



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

CAMPUS D'ALCOI

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

Escuela Politécnica Superior de Alcoy

Procesamiento y caracterización de películas de PLA
plastificadas con aceite de karanja maleinizado:
optimización de la formulación

Trabajo Fin de Máster

Máster Universitario en Ingeniería, Procesado y Caracterización de
Materiales

AUTOR/A: Martínez Serrano, Nerea

Tutor/a: Samper Madrigal, María Dolores

Cotutor/a: Pavón Vargas, Cristina Paola

CURSO ACADÉMICO: 2024/2025

RESUMEN

“Procesamiento y caracterización de películas de PLA plastificadas con aceite de karanja maleinizado: optimización de la formulación”

El aumento en el consumo de plásticos, especialmente en los países industrializados, ha generado graves problemas socioambientales, debido a la lenta degradación y acumulación de residuos de los plásticos convencionales, derivados de combustibles fósiles. Como alternativa, se han investigado polímeros biodegradables, como el ácido poliláctico (PLA). Sin embargo, presentan limitaciones como puede ser su fragilidad.

Este trabajo se centra en la modificación del PLA mediante su plastificación con aceite de karanja maleinizado (MKO) para mejorar sus propiedades mecánicas dúctiles sin comprometer su compostabilidad. Primero se procederá a realizar la maleinización del aceite de karanja y posteriormente se prepararán films de PLA con diferentes concentraciones de MKO.

Las propiedades mecánicas, térmicas y morfológicas del material obtenido se evaluarán mediante un ensayo de tracción, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA), por microscopio electrónico de barrido (FESEM) y compostabilidad, entre otros ensayos para así determinar la formulación óptima para su empleo en agricultura.

Palabras clave: PLA; plastificante natural; aceite de karanja maleinizado; materiales biodegradables; propiedades mecánicas; compostabilidad

SUMMARY

“Processing and characterization of PLA films plasticized with maleinized karanja oil: Optimization of the formulation.”

The increase in the consumption of plastics, especially in industrialized countries, has generated serious socio-environmental problems, due to the slow degradation and waste accumulation of conventional plastics, derived from fossil fuels. As an alternative, biodegradable polymers, such as polylactic acid (PLA), have been investigated. However, they have limitations such as brittleness.

This work focuses on the modification of PLA by plasticizing it with maleinized karanja oil (MKO) to improve its ductile mechanical properties without compromising its compostability. First, the maleinization of karanja oil will be performed and then PLA films with different concentrations of MKO will be prepared.

The mechanical, thermal and morphological properties of the material obtained will be evaluated by tensile test, differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (FESEM) and compostability, among other tests to determine the optimal formulation for its use in agriculture.

Keywords: PLA; natural plasticizer; maleinized karanja oil; biodegradable materials; mechanical properties; compostability

RESUM

“Processament i caracterització de pel·lícules de PLA plastificades amb oli de karanja maleïnitgat: Optimització de la formulació.”

L'augment en el consum de plàstics, especialment als països industrialitzats, ha generat greus problemes socioambientals, a causa de la lenta degradació i acumulació de residus dels plàstics convencionals, derivats de combustibles fòssils. Com a alternativa, s'han investigat polímers biodegradables, com ara l'àcid polilàctic (PLA). Tot i això, presenten limitacions com pot ser la seva fragilitat.

Aquest treball es centra en la modificació del PLA mitjançant la seua plastificació amb oli de karanja maleïnitgat (MKO) per millorar les seues propietats mecàniques dúctils sense comprometre'n la compostabilitat. Primer es procedirà a fer la maleïnització de l'oli de karanja i posteriorment es prepararan films de PLA amb diferents concentracions de MKO.

Les propietats mecàniques, tèrmiques i morfològiques del material obtingut s'avaluaran mitjançant un assaig de tracció, calorimetria diferencial d'escombrada (DSC), anàlisi termogravimètrica (TGA), per microscopi electrònic d'escombrada (FESEM) i compostabilitat, entre altres assaigs per determinar la formulació òptima per a la seua ocupació en agricultura.

Paraules clau: PLA; plastificant natural; oli de karanja maleïnitgat; materials biodegradables; propietats mecàniques; compostabilitat

Tabla de Contenidos

RESUMEN	2
SUMMARY	3
RESUM.....	4
ABREVIATURAS.....	7
LISTADO DE FIGURAS	10
LISTADO DE TABLAS.....	13
1. INTRODUCCIÓN.....	14
1.1. Introducción.....	15
1.2. Polímeros sostenibles.	20
1.2.1 Biodegradación.	21
1.3. Ácido poliláctico (PLA).....	23
1.4. Plastificantes.....	25
1.5. Plastificantes naturales.....	27
1.5.1 Aceite de karanja	28
2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	31
2.1. Objetivo general.	32
2.2. Objetivos particulares.....	32
3. EXPERIMENTAL	34
3.1. Materiales.....	35
3.1.1. Aceite de karanja (KO).....	35
3.1.2. Ácido poliláctico (PLA)	36
3.1.3. Anhídrido maleico (AM)	36

3.1.4.	Hidróxido de potasio (KOH)	37
3.1.5.	Etanol.....	38
3.1.6.	Ftalato de potasio monobásico (KHP)	39
3.1.7.	Fenolftaleína	39
3.2.	Procesos de fabricación.....	41
3.2.1.	Maleinización aceite de karanja.....	41
3.2.2.	Procesado del material.....	45
3.3.	Técnicas y ensayos de caracterización.	50
3.3.1.	Propiedades mecánicas.....	50
3.3.2.	Propiedades térmicas.....	51
3.3.3.	Propiedades morfológicas.....	54
3.3.4.	Otras técnicas y ensayos de caracterización.	55
4.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	60
4.1.	Proceso de maleinización.....	61
4.2.	Técnicas y ensayos de caracterización.	63
4.2.1.	Propiedades mecánicas.....	63
4.2.2.	Propiedades térmicas.....	66
4.2.3.	Propiedades morfológicas.....	74
4.2.4.	Otras técnicas y ensayos de caracterización.	76
5.	CONCLUSIONES	82
5.1.	Conclusiones.	83
5.2.	Líneas futuras.	85
	REFERENCIAS	86

ABREVIATURAS

AM: Anhídrido maleico

b: Ancho de probeta

Bio- PE: Bio- polietileno

Bio- PET: Bio- polietileno tereftalato

Bio- PUR: Poliuretano de base biológica

C: Concentración

CH₄: Metano

CO₂: Dióxido de carbono

ΔH_{0m} : Entalpía de fusión 100% cristalino

ΔH_{cc} : Entalpía de cristalización

ΔH_m : Entalpía de fusión

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

DTG: Derivada termogravimétrica

E: Resistencia

FESEM: Microscopía electrónica de barrido

GEI: Gases de efecto invernadero

H₂O: Agua

KHP: Ftalato de potasio monobásico

KOH: Hidróxido de potasio

KO: Aceite de karanja

l_3 : Longitud total de la probeta

L: Distancia inicial de la probeta

L_0 : Distancia entre marcas de la probeta

L_f : Longitud final tras ensayo

m: Masa

MKO: Aceite de karanja maleinizado

Mt: Millones de toneladas

O_2 : Oxígeno

ODS: Objetivos de Desarrollo Sostenibles

PBAT: Polibutileno adipato-co-tereftalato

PCL: Policaprolactona

PDLA: Ácido poli-D-láctico

PDLLA: Ácido poli-D, L-láctico

PE: Polietileno

PET: Polietileno tereftalato

PHAs: Polihidroxialcanoatos

PLA: Ácido poliláctico o polilactato

PLLA: Ácido poli-L-láctico

PP: Polipropileno

σ : Resistencia máxima

$T_{5\%}$: Temperatura desintegración 5% de la muestra (TGA)

$T_{90\%}$: Temperatura desintegración 90% de la muestra (TGA)

Tcc: Temperatura de cristalización

TGA: Análisis termogravimétrico

Tg: Temperatura de transición vítrea

Tm: Temperatura de fusión

T_{máx}: Temperatura máxima de desintegración TGA

UA: Universidad de Alicante

V: Volumen

w: Fracción másica

WCA: Ángulo de contacto

Xc: Grado de cristalinidad

%εb: Alargamiento a la ruptura

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1: Producción mundial de residuos plásticos, por tipo (Mt). Proyecciones 1980 a 2024. Fuente: OCDE [4].	16
Figura 2: Evolución producción global de plásticos, adaptada de Plastics the facts 2022 [5].	17
Figura 3: Recogida mixta y selectiva de residuos plásticos post- consumo en 2020; adaptada de Plastics the facts 2022 [5].	18
Figura 4: Clasificación polímeros.	19
Figura 5: Estructura química monómero PLA [14].	23
Figura 6: Estereoisómeros de lactida, de izquierda a derecha se muestra el PDLA, en medio el PLLA y, por último, el PDLLA [9].	23
Figura 7: Estructura química molécula de triglicérido [15].	27
Figura 8: Estructura química molécula de triglicérido modificada por maleatos mediante reacción química: Maleinización [15].	28
Figura 9: Semilla de karanja [18].	29
Figura 10: Estructura química del aceite de Karanja [20].	30
Figura 11: Estructura química aceite de karanja modificada por maleatos mediante reacción química: Maleinización. [20].	30
Figura 12: Estructura química KO [20].	35
Figura 13: Estructura química PLA [23].	36
Figura 14: Estructura química AM [26].	37
Figura 15: Estructura química KOH [35].	37
Figura 16: Estructura química etanol [28].	38
Figura 17: Estructura química KHP [30].	39
Figura 18: Estructura química fenoltaleína [32].	39
Figura 19: Representación proceso de maleinización del KO[20].	42
Figura 20: Montaje experimental para la maleinización del KO.	43

