al., *Plasticized poly (lactic acid) with low molecular weight poly (ethylene glycol): Mechanical, thermal, and morphology properties*. Journal of Applied Polymer Science, 2013. **130**(6):4576-4580.
- [64] Chieng, B.W., et al., *Epoxidized vegetable oils plasticized poly (lactic acid) biocomposites: mechanical, thermal and morphology properties*. Molecules, 2014. **19**(10):16024-16038.
- [65] Siracusa, V., et al., *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. Trends in food science & technology, 2008. **19**(12):634-643.
- [66] Ashter, S.A., *Introduction to bioplastics engineering*. 2016: William Andrew.
- [67] Liu, H., et al., *Thermal processing of starch-based polymers*. Progress in polymer science, 2009. **34**(12):1348-1368.
- [68] Shirai, M., et al., *Development of biodegradable flexible films of starch and poly (lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters*. Carbohydrate polymers, 2013. **92**(1):19-22.
- [69] Chauhan, S., Raghu, N., and Raj, A., *Effect of maleic anhydride grafted polylactic acid concentration on mechanical and thermal properties of thermoplasticized starch filled polylactic acid blends*. Polymers and Polymer Composites, 2021. **29**(9):S400-S410.
- [70] Przybytek, A., et al., *Preparation and characterization of biodegradable and compostable PLA/TPS/ESO compositions*. Industrial Crops and Products, 2018. **122**:375-383.
- [71] Turco, R., et al., *Poly (Lactic acid)/Thermoplastic starch films: Effect of cardoon seed epoxidized oil on their chemico-physical, mechanical, and barrier properties*. Coatings, 2019. **9**(9):574.



- [72] Koning, C., *et al.*, *Strategies for compatibilization of polymer blends*. Progress in polymer science, 1998. **23**(4):707-757.
- [73] Ignatyev, I.A., Thielemans, W., and Vander Beke, B., *Recycling of polymers: a review*. ChemSusChem, 2014. **7**(6):1579-1593.
- [74] Baker, W.E., *et al.*, *Reactive polymer blending*. Vol. 1. 2001: Hanser Munich.
- [75] Detyothin, S., *et al.*, *Effects of molecular weight and grafted maleic anhydride of functionalized polylactic acid used in reactive compatibilized binary and ternary blends of polylactic acid and thermoplastic cassava starch*. Journal of Applied Polymer Science, 2015. **132**(28).
- [76] Li, M., *et al.*, *Effect of compatibilizers on the miscibility of natural rubber/silicone rubber blends*. Polymer Engineering & Science, 2014. **54**(2):355-363.
- [77] Zhang, C.-L., *et al.*, *Dual effects of compatibilizer on the formation of oriented ribbon-like dispersed phase domains in polystyrene/polyamide 6 blends*. Chemical Engineering Science, 2018. **178**:146-156.
- [78] Barczewski, M., *et al.*, *Influence of accelerated weathering on mechanical and thermomechanical properties of poly (lactic acid) composites with natural waste filler*. Polimery, 2019. **64**(2):119-126.
- [79] Formela, K., *et al.*, *Processing and structure–property relationships of natural rubber/wheat bran biocomposites*. Cellulose, 2016. **23**:3157-3175.
- [80] Simonsen, J., *Efficiency of reinforcing materials in filled polymer composites*. Forest products journal, 1997. **47**(1):74.
- [81] Ou, R., *et al.*, *Morphology, mechanical properties, and dimensional stability of wood particle/high density polyethylene composites: effect of removal of wood cell wall composition*. Materials & Design, 2014. **58**:339-345.
- [82] Hung, K.-C., *et al.*, *Characterization of wood-plastic composites made with different lignocellulosic materials that vary in their morphology, chemical composition and thermal stability*. Polymers, 2017. **9**(12):726.
- [83] Sawpan, M.A., Pickering, K.L., and Fernyhough, A., *Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2011. **42**(8):888-895.
- [84] Bledzki, A., *et al.*, *The effects of acetylation on properties of flax fibre and its polypropylene composites*. Express polymer letters, 2008. **2**(6):413-422.