Figura 21: Extrusora Xplore Compounder MC 40.....	47
Figura 22: Boquilla salida.....	48
Figura 23: Línea de film pro CFPL 65 de Xplore.....	48
Figura 24: Montaje parte experimental para la extrusión y obtención de film.....	49
Figura 25: Tamaño probeta tipo 2 según norma española UNE- EN ISO 527-3 [37]......	51
Figura 26: Máquina de ensayo universal con mordazas neumáticas.....	51
Figura 27: Equipo DSC.....	52
Figura 28: Equipo TGA [38].	54
Figura 29: Equipo FESEM [39].	55
Figura 30: Equipo colorimetría.....	56
Figura 31: Equipo goniómetro óptico.....	57
Figura 32: Efecto de la temperatura y tiempo en el proceso de maleinización del KO con AM.....	62
Figura 33: Modificación del color durante el proceso de maleinización del aceite de karanja. Figura (a): Aceite al inicio del ensayo. Figura (b): Aceite tras 60 min. Figura (c): Aceite final del ensayo.....	63
Figura 34: Resultados de la resistencia máxima y la elongación a la rotura de las diferentes formulaciones.....	65
Figura 35: Gráfico DSC primer calentamiento. Comparativa formulaciones.....	68
Figura 36: Gráfico DSC segundo calentamiento. Comparativa diferentes formulaciones.....	71
Figura 37: Gráfico TGA. Representación de la pérdida de peso de las diferentes formulaciones frente a la temperatura.....	73
Figura 38: Gráfico DTG. Representación de la velocidad máxima de desintegración de las diferentes formulaciones frente a la temperatura.....	74
Figura 39: Resultados ensayo FESEM.....	75
Figura 40: Resultados apariencia.....	76
Figura 41: Gráfico degradación.....	79

Figura 42:Resultados visuales ensayo de desintegración bajo condiciones de compostaje.
..... 81

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1: Características técnicas KO [22].	35
Tabla 2: Características técnicas PLA [24].	36
Tabla 3: Características técnicas AM [26].	37
Tabla 4: Características técnicas KOH [36].	38
Tabla 5: Características técnicas etanol [29].	38
Tabla 6: Características técnicas KHP [31].	39
Tabla 7: Características técnicas Fenolftaleína [33].	40
Tabla 8: Cantidades en porcentajes en peso y masa en gramos del PLA y MKO empleados para la mezcla.	46
Tabla 9: Parámetros extrusión.	47
Tabla 10: Parámetros línea de film.	49
Tabla 11: Composición del residuo sólido sintético.	58
Tabla 12: Pautas control ensayo degradación.	59
Tabla 13: Resultados índice de acidez MKO.	61
Tabla 14: Comparación resultados ensayo de tracción de las diferentes formulaciones.	64
Tabla 15: Resultados DSC primer calentamiento, de 30 a 190°C	67
Tabla 16: Resultados DSC segundo calentamiento, de 30 a 250°C.	69
Tabla 17: Resultados TGA diferentes formulaciones.	72
Tabla 18: Resultados colorimetría L, a y b.	77
Tabla 19: Resultados ángulo de contacto.	78

1. INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1. Introducción

1.1. Introducción.

El continuo aumento en el consumo de los plásticos en los países industrializados debido a que son empleados en una amplia gama de aplicaciones, como materiales estructurales y de un solo uso, constituye uno de los mayores conflictos socioambientales de las últimas décadas. Generando un desequilibrio entre la población y el medio ambiente [1].

Los polímeros son en su mayoría derivados de combustibles fósiles; se tratan de materiales económicos, con facilidad de producción, que poseen excelentes propiedades mecánicas y muy versátiles, por lo que ofrecen múltiples propiedades y aplicaciones, pero también una gran problemática, su larga y lenta degradación y la gran cantidad de residuos que se generan por su acumulación. Su rápida producción tiene un gran impacto negativo en los recursos, la economía, el medio ambiente y, por lo tanto, en la seguridad, tanto del ser humano, como de los seres que habitan el planeta. Este es el motivo por el cual se están realizando estudios de polímeros de base biológica y biodegradable, y así también su posible potencial en la industria [2].

La demanda de plásticos se ha duplicado en los últimos 20 años y se estima que se triplique antes del 2060. En el gráfico de la Figura 1 se muestra la producción mundial de residuos plásticos de cada tipo y abarca desde la década de 1980 hasta la del 2020, mostrando los resultados finales en el año 2024. El consumo de plásticos en millones de toneladas (Mt) ha aumentado vertiginosamente en cuestión de 40 años. En dos décadas la producción anual de residuos plásticos se ha duplicado, pasando de 180 millones a más de 350 Mt. Además, el sector del envasado representa casi el 40% del peso total de los desechos plásticos generados mundialmente.[4].

1. Introducción

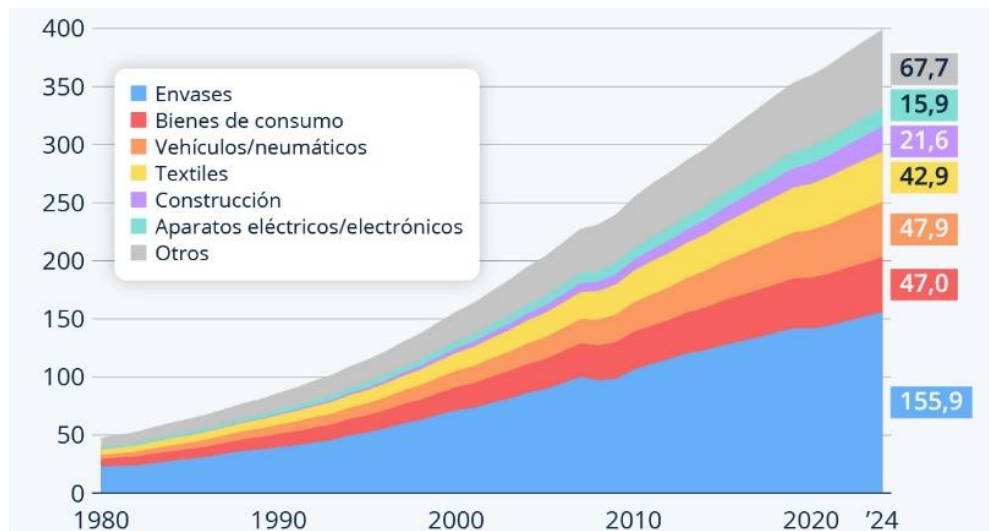


Figura 1: Producción mundial de residuos plásticos, por tipo (Mt). Proyecciones 1980 a 2024. Fuente: OCDE [4].

Esto implica una crisis ambiental causada por los desechos plásticos y las emisiones de efecto invernadero (GEI), que se debe mitigar mediante la implementación de una economía circular, incluyendo el uso de polímeros de base biológica y biodegradable, y el reciclaje de plásticos [3].

En el año 2021 se fabricaron 390,7 Mt de plásticos en todo el mundo, de esta cantidad 352,3 Mt provenían de fuentes fósiles, otra parte de plásticos reciclados de post-consumo (32,5 Mt) y la parte más pequeña, 5,9 Mt de plásticos bio- basados. Por lo tanto, en el año 2021 el 90,2% de los plásticos eran de origen fósil, el 8,3% provenían de plásticos reciclados ya usados y tan solo el 1,5% eran plásticos fabricados a partir de fuentes renovables; la suma de estos dos porcentajes últimos supone la cantidad de plásticos fabricados implementado una economía circular.

La producción global de plásticos ha aumentado en los últimos 4 años (Figura 2); pero ha aumentado tanto la producción de plásticos derivados de fuentes petroquímicas, como la fabricación de plásticos a partir de fuentes renovables, plásticos bio- basados [5]. De hecho, los datos actualizados de 2023 confirman que la producción sigue en aumento, siendo la cifra de este año de 413,8 Mt los plásticos fabricados. Sin embargo, el estudio de plásticos bio- basados y biodegradables también va en aumento, creciendo aproximadamente el doble en cuestión de 2 años [6].

1. Introducción

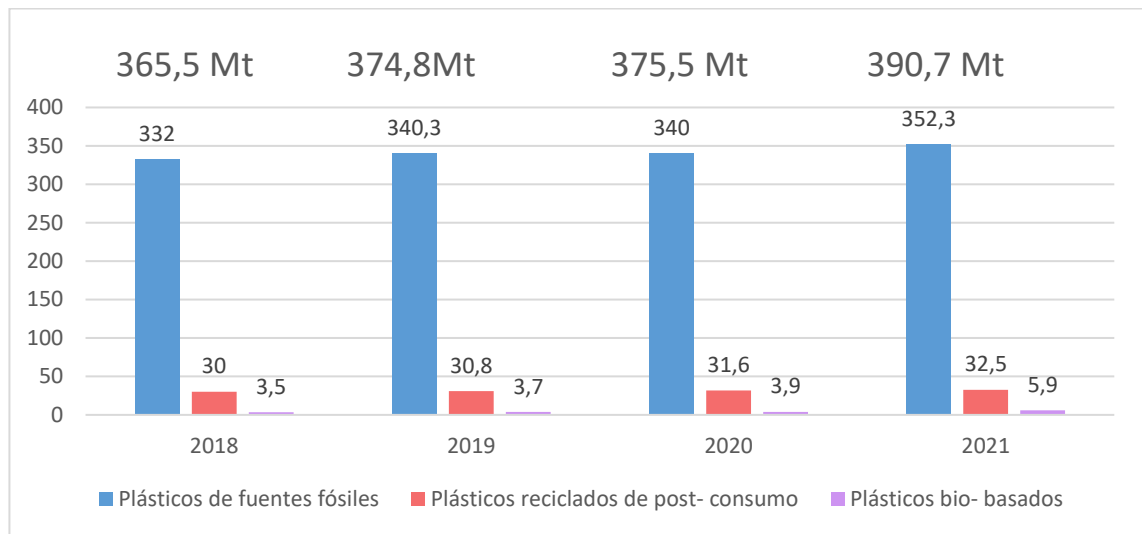


Figura 2: Evolución producción global de plásticos, adaptada de *Plastics the facts 2022* [5].

Un plástico se convierte en residuo una vez terminada su vida útil, en la mayoría de los productos plásticos su vida útil va de uno a cincuenta años; el problema reside en los plásticos dedicados al envasado y embalaje donde su vida útil disminuye drásticamente, siendo la mayoría productos de un solo uso [7].