- [85] Kalia, S., Kaith, B., and Kaur, I., *Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—a review*. Polymer Engineering & Science, 2009. **49**(7):1253-1272.
- [86] Luo, H., et al., *Effects of alkali and alkali/silane treatments of corn fibers on mechanical and thermal properties of its composites with polylactic acid*. Polymer composites, 2016. **37**(12):3499-3507.
- [87] Wu, H., Dwight, D., and Huff, N., *Effects of silane coupling agents on the interphase and performance of glass-fiber-reinforced polymer composites*. Composites Science and Technology, 1997. **57**(8):975-983.
- [88] Park, J., Subramanian, R., and Bayoumi, A., *Interfacial shear strength and durability improvement by silanes in single-filament composite specimens of basalt fiber in brittle phenolic and isocyanate resins*. Journal of adhesion science and technology, 1994. **8**(2):133-150.
- [89] Rider, A. and Arnott, D., *Boiling water and silane pre-treatment of aluminium alloys for durable adhesive bonding*. International journal of adhesion and adhesives, 2000. **20**(3):209-220.
- [90] Abdelmouleh, M., et al., *Modification of cellulose fibers with functionalized silanes: effect of the fiber treatment on the mechanical performances of cellulose–thermoset composites*. Journal of applied polymer science, 2005. **98**(3):974-984.
- [91] Dominguez-Candela, I., et al., *Contribution to a circular economy model: from lignocellulosic wastes from the extraction of vegetable oils to the development of a new composite*. Polymers, 2021. **13**(14):2269.
- [92] Maldas, D., Kokta, B., and Daneault, C., *Influence of coupling agents and treatments on the mechanical properties of cellulose fiber–polystyrene composites*. Journal of Applied Polymer Science, 1989. **37**(3):751-775.
- [93] Miller, J.D., Ishida, H., and Maurer, F.H., *Controlling and monitoring interfacial reactions in composites of azidosilane modified glass filled polyethylene*. Polymer Composites, 1988. **9**(1):12-19.
- [94] Karmarkar, A., et al., *Mechanical properties of wood–fiber reinforced polypropylene composites: Effect of a novel compatibilizer with isocyanate functional group*. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2007. **38**(2):227-233.

- [95] Zhao, S., Song, J., and Wang, S., *Surface characterization of a series of cured polyurethane adhesives by inverse gas chromatography and adhesion strength testing of plywood*. Wood science and technology, 2009. **43**(1-2):105-112.
- [96] Hejna, A., et al., *Recent advances in compatibilization strategies of wood-polymer composites by isocyanates*. Wood Science and Technology, 2020. **54**:1091-1119.
- [97] Liminana, P., et al., *The effect of varying almond shell flour (ASF) loading in composites with poly (butylene succinate (PBS) matrix compatibilized with maleinized linseed oil (MLO)*. Materials, 2018. **11**(11):2179.
- [98] Balart, J., et al., *Disintegration in compost conditions and water uptake of green composites from poly (lactic acid) and hazelnut shell flour*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**:701-715.
- [99] Jorda-Reolid, M., et al., *Upgrading argan shell wastes in wood plastic composites with biobased polyethylene matrix and different compatibilizers*. Polymers, 2021. **13**(6):922.
- [100] Quiles-Carrillo, L., et al., *Compatibilization of highly sustainable polylactide/almond shell flour composites by reactive extrusion with maleinized linseed oil*. Industrial Crops and Products, 2018. **111**:878-888.
- [101] Pearson, R.A., *Thermosetting plastics*. Applied Polymer Science, 2000:197-207.
- [102] Rubin, B.S., *Bisphenol A: an endocrine disruptor with widespread exposure and multiple effects*. The Journal of steroid biochemistry and molecular biology, 2011. **127**(1-2):27-34.
- [103] Elvers, B., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. Vol. 17. 1991. Verlag Chemie Hoboken, NJ.
- [104] Flint, S., et al., *Bisphenol A exposure, effects, and policy: a wildlife perspective*. Journal of environmental management, 2012. **104**:19-34.
- [105] Petrie, E.M., *Epoxy adhesive formulations*. 2006.
- [106] Ellis, B., *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1993. Springer.
- [107] Kumar, S., et al., *Synthesis and characterization of petroleum and biobased epoxy resins: A review*. Polymer International, 2018. **67**(7):815-839.
- [108] Liu, R., et al., *Synthesis and application of novel UV-curable hyperbranched methacrylates from renewable natural tannic acid*. Progress in Organic Coatings, 2014. **77**(1):30-37.