Para que sea posible una economía circular es necesaria una gestión adecuada para su aprovechamiento como nuevos recursos; la recolecta de los plásticos ya usados, plásticos post-consumo, y su posterior reciclado. Los plásticos pueden ser recogidos por vía mixta y selectiva, en la Unión Europea, basándose en los datos del año 2020, aproximadamente la mitad de los residuos plásticos son recogidos por vía mixta y la otra mitad por vía selectiva (Figura 3). Si la recolección es en formato mixto el reciclado es mucho menor, pues son necesarias técnicas más avanzadas de clasificación y procesamiento para separar posteriormente los distintos tipos de plásticos, por esto son plásticos que acaban en el vertedero (38%) o más comúnmente se queman (57%) para conseguir energía a partir del calor desprendido; por lo tanto, tan solo el 5% son reciclados. Sin embargo, si la recolección es por vía selectiva el reciclaje supone un 65%, a vertederos tan solo llega un 8% y como recuperación de energía un 27% [5].

1. Introducción

Por lo tanto, los índices de reciclaje de residuos plásticos son 13 veces mayores cuando se recogen de forma selectiva comparando con los residuos que provienen de la fracción mixta de residuos [5].

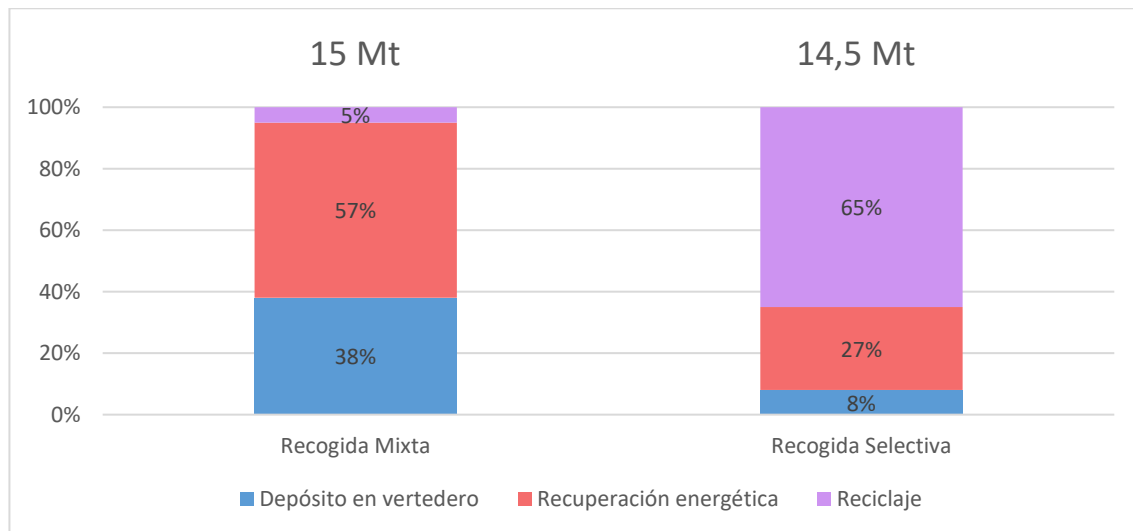


Figura 3: Recogida mixta y selectiva de residuos plásticos post- consumo en 2020; adaptada de *Plastics the facts 2022* [5].

Los plásticos están fabricados a partir de polímeros, estos son largas cadenas de moléculas con unidades repetitivas, denominadas monómeros. Los polímeros dependiendo de su origen pueden clasificarse en polímeros de fuentes fósiles, es decir el petróleo y el gas; o polímeros de fuentes renovables.

Según la clasificación de los polímeros (Figura 4) se diferencian 4 grupos. Dependiendo de su origen, fuente fósil o natural, o dependiendo de si es un polímero biodegradable o no. No todos los polímeros de base biológica son biodegradables, al igual que no todos los polímeros de combustible fósiles son no biodegradables; por ejemplo, el bio- polietileno (Bio- PE) se produce a partir de derivados de la caña de azúcar, es decir, fuente renovable, pero no es biodegradable, sin embargo, la policaprolactona (PCL) es un polímero derivado de fuentes fósiles, pero es biodegradable.

1. Introducció

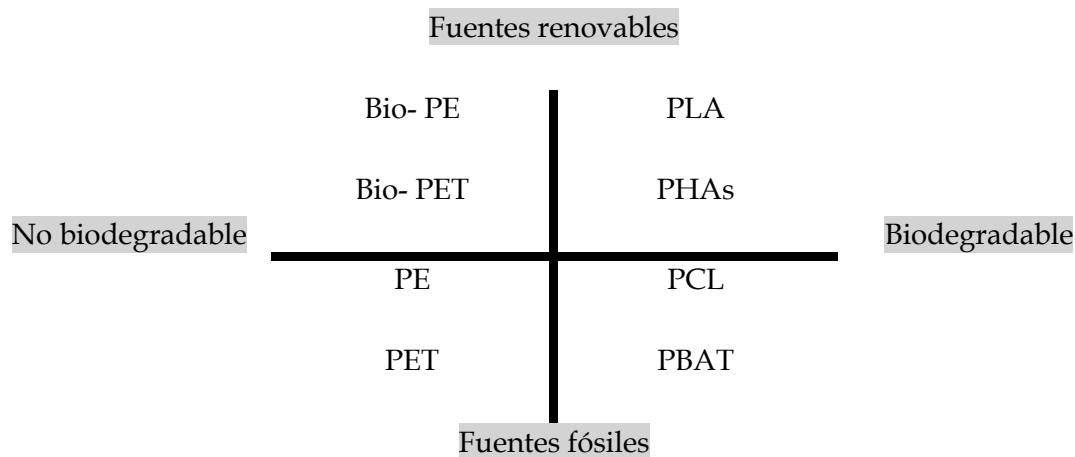


Figura 4: Clasificación polímeros.

El uso de polímeros derivados de fuentes fósiles y que sean no biodegradables, contribuye a la problemática causada por los plásticos y se deben considerar y estudiar distintas alternativas como los plásticos biodegradables y bio- basados [8].

Entre los materiales biodegradables, destaca el ácido poliláctico (PLA), se trata de un derivado del ácido láctico que posee la ventaja de que proviene de una fuente renovable. Debido a sus características como la buena biodegradabilidad, sus buenas propiedades ópticas y mecánicas y además también su fácil procesabilidad se está empleando en diversos ámbitos [9].

Por lo tanto, en la actualidad, hay dos puntos clave respecto a los plásticos, la necesidad de centrarse en el diseño de materiales poliméricos multifuncionales que puedan ser utilizados según la demanda, así como la sustitución de la economía lineal por una economía circular, donde se debe tener en cuenta el fin de vida de los productos, ya que el ideal de un mundo sin plástico es imposible de concebir, pues se emplean en a diario en una gran cantidad de ámbitos [2].

1. Introducción

1.2. Polímeros sostenibles.

Bajo el nombre de polímeros sostenibles se recogen todos los materiales poliméricos de base biológica y biodegradable. Los biopolímeros son macromoléculas formadas por organismos vivos. Estos se dividen en tres grupos dependiendo de su fuente:

I. Bioplásticos “drop-in”:

Polímeros bio- basados cuya estructura química es idéntica a la de los plásticos convencionales. Estos polímeros son derivados de fuentes renovables, pero no son biodegradables. Pueden provenir de distintos productos vegetales como aceite de soja, maíz, etc. Algunos ejemplos son el biopolietileno (bio- PE), que proviene de la caña de azúcar a partir del etanol; los poliuretanos de base biológica (bio- PUR), que proviene de polioles de origen biológico, como pueden ser aceites vegetales o residuos agroindustriales, etc. [2].

II. Polímeros de fuentes renovables:

Compuestos por polímeros biodegradables o también bio- basados, pueden provenir de fuentes diversas, siendo derivados de biomasa, como por ejemplo las fuentes vegetales (gluten) o las animales (caseína) o de polisacáridos como la celulosa o los almidones. Otra opción son los biosintetizados a partir de microorganismos, como el PHAs. O los obtenidos mediante biotecnología, como poliésteres tales como el PLA [2].

III. Polímeros de fuentes no renovables:

Polímeros biodegradables producidos por síntesis química. Un ejemplo es la PCL, provienen de fuentes no renovables, pues se sintetiza a partir de derivados del petróleo mediante una polimerización, pero si es biodegradable [2].

1. Introducción

Los polímeros biodegradables, que pueden obtenerse ya sea de recursos renovables o mediante síntesis química, pueden ser degradados por organismos vivos en subproductos no tóxicos. Esta degradación es realizada por microorganismos que producen agua (H_2O), dióxido de carbono (CO_2) y metano (CH_4) a diferentes tasas, dependiendo de la estructura del polímero, la cristalinidad, la morfología y el peso molecular [2].

Los polímeros bio- basados se obtienen mediante recursos renovables, además, pueden extraerse de desechos agroalimentarios, aumentando así su valor agregado mediante su escalamiento. El inconveniente que presentan son sus pobres propiedades mecánicas, baja resistencia química y ventajas de procesamiento escasas. Por ello para mejorar estas características existen diferentes estrategias; como la adición de refuerzos nano o micrométricos para la obtención de compuestos biopoliméricos. O la mezcla con otros polímeros de base biológica o con polímeros sintéticos, como el PE o el PLA, esta adición mejora las propiedades del material fabricado manteniendo la rápida degradación del material en comparación con un plástico convencional [2].

En este proceso es importante tanto el uso de una buena matriz polimérica, como el efecto de la adición de micro/ nanopartículas y de aditivos en función de plastificantes y compatibles desde el punto de vista sostenible [2].

1.2.1 Biodegradación.

Ante la búsqueda de soluciones sostenibles para el control de residuos plásticos y así incentivar la economía circular surge la biodegradación y la compostabilidad.

La biodegradación consiste en un proceso biológico, en el que, gracias a la acción de las enzimas producidas por los microorganismos, es decir, organismos vivos como las bacterias o los hongos, se da la descomposición de materiales orgánicos. Las enzimas, que son moléculas proteicas con la capacidad de catalizar reacciones químicas específicas, son capaces de transformar estos materiales complejos en sustancias más simples que pueden ser recuperadas y reintroducidas en la cadena de valor; o, empleadas como fuente de energía por los microorganismos al ser asimiladas [10].