- [109] Jaillet, F., *et al.*, *New biobased epoxy materials from cardanol*. European Journal of Lipid Science and Technology, 2014. **116**(1):63-73.
- [110] Ma, S., *et al.*, *Synthesis and properties of phosphorus-containing bio-based epoxy resin from itaconic acid*. Science China Chemistry, 2014. **57**:379-388.
- [111] Alam, M., *et al.*, *Vegetable oil based eco-friendly coating materials: A review article*. Arabian Journal of Chemistry, 2014. **7**(4):469-479.
- [112] Ma, S., *et al.*, *Bio-based epoxy resin from itaconic acid and its thermosets cured with anhydride and comonomers*. Green Chemistry, 2013. **15**(1):245-254.
- [113] Jahandideh, A., Esmaeili, N., and Muthukumarappan, K., *Synthesis and characterization of novel star-shaped itaconic acid based thermosetting resins*. Journal of Polymers and the Environment, 2018. **26**:2072-2085.
- [114] Thulasiraman, V., Rakesh, S., and Sarojadevi, M., *Synthesis and characterization of chlorinated soy oil based epoxy resin/glass fiber composites*. Polymer Composites, 2009. **30**(1):49-58.
- [115] Wuzella, G., *et al.*, *Photocrosslinking of an acrylated epoxidized linseed oil: kinetics and its application for optimized wood coatings*. Journal of Polymers and the Environment, 2012. **20**:1063-1074.
- [116] Francucci, G., Cardona, F., and Manthey, N.W., *Cure kinetics of an acrylated epoxidized hemp oil-based bioresin system*. Journal of applied polymer science, 2013. **128**(3):2030-2037.
- [117] España, J., *et al.*, *Properties of biobased epoxy resins from epoxidized soybean oil (ESBO) cured with maleic anhydride (MA)*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2012. **89**(11):2067-2075.
- [118] Nepomuceno, N., *et al.*, *Bio-Based Epoxy Resins of Epoxidized Soybean oil Cured with Salicylic acid Loaded with Chitosan: Evaluation of Physical–Chemical Properties*. Journal of Polymers and the Environment, 2023. **31**(6):2566-2575.
- [119] Rösch, J. and Mülhaupt, R., *Polymers from renewable resources: polyester resins and blends based upon anhydride-cured epoxidized soybean oil*. Polymer Bulletin, 1993. **31**:679-685.
- [120] Anusic, A., *et al.*, *Anhydride cured bio-based epoxy resin: effect of moisture on thermal and mechanical properties*. Macromolecular materials and engineering, 2019. **304**(7):1900031.

- [121] Dominguez-Candela, I., *et al.*, *Physicochemical Characterization of Novel Epoxidized Vegetable Oil from Chia Seed Oil*. *Materials*, 2022. **15**(9):3250.
- [122] Lerma-Canto, A., *et al.*, *Development of polylactic acid thermoplastic starch formulations using maleinized hemp oil as biobased plasticizer*. *Polymers*, 2021. **13**(9):1392.
- [123] Fombuena, V. and MD, S., *Study of the properties of thermoset materials derived from epoxidized soybean oil and protein fillers*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2013. **90**(3):449-457.
- [124] De, B., *et al.*, *Biodegradable hyperbranched epoxy from castor oil-based hyperbranched polyester polyol*. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014. **2**(3):445-453.
- [125] Samper Madrigal, M.D., *Desarrollo y optimización de 'green composites' basados en matrices derivadas de aceites vegetales modificados y refuerzos de fibras minerales*. 2015. Universitat Politècnica de València.
- [126] Dominguez-Candela, I., *et al.*, *Novel compatibilizers and plasticizers developed from epoxidized and maleinized chia oil in composites based on PLA and chia seed flour*. *European Polymer Journal*, 2022. **173**:111289.
- [127] Eren, T., Küsefoğlu, S.H., and Wool, R., *Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols*. *Journal of applied polymer science*, 2003. **90**(1):197-202.
- [128] Teeter, H., Geerts, M., and Cowan, J., *Polymerization of drying oils. III. Some observations on reaction of maleic anhydride with methyl oleate and methyl linoleate*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1948. **25**(5):158-162.
- [129] Xiong, Z., *et al.*, *The properties of poly (lactic acid)/starch blends with a functionalized plant oil: Tung oil anhydride*. *Carbohydrate Polymers*, 2013. **95**(1):77-84.
- [130] Carbonell-Verdu, A., *et al.*, *Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by cottonseed oil-based derivatives*. *Express Polymer Letters*, 2018. **12**(9):808-823.
- [131] Tura, M., Mandrioli, M., and Gallina Toschi, T., *Preliminary study: Comparison of antioxidant activity of cannabidiol (CBD) and  $\alpha$ -tocopherol added to refined olive and sunflower oils*. *Molecules*, 2019. **24**(19):3485.

- [132] Cardenia, V., *et al.*, *Development and validation of a Fast gas chromatography/mass spectrometry method for the determination of cannabinoids in Cannabis sativa L.* journal of food and drug analysis, 2018. **26**(4):1283-1292.
- [133] Pollastro, F., Minassi, A., and Fresu, L.G., *Cannabis phenolics and their bioactivities.* Current medicinal chemistry, 2018. **25**(10):1160-1185.
- [134] Carbonell-Verdu, A., *et al.*, *Plasticization effect of epoxidized cottonseed oil (ECSO) on poly (lactic acid).* Industrial Crops and Products, 2017. **104**:278-286.
- [135] Ferri, J., *et al.*, *The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid)-thermoplastic starch (PLA-TPS) blends.* Carbohydrate polymers, 2016. **147**:60-68.
- [136] Carlson, D., *et al.*, *Maleation of polylactide (PLA) by reactive extrusion.* Journal of applied polymer science, 1999. **72**(4):477-485.
- [137] Vaidya, U.R. and Bhattacharya, M., *Properties of blends of starch and synthetic polymers containing anhydride groups.* Journal of applied polymer science, 1994. **52**(5):617-628.
- [138] Zhang, J.-F. and Sun, X., *Mechanical properties of poly (lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride.* Biomacromolecules, 2004. **5**(4):1446-1451.
- [139] Mikus, P.-Y., *et al.*, *Deformation mechanisms of plasticized starch materials.* Carbohydrate polymers, 2014. **114**:450-457.
- [140] Huneault, M.A. and Li, H., *Morphology and properties of compatibilized polylactide/thermoplastic starch blends.* Polymer Bulletin, 2007. **48**(1):270-280.
- [141] Chern, Y., Tseng, S., and Hsieh, K., *Damping properties of interpenetrating polymer networks of polyurethane-modified epoxy and polyurethanes.* Journal of Applied Polymer Science, 1999. **74**(2):328-335.
- [142] Luzi, F., *et al.*, *Production and characterization of PLA\_PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres.* Industrial Crops and Products, 2016. **93**:276-289.
- [143] Thakore, I., *et al.*, *Studies on biodegradability, morphology and thermo-mechanical properties of LDPE/modified starch blends.* European polymer journal, 2001. **37**(1):151-160.

- [144] Ghari, H.S. and Nazockdast, H., *Morphology development and mechanical properties of PLA/differently plasticized starch (TPS) binary blends in comparison with PLA/dynamically crosslinked "TPS+ EVA" ternary blends*. *Polymer*, 2022. **245**:124729.
- [145] García-García, D., et al., *Green composites based on polypropylene matrix and hydrophobized spent coffee ground (SCG) powder*. *Composites part B: engineering*, 2015. **78**:256-265.
- [146] Akrami, M., et al., *A new approach in compatibilization of the poly (lactic acid)/thermoplastic starch (PLA/TPS) blends*. *Carbohydrate Polymers*, 2016. **144**:254-262.
- [147] Liminana, P., et al., *Optimization of maleinized linseed oil loading as a biobased compatibilizer in poly (butylene succinate) composites with almond shell flour*. *Materials*, 2019. **12**(5):685.
- [148] Junaedi, H., et al., *Effect of the Matrix Melt Flow Index and Fillers on Mechanical Properties of Polypropylene-Based Composites*. *Materials*, 2022. **15**(21):7568.
- [149] Kostić, M.D., et al., *Optimization of hempseed oil extraction by n-hexane*. *Industrial crops and products*, 2013. **48**:133-143.
- [150] Suaduang, N., et al., *Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly (lactic acid) bio-composite films*. *Materials Today: Proceedings*, 2019. **17**:2104-2110.
- [151] Nasir, M.H.M., et al., *Effect of chemical treatment of sugar palm fibre on rheological and thermal properties of the PLA composites filament for FDM 3D printing*. *Materials*, 2022. **15**(22):8082.
- [152] Yoksan, R., et al., *Poly (lactic acid)/thermoplastic cassava starch blends filled with duckweed biomass*. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022. **203**:369-378.
- [153] Zandi, A.a., et al., *Thermal and biodegradation properties of poly (lactic acid)/rice straw composites: effects of modified pulping products*. *Iranian Polymer Journal*, 2019. **28**:403-415.
- [154] López Téllez, G., Viguera-Santiago, E., and Hernández-López, S., *Characterization of linseed oil epoxidized at different percentages*. *Superficies y vacío*, 2009. **22**(1):05-10.