1. Introducción

Durante la degradación microbiana cada enzima tiene una función específica, y debe unirse a un sustrato, es decir, el material a descomponer; para así convertirlo en moléculas más simples mediante la rotura de sus enlaces químicos. Estas unidades moleculares son utilizadas como fuente de energía por el microorganismo para convertir el carbono de los materiales a descomponer en H_2O , CO_2 y biomasa [10].

Por otra parte, la compostabilidad es la capacidad del material orgánico de transformarse en compost a través de un proceso de compostaje. Para este proceso se aprovecha la biodegradación de los materiales orgánicos iniciales y así transformarlos en un producto final denominado compost. Por lo tanto, el compost es el resultado de la biodegradación aeróbica de materia orgánica y su desintegración, proceso físico que implica la fragmentación del material [11].

Este proceso de compostaje puede llevarse a cabo bajo condiciones controladas de humedad y temperatura, obteniendo un compost útil como sustrato para el suelo. Esta recreación se hace a escala de laboratorio para estudiar la biodegradación de los polímeros mediante el compostaje [12].

Por lo tanto, los plásticos biodegradables son denominados así debido a que son polímeros susceptibles de ser degradados por la acción de microorganismos existentes de forma natural en el medio como pueden ser bacterias, hongos y/o algas [13].

La velocidad de degradación de los plásticos sostenibles depende de las condiciones del medio ambiente, como la temperatura, la humedad, la cantidad y el tipo de microorganismos presentes en el medio. Tras el proceso de compostaje, que debe durar entre 6 y 12 semanas, se obtiene biomasa, H_2O y CO_2 .

Además, se consigue reducir los tiempos de degradación de los plásticos biodegradables con respecto a los convencionales, que pueden llegar a tardar 100-1000 años [9].

1. Introducción

1.3. Ácido poliláctico (PLA).

El PLA es un poliéster alifático (2-ácido hidroxipropiónico) que fue sintetizado por Carothers en 1932. Se trata de un polímero biodegradable, de base biológica y biocompatible derivado de recursos naturales y renovables, como los desechos agrícolas. Este polímero está constituido por monómeros de ácido láctico, que están presentes como enantiómeros D y L, ya que su estructura presenta un carbono asimétrico; siendo el L el que se obtiene de forma natural [2]. Como se muestra en la Figura 5.

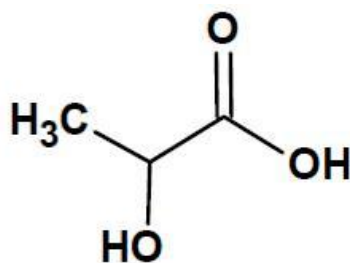


Figura 5: Estructura química monómero PLA [14].

Existen tres tipos de PLA: ácido poli-D-láctico (PDLA), ácido poli-L-láctico (PLLA) y ácido poli-D, L-láctico (PDLLA) [2] (Figura 6).

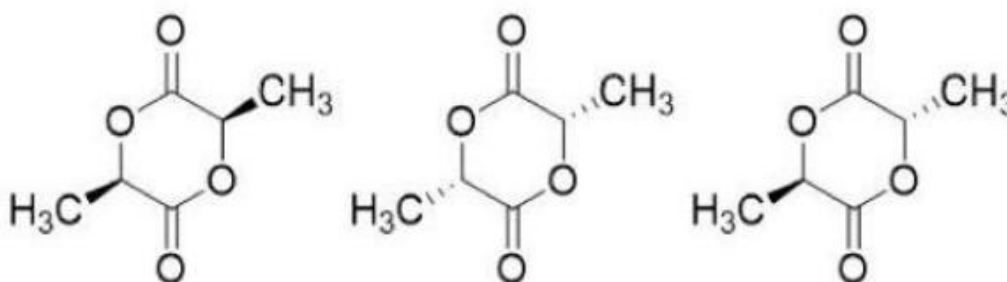


Figura 6: Estereoisómeros de lactida, de izquierda a derecha se muestra el PDLA, en medio el PLLA y, por último, el PDLLA [9].

El contenido de enantiómeros afecta las propiedades del polímero. El PDLA y el PLLA son poliésteres semicristalinos con una temperatura de fusión (T_m) de alrededor de 175 °C y una temperatura de transición vítrea (T_g) de 55-60 °C; mientras que el PDLLA, con mayor contenido del isómero D lleva a la formación de materiales amorfos con una T_g de 55-60 °C [2].

1. Introducción

El PLA se obtiene mediante la polimerización del ácido láctico, el cual se produce mediante la fermentación anaeróbica de carbohidratos o por síntesis química. La obtención del PLA se basa en dos etapas consecutivas:

I. Síntesis del ácido láctico:

El ácido láctico se deriva de la fermentación de azúcares por bacterias, por lo que el primer paso es la extracción del azúcar para la fermentación de carbohidratos. En caso de que sean almidones este se convierte en azúcar mediante hidrólisis enzimática o ácida y se fermenta mediante bacterias o microorganismos. Una vez transcurrida la fermentación, que dura de 2 a 4 días el ácido láctico debe ser separado del cultivo fermentado y purificarse antes de la polimerización.

El PLA se puede obtener también mediante síntesis química, la más común es por la reacción de acetaldehído con ácido cianhídrico para dar lactonitrilo, producto que se hidroliza a ácido láctico [9].

II. Polimerización:

Una vez obtenido el ácido láctico se lleva a cabo la polimerización de sus monómeros. Existen 3 tipos de polimerización:

- **Polimerización directa de condensación:**

Se condensa debido a la presencia de grupos hidroxilo y carbonilo. Se obtiene PLA de bajo peso molecular.

- **Condensación deshidratante azeotrópica:**

Se emplean catalizadores para aumentar la velocidad de reacción. Se obtiene PLA de alto peso molecular.

- **Polimerización a través de la formación de lactida:**

Se trata de la despolimerización catalítica de PLA de bajo peso molecular en condiciones de baja presión. Es el método más empleado.

1. Introducción

Tras el proceso de polimerización el monómero que no reacciona debe ser lavado con etanol para evitar que actúe como plastificante y disminuya sus propiedades [9].

Debido a su biodegradabilidad, propiedades de barrera y biocompatibilidad, este polímero biodegradable tiene numerosas aplicaciones ya que presenta un amplio rango de propiedades, desde su estado amorfo hasta el estado cristalino; estas se pueden lograr por la manipulación de las mezclas entre los isómeros D y L, la copolimerización y los pesos moleculares. Además, presenta buenas características, como el brillo, transparencia, resistencia al calor, alta dureza y módulo de elasticidad [2].

La cristalinidad del PLA influye en sus propiedades, en las de barrera, presenta coeficientes de permeabilidad de CO₂ y oxígeno (O₂) elevadas. También afecta a sus propiedades elásticas y plásticas, presenta un módulo alto (3 GPa) y resistencia a la tensión (50-70 MPa). Sin embargo, tiene una naturaleza frágil.

Además, el PLA presenta buenas propiedades físicas, buena resistencia a la tracción y ductilidad adecuada para procesarlo. Y posee una elevada biocompatibilidad [9].

Para mejorar las propiedades mecánicas de este se han producido mezclas de PLA con polímeros más flexibles, o la incorporación de refuerzos orgánicos e inorgánicos, como carbono o materiales naturales, en la matriz polimérica para mejorar sus propiedades de permeabilidad, mecánicas, antimicrobianas y térmicas [2].

1.4. Plastificantes.

Los plastificantes desempeñan un papel muy importante en las formulaciones de los polímeros; se tratan de aditivos que mejoran las propiedades físicas y mecánicas de estos.

La mayoría consisten en compuestos orgánicos con la capacidad de intercalarse entre las cadenas poliméricas, reduciendo así las fuerzas de atracción intermoleculares y facilitando el deslizamiento entre ellas. Por lo que su efecto es el aumento de la

1. Introducción

flexibilidad, la maleabilidad y de la procesabilidad de los polímeros; disminuyendo la temperatura de transición vítrea y mejorando las propiedades dúctiles, gracias a que modifican la viscosidad de los polímeros.

Los plastificantes se pueden clasificar, dependiendo de su principal función en la formulación del polímero. Se clasifican en:

- **Plastificantes primarios:**

Estos proporcionan flexibilidad, resistencia al desgarro y resistencia al impacto; por otra parte, tienen la problemática de una posible migración, de la compatibilidad ambiental y de la estabilidad térmica. Los plastificantes primarios más empleados son los ftalatos y los adipatos.

- **Plastificantes secundarios:**

Estos se suelen utilizar en combinación con plastificantes primarios, pues son menos polares que los primarios y poseen una menor compatibilidad con los polímeros. La mezcla de los dos tipos de plastificantes proporciona una mezcla más estable frente a la migración, problemática principal de los plastificantes.

La migración de plastificantes puede darse por diversos factores, como la temperatura, la presión, la exposición a sustancias químicas o el contacto con fluidos o alimentos. Se cuestiona que este problema sea tóxico y dañino a largo plazo sobre la salud humana, debido a la contaminación ambiental y exposición humana a los plastificantes.

A pesar de esta desventaja, los beneficios de utilizar plastificantes son diversos, pues permiten la producción de polímeros con propiedades mecánicas y térmicas mejoradas y de mayor rango. Además, también facilitan el procesamiento y fabricación de los polímeros por lo que los costos de producción son menores y aumenta la eficiencia también. Por ello, se emplean en una gran variedad de sectores industriales, destacando, el sector del envasado y embalaje, pero también en medicina, por ejemplo.

1. Introducción

Por ello, como alternativa muy prometedora se propone el uso de plastificantes naturales, esta propuesta no solo explora la posibilidad de sustituir a aquellos plastificantes dañinos para la salud, sino que también se basa en el desarrollo de nuevos polímeros sostenibles [15].

1.5. Plastificantes naturales.

El uso de aceites vegetales y sus derivados resulta ser de un amplio rango de interés. Estos pueden provenir de plantas oleaginosas y árboles, por lo que se encuentran en abundancia en todas las zonas del planeta. Se tratan de una alternativa ideal debido a su alta disponibilidad, la baja toxicidad que presentan y su biodegradabilidad.

Los aceites están compuestos principalmente por triglicéridos, estos están formados por tres ácidos grasos unidos a una cadena principal de glicerol. La longitud de los ácidos grasos más empleados varía entre 14 y 22 átomos de carbono y tienen entre 0 y 3 dobles enlaces por ácido graso [15].

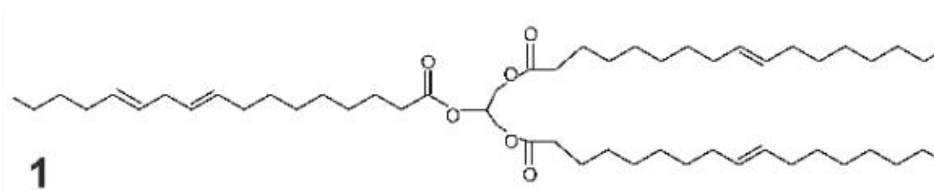


Figura 7: Estructura química molécula de triglicérido [15].

Los triglicéridos se pueden modificar mediante reacciones químicas gracias a que poseen sitios activos, donde es posible la introducción de otros grupos al triglicérido; el resultado de estas modificaciones son moléculas de mayor reactividad. El grupo éster, compuesto por el glicerol y ácidos grasos, puede ser esterificado y utilizado como plastificante; por otro lado, el doble enlace es utilizado para modificar los triglicéridos y obtener moléculas con mayor reactividad aptas para su uso como plastificantes gracias a que aumentan la compatibilidad de los aceites vegetales con los polímeros.

A partir de un triglicérido virgen (Figura 7) se pueden unir maleatos que modifican su estructura química, mediante una reacción, denominada maleinización [15].

1. Introducció

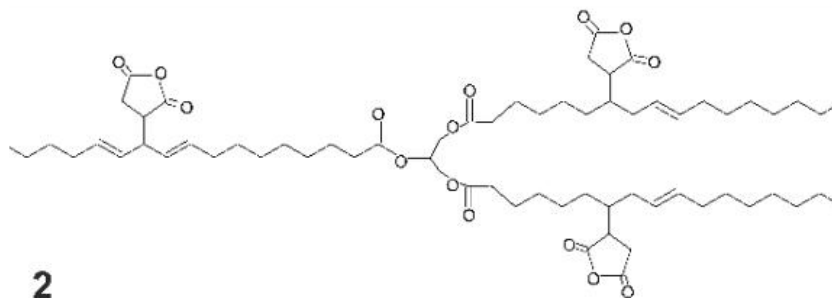


Figura 8: Estructura química molécula de triglicérido modificada por maleatos mediante reacción química: Maleinización [15].

La maleinización de la mayoría de los aceites vegetales, es decir, aquellos que contienen ácidos grasos diinsaturados no conjugados, se da a cabo mediante una reacción que da como resultado la conjugación de los dos dobles enlaces para dar el isómero trans- trans (Figura 8). Este aducto sufre una reacción de Diels-Alder con otro mol de anhídrido maleico a una temperatura próxima a los 80 °C [16].

El empleo de aceites vegetales y sus derivados resulta de gran interés, pues presentan excelentes resultados de plastificación; ya que, utilizando cantidades bajas, alrededor del 5 % en peso, mejora la ductilidad, disminuye la temperatura de transición vítrea y presenta una buena compatibilidad con los polímeros [15].

1.5.1 Aceite de karanja

Se trata de un aceite no comestible que proviene del árbol *Pongamia pinnata*, comúnmente conocido como Karanja. Este árbol es una leguminosa arbórea de tamaño mediano y nativo de la India y el sudeste de Asia [18].

La Karanja es una buena opción de fuente renovable debido a su disponibilidad y propiedades favorables, como que es resistente a la sequía y tiene propiedades de fijación de nitrógeno, por lo tanto, se puede cultivar en terrenos marginales en los que además mejorará la fertilidad del suelo. Crece en áreas que tienen una precipitación de 500 mm a 2500 mm por año; pudiendo sobrevivir con 200 mm anuales de precipitaciones. Soporta muy bien las temperaturas, en su hábitat natural las mínimas oscilan entre 1 °C - 16°C y las máximas entre 27 °C - 38 °C; pero es resistente a escarchas y heladas ligeras, y puede soportar un máximo de 50 °C sin problema [17].

1. Introducció

Además, es apto para la mayoría de los suelos, pues tolera tanto suelos salinos como alcalinos, y también anegados o secos. Por lo que presenta grandes ventajas adaptativas tanto desde el punto de vista de las precipitaciones y de las temperaturas, como de la zona de cultivo; por ello se ha introducido también en regiones tropicales como Australia y Estados Unidos [17].

Un solo árbol tiene un rendimiento de entre el 9- 90 kg de semilla por año; teniendo un rendimiento de 900- 9000 kg semillas/ hectárea. Se trata de un árbol longevo, puede producir durante 60-100 años dependiendo de las condiciones de cuidado al árbol. La recogida de la semilla se puede realizar mecánicamente por lo que es más rápida y dará mejores resultados de rendimientos [17].

De la semilla de Karanja (Figura 9) se extrae un aceite espeso de color amarillo marrón, es de sabor amargo y desagradable por ello no se considera comestible. Este árbol produce semillas con un contenido de aceite que oscila entre el 27 % y 39 % [18].



Figura 9: Semilla de karanja [18].

El ácido graso mayoritario es el ácido oleico, entre el 45- 55%; el resto de su composición incluye ácido linoleico (10- 20%), ácido esteárico (2- 9%) y el palmítico (1- 8%). Tiene un volumen elevado de triglicéridos y su desagradable sabor se debe a contenido en furanoflavonas amargas [19].

El aceite de Karanja tiene la siguiente estructura química (Figura 10):

1. Introducció

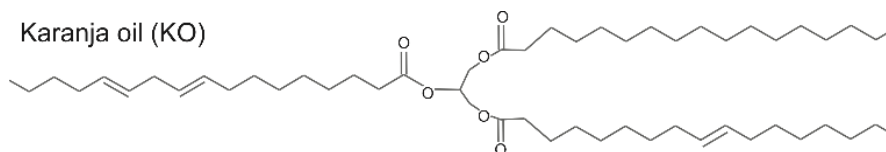


Figura 10: Estructura química del aceite de Karanja [20].

Este aceite tiene un punto de inflamación mayor a los 100° C y un índice de acidez de 20 mg KOH/ g [21].

Para emplear este aceite como plastificante se le realiza una modificación química mediante la maleinización. Para este proceso se aumenta la temperatura progresivamente y se emplea anhídrido maleico; quedando la estructura química del aceite modificada (Figura 11).

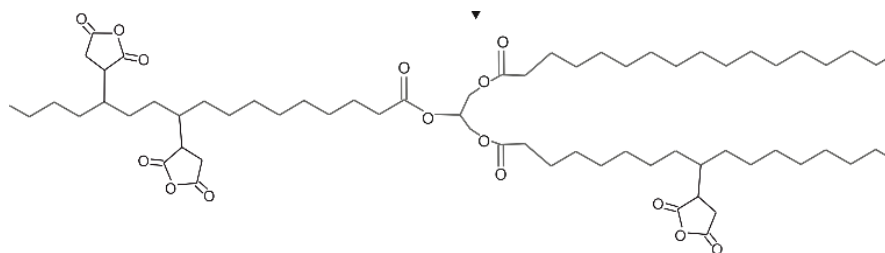


Figura 11: Estructura química aceite de karanja modificada por maleatos mediante reacción química: Maleinización. [20].

2. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

PLANIFICACIÓN Y
OBJETIVOS

2. Hipótesis y objetivos

2.1. Objetivo general.

El objetivo de este trabajo final de máster (TFM) es la obtención de un film agroalimentario para su empleo en la protección de los cultivos. Por ello se busca que sea biodegradable y bio- basado. Además, también se requiere de buenas propiedades mecánicas y térmicas, para asegurar el correcto funcionamiento de este.

Para llevar a cabo estos objetivos se empleará un polímero proveniente de fuentes naturales y que sea biodegradable, además se mezclará con un plastificante también de procedencia natural para asegurar la biodegradación del material obtenido.

La hipótesis de partida de este trabajo establece la posibilidad de utilizar un ácido poliláctico (PLA) como polímero con los requisitos anteriores y como plastificante un aceite natural que proviene de la Karanja, árbol con alto rendimiento, pero no comestible para los humanos; y, por lo tanto, con gran potencial de empleo.

Además, se pretende obtener diferentes formulaciones con porcentajes de aceite de karanja diferentes, para así determinar cuál es la formulación óptima para este proyecto. Esto se determinará mediante diferentes ensayos como la tracción o el estudio de su comportamiento ante la temperatura.

2.2. Objetivos particulares.

Los objetivos particulares de este proyecto son:

- Modificar el aceite de karanja mediante un proceso de maleinización para emplear el producto como un plastificante.
- Preparar formulaciones de ácido poliláctico con diferentes concentraciones de aceite de karanja maleinizado.
- Procesar el material mediante extrusión de lámina para obtener films.
- Caracterizar los films obtenidos mediante sus propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y otros ensayos como la desintegración bajo condiciones de compostaje.

2. Hipótesis y objetivos

- Determinar la mejor formulación de ácido poliláctico con aceite de karanja maleinizado para obtener films aptos para el uso agrícola.

Este trabajo se enmarca en la estrategia de sostenibilidad impulsada por la Agenda 2030 de las Naciones Unidas, contribuyendo directamente a varios de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS). En concreto, este proyecto está alineado con los siguientes ODS:

- **ODS 9: Industria, innovación e infraestructura.**

El estudio de nuevos materiales sostenibles mediante la modificación química de productos de origen vegetal y su incorporación a polímeros biodegradables, fomentando la innovación en el ámbito de los bioplásticos y sus posibles aplicaciones industriales.