- [155] Boga, K., *et al.*, *Development of biobased polyurethane-imides from maleinized cottonseed oil and castor oil*. *Polymers for Advanced Technologies*, 2019. **30**(11):2742-2749.
- [156] Dominguez-Candela, I., *et al.*, *Development of a novel epoxy resin based on epoxidized chia oil as matrix and maleinized chia oil as bio-renewable crosslinker*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2023. **140**(10):e53574.
- [157] Omonov, T.S., Kharraz, E., and Curtis, J.M., *The epoxidation of canola oil and its derivatives*. *RSC advances*, 2016. **6**(95):92874-92886.
- [158] Rosas-Mendoza, M.E., *et al.*, *Characteristics of chia (Salvia hispanica L.) seed oil extracted by ultrasound assistance*. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 2017. **61**(4):326-335.
- [159] Carbonell-Verdu, A., *et al.*, *Development of environmentally friendly composite matrices from epoxidized cottonseed oil*. *European Polymer Journal*, 2015. **63**:1-10.
- [160] Xin, J., *et al.*, *Study of green epoxy resins derived from renewable cinnamic acid and dipentene: Synthesis, curing and properties*. *RSC Advances*, 2014. **4**(17):8525-8532.
- [161] Fombuena, V., *et al.*, *Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes*. *Materials & Design*, 2014. **57**:168-174.
- [162] Dominguez-Candela, I., *et al.*, *Dual plasticizer/thermal stabilizer effect of epoxidized chia seed oil (Salvia hispanica L.) to improve ductility and thermal properties of poly (lactic acid)*. *Polymers*, 2021. **13**(8):1283.



## **VII. ANEXOS**



## VII.1. Listado de figuras

<b>Figura I.1.</b> Producción anual de aceites vegetales desde el 2010 hasta la actualidad. Adaptado de [6].	32
<b>Figura I.2.</b> Fórmula estructural de un ácido graso saturado e insaturado.	34
<b>Figura I.3.</b> Estructura química de un triglicérido.	36
<b>Figura I.4.</b> Reacción de maleinización con los diferentes mecanismos de adición del anhídrido maleico. Adaptado de [30].	37
<b>Figura I.5.</b> Proceso de la reacción de epoxidación. Adaptado de [33].	39
<b>Figura I.6.</b> Semilla del cáñamo ( <i>Cannabis sativa L.</i> )	42
<b>Figura I.7.</b> Principales países exportadores de la semilla de cáñamo en 2022.	43
<b>Figura I.8.</b> Principales países importadores de la semilla de cáñamo en 2022.	44
<b>Figura I.9.</b> Representación esquemática de las diferentes teorías de plastificación. Adaptado de [49].	49
<b>Figura I.10.</b> Ejemplos de los diferentes plastificantes de ftalato. Adaptado de [54].	51
<b>Figura I.11.</b> Ciclo de vida de un material polimérico a base de aceites vegetales. Adaptado de [59].	54
<b>Figura I.12.</b> Síntesis del PLA mediante polimerización por apertura de anillo y por condensación directa. Adaptado de [61].	56
<b>Figura I.13.</b> Estructura del almidón.	58
<b>Figura I.14.</b> Efecto de un compatibilizante entre dos polímeros. Adaptado de [73].	60
<b>Figura I.15.</b> Estructura química general del silano.	64
<b>Figura I.16.</b> Estructura química genérica del isocianato.	65
<b>Figura I.17.</b> Síntesis de resina epoxi a partir de la epiclohidrina y el bisfenol A. Adaptado de [107].	69
<b>Figura I.18.</b> Estructura química del ácido itacónico.	71
<b>Figura II.1.1.</b> Representación esquemática del trabajo realizado durante el desarrollo de la tesis doctoral.	79
<b>Figura III.1.1.</b> Aceite de semilla de cáñamo.	84
<b>Figura III.1.2.</b> Harina de la semilla de cáñamo (HC).	86

<b>Figura III.1.3.</b> Representación de la estructura química del aceite de cáñamo maleinizado (ACM). .....	87
<b>Figura III.1.4.</b> Representación de la estructura química del peróxido de dicumilo (DCM). .....	87
<b>Figura III.1.5.</b> Representación de la estructura química del benxoiolo Luperox A75 (LRL). .....	88
<b>Figura III.1.6.</b> Representación de la estructura química el aceite de cáñamo epoxidado (ACE). .....	89
<b>Figura III.1.7.</b> Representación de la estructura química el aceite de cáñamo maleinizado (ACM). .....	89
<b>Figura III.1.8.</b> Representación de la estructura química del anhídrido metil náxico (MNA). .....	89
<b>Figura III.1.9.</b> Representación de la estructura química del glicerol. ....	90
<b>Figura III.1.10.</b> Representación de la estructura química del 1-metilimidazol. ....	90
<b>Figura III.2.1.</b> Montaje experimental para el proceso de maleinización. ....	91
<b>Figura III.2.2.</b> Representación esquemática de la obtención del aceite de cáñamo maleinizado (ACM). .....	93
<b>Figura III.2.3.</b> Representación esquemática del proceso de epoxidación del aceite de semilla de cáñamo. ....	97
<b>Figura III.2.4.</b> Diagrama del proceso de preparación de las muestras. ....	100
<b>Figura III.2.5.</b> Reacción del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) utilizando aceite de cáñamo maleinizado (ACM) como agente reticulante. Puntos negros: grupos oxiránicos; Puntos rojos: grupos maleicos. ....	101
<b>Figura III.2.6.</b> Reacción del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) utilizando anhídrido metil náxico (MNA) como agente reticulante. Puntos negros: grupos oxiránicos; Puntos azules: molécula de MNA. ....	102
<b>Figura III.3.1.</b> Imagen de probetas de tracción desarrollada bajo condiciones de la norma ISO 527. ....	104
<b>Figura III.3.2.</b> Fotografías de la máquina de tracción Elib 50 (Ibertest) y detalle de las mordazas empleadas .....	104
<b>Figura III.3.3.</b> Fotografía del equipo de impacto Charpy de Metrotec S.A. ....	105

<b>Figura III.3.4.</b> Durómetro Shore D suministrado por J. Bot S.A. ....	106
<b>Figura III.3.5.</b> Equipo de tracción universal ELIB 50 con el acople de flexión. ....	107
<b>Figura III.3.6.</b> Equipo DSC Mettler-Toledo 82. ....	109
<b>Figura III.3.7.</b> Equipo TGA PPT1000 Linseis Inc. ....	111
<b>Figura III.3.8.</b> Equipo AR G2 de TA Instruments. ....	113
<b>Figura III.3.9.</b> Imagen del Microscopio Electrónico de Barrido con Emisión de Campo (FESEM) ZEISS ULTRA. ....	115
<b>Figura III.3.10.</b> Representación de los parámetros $a^*$ , $b^*$ y $L^*$ ....	116
<b>Figura III.3.11.</b> Imagen del equipo de medición del índice de fluidez (izquierda) y detalle de la boquilla de salida del material extruido (derecha). ....	117
<b>Figura III.3.12.</b> Imagen del material extruido obtenido tras los ensayos (izquierda) y detalle de la masa de 2,16 kg empleada en el ensayo (derecha). ....	117
<b>Figura III.3.13.</b> Imagen del FTIR modelo Vector 22 de Bruker. ....	119
<b>Figura III.3.14.</b> Disolución previa a la primera valoración (izquierda) y disolución con color amarillento posterior a la valoración (derecha). ....	121
<b>Figura III.3.15.</b> Imagen del sustrato preparado según normativa (izquierda) y reactor con muestras preparadas para su enterramiento (derecha). ....	123
<b>Figura IV.1.1.</b> Efecto de la temperatura y el tiempo en la eficacia de la maleinización. ....	128
<b>Figura IV.1.2.</b> Módulo de Young del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. .	129
<b>Figura IV.1.3.</b> Resistencia a la tracción del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. ....	130
<b>Figura IV.1.4.</b> Alargamiento a la rotura del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. ....	130
<b>Figura IV.1.5.</b> Resistencia a la dureza Shore D y al impacto Charpy del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. ....	132
<b>Figura IV.1.6.</b> Pérdida de peso por termogravimetría ( $T_g$ ) de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM. ....	134
<b>Figura IV.1.7.</b> Curvas de primera derivada de termogravimetría diferencial (DTG) de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM. ....	134