- **ODS 12: Producción y consumo responsables.**

La sustitución de plásticos convencionales, derivados del petróleo, por biopolímeros compostables, como el PLA, contribuye a reducir la generación de residuos plásticos, promoviendo un modelo de producción circular y respetuoso con el medio ambiente.

- **ODS 13: Acción por el clima.**

Al emplear materias primas renovables y biodegradables, se contribuye a la reducción de emisiones asociadas a la producción y eliminación de plásticos, mitigando el impacto ambiental y climático del sector agrícola.

- **ODS 15: Vida de ecosistemas terrestres.**

El uso de películas biodegradables en agricultura puede evitar la acumulación de microplásticos en suelos cultivables, favoreciendo la conservación de la calidad del suelo y la protección de la biodiversidad terrestre.

3. EXPERIMENTAL

EXPERIMENTAL

3. Experimental

3.1. Materiales.

Los materiales empleados durante la parte experimental de este proyecto son especificados a continuación; donde se indicará el tipo de materia prima o producto químico, la marca comercial, características y estructura química.

3.1.1. Aceite de karanja (KO)

Este producto se trata de un aceite extraído de las semillas de karanja, por lo tanto, es un material natural. El KO empleado fue suministrado por Gralanco Mercaderías S.L. (Barcelona, España). Este producto se utiliza frecuentemente en agricultura como insecticida orgánico, otros usos son en la industria cosmética, por ejemplo, para el cuidado del cabello. En este trabajo se empleó como plastificante tras su modificación química mediante la maleinización [22].

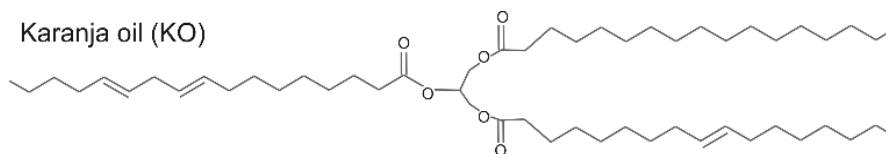


Figura 12: Estructura química KO [20].

Basándose en la ficha técnica de este producto se trata de un aceite de karanja al 100%. Cuyas características técnicas se especifican en la Tabla 1.

Tabla 1: Características técnicas KO [22].

Índice de acidez (mg KOH/ g)	< 20
Densidad a 20°C (g/ cm ³)	0,890 – 0,990
Índice de saponificación (mg KOH/ g)	175 - 196

3. Experimental

3.1.2. Ácido poliláctico (PLA)

El PLA es un polímero de base biológica y biocompatible, por lo tanto, biodegradable; constituido por monómeros de ácido láctico. Se obtiene de recursos naturales y renovables [2]. Es utilizado en este proyecto como base polimérica de mezcla con el aceite de karanja para obtener los films.

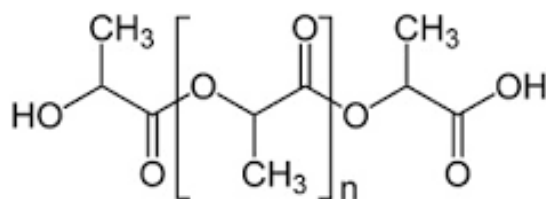


Figura 13: Estructura química PLA [23].

El PLA de grado comercial Ingeo™ Biopolymer, es de tipo 6201 D fue suministrado por NatureWorks LLC (Minnetonka, Estados Unidos). El material es suministrado en forma de pellet; contiene aproximadamente un 1,5% de isómero D. Sus características técnicas se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2: Características técnicas PLA [24].

Densidad (g/ cm ³)	1,24
Temperatura de transición vítrea (°C)	55 - 60
Temperatura de cristalización (°C)	155 - 170

3.1.3. Anhídrido maleico (AM)

El AM es un compuesto orgánico cuya fórmula es C₄H₂O₃; se produce por la oxidación del benceno y es empleado en la fabricación de resinas, plásticos, pesticidas, etc. [25]. Es utilizado en el trabajo para el proceso químico de la maleinización realizado en el aceite de karanja.

3. Experimental



Figura 14: Estructura química AM [26].

El AM empleado es el Anhídrido maleico para síntesis suministrado por Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania). Su número de CAS es el 108- 31- 6. Es suministrada en forma sólida en escamas [26].

Tabla 3: Características técnicas AM [26].

Densidad (g/ cm³)	1,48
Punto de ebullición	200
Punto de fusión (°C)	51- 53
Masa molar (g/ mol)	98,06

3.1.4. Hidróxido de potasio (KOH)

El KOH es un compuesto químico inorgánico, se trata de una base fuerte de uso común tanto en industria como comercialmente [34]. Se emplea para la preparación del patrón junto con el etanol, disolución utilizada para conocer si el proceso química se está realizando correctamente.

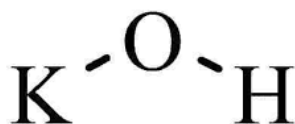


Figura 15: Estructura química KOH [35].

3. Experimental

El KOH fue suministrado por Sigma- Aldrich (Darmstadt, Alemania). Su número de CAS es el 1310- 58- 3. El material es suministrado en estado sólido en forma de pellets. Sus características técnicas se muestran en la Tabla 4[36].

Tabla 4: Características técnicas KOH [36].

Densidad (g/ cm³)	2,04
Masa molar (g/ mol)	56,11

3.1.5. Etanol

El etanol se trata de un compuesto químico orgánico alifático, es un alcohol que se presenta como líquido incoloro. Su fórmula química es C₂H₆O [27]. Se emplea para la preparación del patrón, disolución utilizada para conocer si el proceso químico se está realizando correctamente.

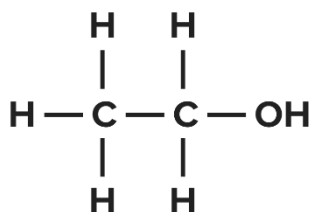


Figura 16: Estructura química etanol [28].

El etanol absoluto $\geq 99,5\%$ fue suministrado por Supelco (Darmstadt, Alemania). Su número de CAS es el 64- 17- 5. Es suministrada en forma líquida. Sus características técnicas se muestran en la Tabla 5 [29].

Tabla 5: Características técnicas etanol [29].

Densidad (g/ cm³)	0,78
Punto de ebullición (°C)	78,30
Punto de fusión(°C)	-117
Masa molar (g/ mol)	46,07

3. Experimental

3.1.6. Ftalato de potasio monobásico (KHP)

Es una sal con un hidrógeno ligeramente ácido, su fórmula es $C_8H_5O_4K$. Es utilizado como agente tampón en valoraciones ácido- base [30]. Es utilizado en este proyecto para la patronización del KOH, es decir, para comprobar que la disolución patrón es correcta.

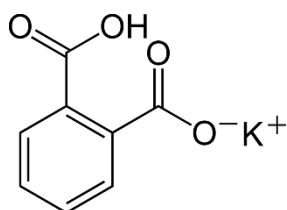


Figura 17: Estructura química KHP [30].

El KHP fue suministrado por Sigma- Aldrich (Darmstadt, Alemania). Su número de CAS es el 7778- 77- 0. Es suministrada en estado sólido en forma de escamas [31]. Sus características técnicas se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6: Características técnicas KHP [31].

Densidad (g/ cm³)	2,33
Masa molar (g/ mol)	136,09

3.1.7. Fenolftaleína

La fenolftaleína es un indicador de pH, que en disoluciones básicas se torna de un color rosado. Su fórmula química es $C_{20}H_{14}O_4$. En este proyecto se emplea como indicador del pH del aceite maleinizado [32].

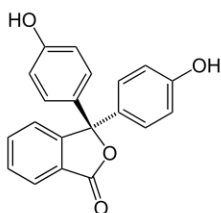


Figura 18: Estructura química fenolftaleína [32].

3. Experimental

Este reactivo fue suministrado por PanReac AppliChem (Barcelona, España) se trata de fenolftaleína solución 1 % para análisis volumétrico; cuyo número CAS es 77- 09- 8. Se presenta en estado líquido [33].

Tabla 7: Características técnicas Fenolftaleína [33].

Densidad (g/ cm³)	1,28
Punto de fusión(°C)	258- 263
Masa molar (g/ mol)	318,33

3. Experimental

3.2. Procesos de fabricación.

Para la obtención de una película de PLA plastificada con aceite de karanja maleinizado y su posterior caracterización para la determinación de la formulación óptima se siguieron diferentes pasos.

3.2.1. Maleinización aceite de karanja.

El primer paso fue la obtención del aceite de karanja maleinizado (MKO) para su uso como plastificante. Para ello se empleó:

Reactivos:

- Aceite de karanja (KO)
- Anhídrido maleico (AM)

Materiales:

- Matraz de fondo redondo de 3 bocas 1000 mL
- Manta calefactora
- Agitador de varilla
- Termómetro digital de varilla
- Soporte universal laboratorio
- Tapones corcho

Proceso de maleinización

Para llevar a cabo la maleinización del KO se empleó la proporción 2,4:1, como se indica en trabajos previos [42]. Este proceso consistió en introducir grupos anhídros en los sitios de los triglicéridos donde previamente existían dobles enlaces entre carbonos. Este proceso se observa en la Figura 19, se trata de una representación esquemática del proceso de maleinización.

3. Experimental

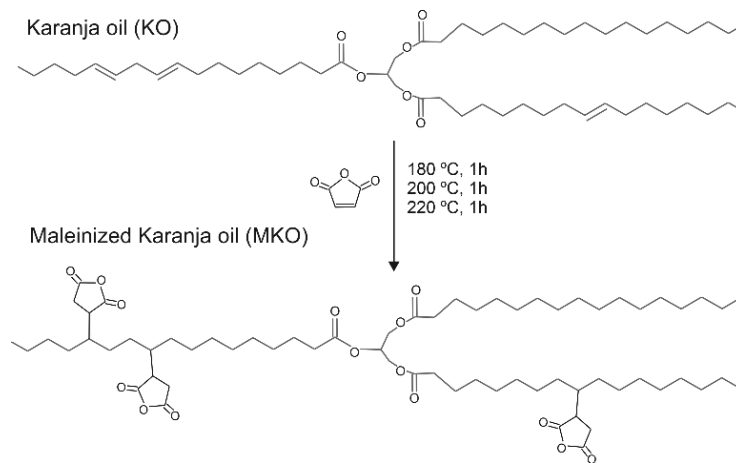


Figura 19: Representación proceso de maleinización del KO[20].

La modificación del KO se llevó a cabo en tres etapas a diferentes temperaturas, 180, 200 y 220 °C. Se colocó el matraz de fondo redondo de 3 bocas con volumen de 1000 mL en la manta calefactora de laboratorio analógica, suministrada por Electrothermal (Reino Unido) como se muestra en la Figura 20. Se añadieron 300 g de KO en el matraz y se calentó hasta los 180 °C, lo que se corroboró con ayuda del termómetro digital de varilla; después se añadió 9 g de AM por cada 100 g de KO; por lo tanto, una vez alcanzada la temperatura se añadieron 27 g de AM. Se mantuvo la temperatura, 180 °C, durante 1 hora. Después se calentó a 200°C y se añadió otros 9 g de AM por cada 100 g de KO, manteniendo nuevamente la temperatura durante 1 hora. Después se volvió a calentar hasta 220 °C, se añadió nuevamente 9 g de AM por cada 100 g de KO y se mantuvo la temperatura durante 1 hora. Transcurrida esta hora el proceso de maleinización finalizó, se dejó enfriar a temperatura ambiente. Finalmente, se embotelló el aceite, ya que este proceso químico no requiere de limpieza postproceso, debido a que no se generan subproductos significativos que deban eliminarse.

3. Experimental

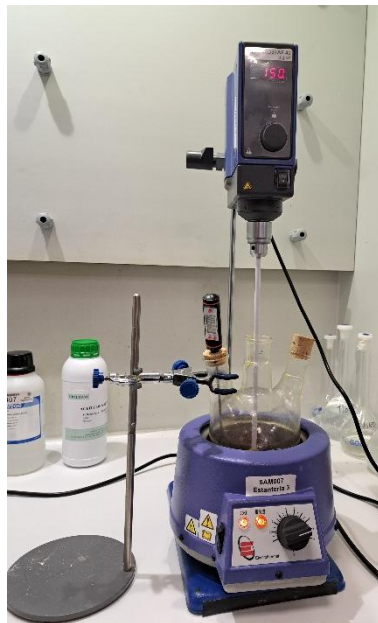


Figura 20: Montaje experimental para la maleinización del KO.

Medición del índice de acidez

Durante este proceso químico es importante medir el índice de acidez para así llevar un control de la reacción y saber si el grado de modificación química está siendo correcto. Para ello se empleó:

Reactivos:

- Hidróxido de potasio (KOH)
- Etanol
- Ftalato de potasio monobásico (KHP)
- Fenolftaleína

Materiales:

- Matraz aforado 500 mL
- Vaso de precipitado 100 mL
- Bureta 25 mL
- Agitador magnético
- Soporte universal laboratorio

3. Experimental

Los pasos seguidos fueron:

- **Preparación del patrón:**

En el matraz aforado de 500 mL se introdujeron 3,3 g de KOH y se enrasó con etanol hasta los 500 mL. Esta disolución se agitó con la ayuda de un agitador magnético, hasta que el KOH se disolvió. Esta disolución se introdujo en una bureta de 25 mL y se colocó en el soporte universal de laboratorio.

- **Patronización de KOH:**

En el vaso de precipitado de 100 mL se introdujeron 0,1 g de KHP, a este se le añadió 5 gotas de fenolftaleína y 20 mL de agua destilada. Se dejó esta disolución en agitación durante 10 minutos. A esta disolución se le añadió poco a poco el patrón preparado anteriormente en la bureta hasta que la mezcla cambió de coloración transparente a rosa. El color rosa debía permanecer alrededor de unos 30 segundos; si no era así y se tornaba transparente nuevamente se añadía mayor cantidad de patrón.

- **Preparación del blanco:**

En un vaso de precipitado se introdujeron 5 mL de etanol y 5 gotas de fenolftaleína. Se dejó en agitación durante 5 minutos. Después se añadió el patrón KOH anteriormente preparado en la bureta; de igual forma que en la patronización el color rosa de la mezcla debía durar unos 30 s, si no era así, se añadía mayor cantidad de disolución patrón.

- **Índice de acidez:**

En un vaso de precipitado se añadieron 2 g de muestra del proceso de maleinización, los tiempos de recogida de muestras fueron a los 30 y 60 min en cada temperatura, es decir, se tomaron 12 muestras en total, pues se tomaron por duplicado.

A esta muestra se le añadió 5 mL de etanol y 5 gotas de fenolftaleína, y se dejó en agitación por 5 min. Trascurrido el tiempo se le añadió la mezcla patrón

3. Experimental

de KOH preparada anteriormente y dispuesta en la bureta. Se añadió poco a poco con el objetivo de que la mezcla cambiara de color a un color rosáceo, este color debe aguantar aproximadamente 30 s; si no es así se añadía mayor cantidad de patrón KOH.

Durante el proceso de maleinización del KO se tomaron muestras para evaluar la reacción de maleinización, corroborando que esta se estaba llevando a cabo de forma correcta. Se extrajeron muestras cada 30 minutos para cada temperatura, 180, 200 y 220 °C; es decir, se extrajeron 2 muestras de cada temperatura pues el proceso en cada temperatura duró 1 hora. Una vez tomadas las muestras se debían dejar atemperar a temperatura ambiente para posteriormente analizarlas.

El grado de maleinización durante el proceso se analizó mediante la medición del grado de acidez, tal como indica la norma UNE- EN ISO 660:2010 “*Aceites y grasas de origen animal y vegetal. Determinación del índice de acidez y de la acidez.*” [40].

Según esta norma el grado de acidez se debía medir como se indica en la Ecuación 1.

$$\text{Grado de acidez} = \frac{56,1 \cdot V \cdot C}{m}$$

Ecuación 1: Grado de acidez [40].

Donde:

- V (mL) es el volumen de solución estándar de KOH.
- C (mol l⁻¹) es la concentración exacta de la solución estándar de KOH.
- m (g) es la masa de la muestra de aceite tomada para el análisis.

3.2.2. Procesado del material.

El primer paso fue la mezcla del material, se mezcló el MKO con el PLA. Al ser el objetivo de este proyecto encontrar la formulación óptima se plantearon diferentes mezclas, en las que el porcentaje en masa del MKO se aumentó progresivamente

3. Experimental

respecto la cantidad del polímero. De cada mezcla se prepararon 3 muestras; el peso de cada muestra fue de 16 g. Las cantidades empleadas se especifican en la Tabla 8.

Tabla 8: Cantidades en porcentajes en peso y masa en gramos del PLA y MKO empleados para la mezcla.

Referencia	% en peso PLA	% en peso MKO	Masa PLA (g)	Masa MKO (g)
PLA	100	-	16	-
PLA- 1%MKO	99	1	15,84	0,16
PLA- 3% MKO	97	3	15,52	0,48
PLA- 5% MKO	95	5	15,2	0,8
PLA- 7% MKO	93	7	14,88	1,12
PLA- 10% MKO	90	10	14,4	1,6

Para facilitar el mezclado del PLA con el MKO, el MKO se calentó previamente en una estufa a 50°C durante 1 hora, ya que esta temperatura no modifica su estructura, pero sí su fluidez, siendo más fácil la manipulación de este.

Para procesar el material se empleó una extrusora de doble husillo cónico suministrada por Xplore Instruments (Sittard, Países Bajos) el modelo empleado fue la Compounder MC 40 que se muestra en la Figura 21

3. Experimental



Figura 21: Extrusora Xplore Compounder MC 40.

Los datos de extrusión fueron:

Tabla 9: Parámetros extrusión.

Parámetros	Valor
Temperatura inicio (°C)	175
Temperatura torque (°C)	180
Temperatura salida (°C)	185
Velocidad torque (rpm)	40
Aceleración torque (rpm/ s ²)	100

La alimentación del material se realizó por la parte superior de la Compounder, por el embudo, esta primera zona se trabajó con una temperatura de 175°C, la zona de mezcla y homogenización se configuró a 180°C. Finalmente, en la boquilla de extrusión se puso una temperatura de 185 °C. Se trabajó con una boquilla especial para la realización del film. Los parámetros de procesamiento se resumen en la Tabla 9.

3. Experimental

Para obtener film se empleó una línea de film pro CFPL 65 de Xplore Instruments (Sittard, Países Bajos). Esta línea incluye la boquilla por la que sale el material ya en forma de film uniforme para pasar por los rodillos. Cuando el material sale de la boquilla este equipo cuenta con un soplador de aire para enfriar el film, este es regulable por lo que se puede controlar la cantidad de aire de soplado; seguidamente cuenta con dos rodillos para controlar la salida del film y que este se mantenga tenso para la correcta salida por la boquilla, ambos rodillos tienen regulador de velocidades (mm/ min) independientes. Finalmente, el rodillo de bobinado para el enrollado del film, también con velocidad independiente (rpm). La boquilla y la línea se presentan en la Figura 22 y Figura 23, respectivamente.

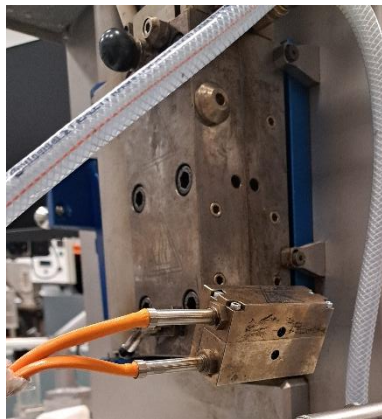


Figura 22: Boquilla salida.



Figura 23: Línea de film pro CFPL 65 de Xplore.

Cada estructura de rodillos se puede variar de distancia gracias a la guía en su pie de apoyo, la separación que se dejó fue de entre unos 10- 15 cm entre apoyos.

3. Experimental

La temperatura final y las velocidades de la línea de film se presentan en la Tabla 10.