<b>Figura IV.1.8.</b> Módulo de almacenamiento de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM en función de la temperatura. ....	138
<b>Figura IV.1.9.</b> Imágenes FESEM (1000x) de la sección transversal de las muestras de PLA/TPS fracturadas con ACM: (a) PLA/TPS; (b) PLA/TPS_2.5-ACM; (c) PLA/TPS_5-ACM; (d) PLA/TPS_7.5-ACM y (e) PLA/TPS_10-ACM. ....	140
<b>Figura IV.1.10.</b> Pérdida de peso registrada durante la prueba de desintegración en condiciones de compostaje de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de ACM. ....	142
<b>Figura IV.1.11.</b> Aspecto visual de la desintegración en suelo compostado controlado de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de ACM. ....	143
<b>Figura IV.2.1.</b> Módulo de Young de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	145
<b>Figura IV.2.2.</b> Resistencia a la tracción de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	146
<b>Figura IV.2.3.</b> Alargamiento a la rotura de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	146
<b>Figura IV.2.4.</b> Dureza Shore D y absorción de energía a impacto de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	148
<b>Figura IV.2.5.</b> Curvas calorimétricas de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	150
<b>Figura IV.2.6.</b> Curvas termogravimétricas (TGA) de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	151
<b>Figura IV.2.7.</b> Primera derivada (DTG) de las muestras PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	152
<b>Figura IV.2.8.</b> Imágenes FESEM a 2000x de la superficie de fractura de las muestras de: (a) PLA/TPS; (b) PLA/TPS/HC; (c) ACM; (d) DCM; (e) LRL. ....	154
<b>Figura IV.2.9.</b> Índice de fluidez de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	156
<b>Figura IV.2.10.</b> Aspecto visual de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	158

<b>Figura IV.2.11.</b> Pérdida de peso en relación con el tiempo de desintegración en compost controlado de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	160
<b>Figura IV.2.12.</b> Aspecto visual de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas durante el ensayo de desintegración en compost controlado. ....	161
<b>Figura IV.3.1.</b> Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo virgen (AC). ....	163
<b>Figura IV.3.2.</b> Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo maleinizado (ACM). ....	164
<b>Figura IV.3.3.</b> Espectro FTIR de la muestra del aceite de cáñamo epoxidado (ACE). ....	164
<b>Figura IV.3.4.</b> Espectro FTIR de la muestra del anhídrido metil náutico (MNA). ....	165
<b>Figura IV.3.5.</b> Comparación de los termogramas dinámicos de DSC del proceso de curado de diferentes muestras compuestas de aceite de cáñamo epoxidado (ACE) y contenidos variables de anhídrido metil náutico (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM). ....	166
<b>Figura IV.3.6.</b> Variación del ángulo de fase para resinas basadas en ACE entrecruzadas con una mezcla de aceite de linaza maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). ....	169
<b>Figura IV.3.7.</b> Resultados del módulo de flexión en el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). ....	171
<b>Figura IV.3.8.</b> Resultados de la resistencia a la flexión en el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). ....	172
<b>Figura IV.3.9.</b> Resultados del ensayo de dureza Shore D para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). ....	173
<b>Figura IV.3.10.</b> Resultados del ensayo de resistencia al impacto Charpy para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). *Muestras que no rompieron en el ensayo. ....	174

**Figura IV.3.11.** Imágenes de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) de la superficie de fractura de las muestras a 1000x: (a) 100MNA, (b) 75MNA25ACM y (c) 50MNA50ACM..... 175



## VII.1. Listado de tablas

<b>Tabla I.1.</b> Emisiones de los principales gases de efecto invernadero en el año 2021. 31	31
<b>Tabla I.2.</b> Estructura química de los ácidos grasos. Adaptado de [24]..... 35	35
<b>Tabla I.3.</b> Composición química de los diferentes productos de la semilla de cáñamo. Adaptado de [41]. ..... 45	45
<b>Tabla I.4.</b> Comparación de los principales ácidos grasos de aceite de cáñamo y del aceite de linaza. Adaptado de [43] y [44]..... 45	45
<b>Tabla I.5.</b> Composición de nutrientes de la harina de semilla de cáñamo por cada 100 g. Adaptado de [46]. ..... 46	46
<b>Tabla I.6.</b> Propiedades mecánicas principales del PLA. Adaptado de [60]. ..... 55	55
<b>Tabla I.7.</b> Isocianatos más utilizados en los WPC..... 66	66
<b>Tabla III.1.1.</b> Especificaciones del PLA de grado comercial 2003D. .... 83	83
<b>Tabla III.1.2.</b> Especificaciones del TPS de grado comercial Mater-Bi®NF 866. .... 83	83
<b>Tabla III.1.3.</b> Especificaciones del PLA de grado comercial 3251D. .... 85	85
<b>Tabla III.1.4.</b> Especificaciones del TPS de grado comercial Mater-Bi®NF 866. .... 85	85
<b>Tabla III.2.1.</b> Composiciones de las mezclas de PLA/TPS con cantidades variables de aceite de cáñamo maleinizado. .... 94	94
<b>Tabla III.2.2.</b> Composición de las muestras de PLA/TPS reforzadas con harina de cáñamo sin compatibilizar y compatibilizadas. .... 96	96
<b>Tabla III.2.3.</b> Composición de las diferentes muestras..... 99	99
<b>Tabla III.3.1.</b> Características técnicas del equipo DSC empleado. .... 109	109
<b>Tabla III.3.2.</b> Características técnicas del equipo TGA empleado..... 111	111
<b>Tabla III.3.3.</b> Características técnicas del equipo DTMA empleado.....112	112
<b>Tabla III.3.4.</b> Características técnicas de la técnica del FESEM.....114	114
<b>Tabla III.3.5.</b> Principales parámetros del equipo FTIR Modelo Vector 22 de Bruker...119	119
<b>Tabla IV.1.1.</b> Principales parámetros del ensayo de tracción para las muestras de PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. .... 131	131
<b>Tabla IV.1.2.</b> Valores de la resistencia a la dureza Shore D y al impacto Charpy del PLA/TPS con diferentes porcentajes de ACM. .... 132	132

<b>Tabla IV.1.3.</b> Resumen de los parámetros térmicos DSC de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM. ....	135
<b>Tabla IV.1.4.</b> Resumen de los parámetros térmicos DSC de la mezcla PLA/TPS sin plastificar y plastificada con diferentes cantidades de contenido de ACM. ....	136
<b>Tabla IV.2.1.</b> Valores de resistencia a tracción, alargamiento a la rotura y módulo de Young de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	147
<b>Tabla IV.2.2.</b> Valores de dureza y absorción de energía a impacto de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	148
<b>Tabla IV.2.3.</b> Propiedades térmicas de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido. ....	150
<b>Tabla IV.2.4.</b> Propiedades térmicas de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas obtenidas mediante termogravimetría. ....	152
<b>Tabla IV.2.5.</b> Valores de índice de fluidez de la muestra de PLA/TPS y de las muestras de PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	156
<b>Tabla IV.2.6.</b> Coordenadas CIELAB y diferencia total de color ( $\Delta E$ ) de las muestras de PLA/TPS y PLA/TPS/HC sin compatibilizar y compatibilizadas. ....	158
<b>Tabla IV.3.1.</b> Principales parámetros de la prueba de DSC del proceso de curado de diferentes muestras compuestas de aceite de cáñamo epoxidado (ACE) y contenidos variables de anhídrido metil náutico (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM). ....	167
<b>Tabla IV.3.2.</b> Datos más relevantes obtenidos del reómetro sobre el proceso de curado del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con anhídrido metil náutico (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM). ....	168
<b>Tabla IV.3.3.</b> Valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para las resinas basadas en ACE y entrecruzadas con una mezcla de aceite de linaza maleinizado (ACM) y anhídrido metil náutico (MNA). ....	170
<b>Tabla IV.3.4.</b> Datos más relevantes obtenidos del ensayo de flexión sobre las mezclas del aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con anhídrido metil náutico (MNA) y aceite de cáñamo maleinizado (ACM). ....	172
<b>Tabla IV.3.5.</b> Datos obtenidos tras someter a las muestras al ensayo de dureza y de impacto para el aceite de cáñamo epoxidado (ACE) reticulado con diferentes	

porcentajes de aceite de cáñamo maleinizado (ACM) y anhídrido metil nádic (MNA).  
..... 174