Tabla 10: Parámetros línea de film.

Parámetros	Valores
Temperatura boquilla (°C)	185
Velocidad rodillo inicial (mm/ min)	1000
Velocidad rodillo central (mm/min)	1000
Velocidad de bobinado (rpm)	50

El montaje final para la obtención del film se muestra en la Figura 24.



Figura 24: Montaje parte experimental para la extrusión y obtención de film.

3. Experimental

3.3. Técnicas y ensayos de caracterización.

Se realizó una caracterización de los diferentes films obtenidos mediante ensayos para determinar sus propiedades mecánicas, térmicas, morfológicas y de apariencia para así determinar la composición óptima.

3.3.1. Propiedades mecánicas.

Las propiedades mecánicas son aquellas que determinan el comportamiento de un material al ser sometido a fuerzas externas, determinando su resistencia mecánica y capacidad cuando se les aplica una fuerza.

Se realizó el ensayo de tracción para determinar las propiedades mecánicas.

Ensayo de tracción.

Mediante el ensayo de tracción se mide la resistencia del material cuando se estira hasta que se fracciona. Se debe seguir la norma española UNE- EN ISO 527-3: *Plásticos. Determinación de las propiedades en tracción. Parte 3: Condiciones de ensayo para películas y hojas* [37].

En esta norma se especifica el tamaño de probeta que se debe emplear para que el ensayo entre dentro de norma y sea considerado correcto. Se emplearon probetas con un ancho de 10 mm (b), una longitud total de 150 mm (l_3), la distancia entre marcas de 50 mm (L_0) y una distancia inicial entre mordazas de 100 mm (L), un esquema de la probeta se presenta en la Figura 25.

Para determinar el ancho y espesor de cada probeta se realizaron 5 medidas distintas y se calculó la media de estas, se realizó así pues se tratan de probetas extraídas de los films procesados y dado que es un proceso a escala de laboratorio y se realizó manualmente los valores respecto la norma no son exactos pudiendo variar ligeramente, de este modo se aseguró que los datos con los que se trabajó fueron los reales.

3. Experimental

La velocidad de ensayo fue de 10 mm/ min. Se ensayaron un total de 5 probetas por cada formulación y se obtuvieron los valores promedio y las desviaciones estándar correspondientes a la resistencia (E) y alargamiento a la rotura ($\% \epsilon_b$).

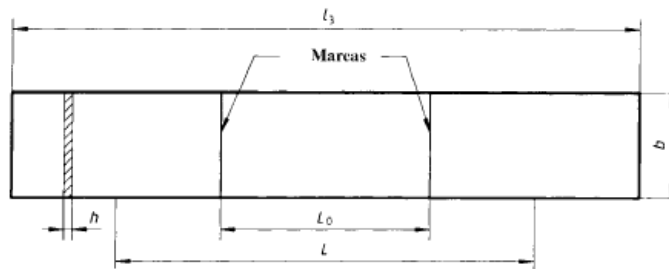


Figura 25: Tamaño probeta tipo 2 según norma española UNE- EN ISO 527-3 [37].

Para realizar este ensayo se empleó una máquina universal de ensayos modelo DUOTRAC- 10/ 1200 suministrada por la empresa S.A.E. Ibertest (Madrid, España), con mordazas neumáticas. La célula de carga fue la de 10 N para aplicar la fuerza necesaria. Este equipo se presenta en la Figura 26.



Figura 26: Máquina de ensayo universal con mordazas neumáticas.

3.3.2. Propiedades térmicas.

Las propiedades térmicas determinan como un material responde a un aporte calorífico. Para este proyecto se realizó la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y un Análisis Termogravimétrico (TGA).

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

3. Experimental

Se trata de una técnica analítica en la que se mide la diferencia de calor entre una muestra y una referencia mientras la temperatura de enfriado o calentamiento va a velocidades controladas. Mediante este ensayo se conocen las transiciones térmicas de un material, puntos de fusión y cristalización.

Este ensayo sigue la norma española UNE- EN ISO 11357- 1: *Plásticos. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)*. Donde se especifican los principios generales de esta.

Se realizó un ensayo por cada tipo de film procesado. Se empleó el equipo de DSC 25 de TA Instruments (New Castle, Estados Unidos) junto con su sistema de enfriamiento del mismo proveedor. El equipo se presenta en la Figura 27 Se realizaron dos ciclos de calentamiento:

- Primer calentamiento: de 30°C a 190°C a 10°C/ min.
- Enfriamiento: de 190°C a 30°C a 10°C/ min.
- Segundo calentamiento: de 30 a 250°C a 10°C/ min.

Todo el proceso fue en atmósfera de nitrógeno (60 mL/min) y con las cápsulas no herméticas.



Figura 27: Equipo DSC.

Este ensayo térmico proporciona los siguientes datos:

- Tg (°C) se trata de la temperatura de transición vítrea, se trata de la temperatura a la que un polímero amorfo pasa de un estado rígido y frágil

3. Experimental

a un estado más blando y flexible, pues sus cadenas ganan movilidad. En un ensayo de DSC se muestra como un cambio en la pendiente de la línea base.

- Tcc (°C) se trata de la temperatura de cristalización, es la temperatura en la que el polímero forma cristales al calentarse. Se trata de un pico exotérmico, pues libera calor.
- ΔH_{cc} (J/g) se trata de la cantidad de energía liberada cuando el polímero forma estructuras cristalinas; es la entalpía de cristalización.
- Tm (°C) se trata de la temperatura de fusión, es la temperatura en la que el polímero pasa de su fase sólida a líquida, para ello rompe las estructuras ordenadas. Se trata de un pico endotérmico pues absorbe calor.
- ΔH_m (J/g) se trata de la entalpía de fusión, es decir, el área del pico de la Tm.
- Xc (%) se trata del grado de cristalinidad, es el porcentaje de fase cristalina que presenta un polímero. Se obtiene con la Ecuación 2.

$$Xc(\%) = \left(\frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{\Delta H_m^0 \cdot w} \right) \cdot 100$$

Ecuación 2: Cálculo grado de cristalinidad en ensayo DSC.

Donde:

- ΔH_m^0 es la entalpía de fusión del polímero 100% cristalino. Para el PLA se trata de 93 J/g.
- w se trata de la fracción másica del polímero en la muestra, este dato suele ser 1. Por lo que se consideró este valor.

Análisis Termogravimétrico (TGA).

Se trata de una técnica de análisis térmico que mide el cambio de masa de una muestra al ser sometida a un ciclo de temperatura, ya sea un calentamiento o mantener la temperatura, pero en una atmósfera definida.

3. Experimental

Se realizó un ensayo por cada tipo de film procesado. Se empleó un equipo simultáneo de TGA- DSC 3+ disponible en la Universidad de Alicante (UA); este equipo es de la marca Mettler- Toledo (Greifensee, Suiza). El equipo empleado se muestra en la Figura 28. El ciclo empleado fue:

- Calentamiento: de 30 a 600°C a 10°C/ min.

En condiciones de atmósfera de nitrógeno (60 mL/min).



Figura 28: Equipo TGA [38].

Este ensayo proporciona los valores de masa (mg) y el porcentaje de muestra que se descompone debido al aumento de la temperatura.

Si se deriva la curva del TGA se obtiene la derivada termogravimétrica (DTG) esta curva muestra la velocidad de pérdida de masa de una muestra en función de la temperatura, se expresa en mg/s.

3.3.3. Propiedades morfológicas.

La morfología de los materiales influye en sus propiedades mecánicas debido a la distribución y orientación interna de estos; por lo que conocer sus propiedades morfológicas es importante. Para ello se realizó la caracterización microscópica (FESEM).

Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

Mediante esta técnica se visualiza la superficie de las muestras, con una gran resolución y rango de energía. Este ensayo se realizó utilizando un microscopio ZEISS

3. Experimental

ULTRA 55 de la marca Oxford Instruments (Oxfordshire, UK) usando una aceleración de voltaje de 2 kV. Los films se analizaron después de realizar una criofractura para provocar una fractura frágil que permita observar la sección de rotura. Una vez fracturados los films fueron recubiertos con una fina capa de platino, utilizando un recubridor de pulverización catódica de alto vacío EM MED0200 de Leica Microsystems (Buffalo Grive, IL, EE.UU.). El equipo empleado se muestra en la Figura 29.

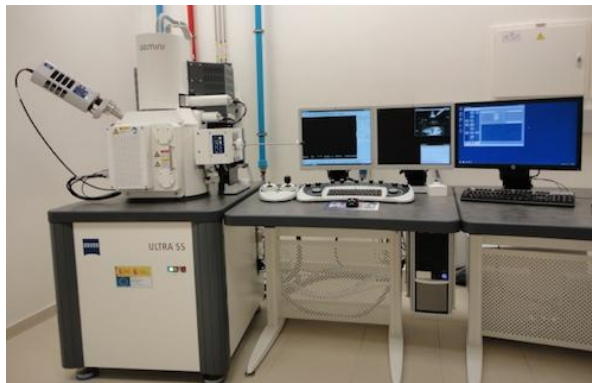


Figura 29: Equipo FESEM [39].

3.3.4. Otras técnicas y ensayos de caracterización.

A parte de los ensayos mecánicos, térmicos y morfológicos se realizaron otra serie de ensayos para conocer mejor las propiedades del material procesado.

Apariencia.

Consiste en realizar fotos a cada tipo de film procesado con un fondo determinado para así estudiar sus diferencias visuales a simple vista. Para esto se empleó la cámara de un teléfono móvil y un fondo blanco con el logo del ITM para observar la transparencia del material.

Colorimetría.

Consiste en la medición y cuantificación de los colores de cada muestra, para ello se emplea un espectrofotómetro ColorFlex de la marca HunterLab (Sunset Hills Road Reston, Virginia). El equipo empleado es el que se muestra en la Figura 30.

3. Experimental



Figura 30: Equipo colorimetría.

Los valores que da corresponden al espacio de color CIELAB, se trata de un sistema estándar utilizado para cuantificar el color de una muestra. Los valores son la luminancia (L^*), verde-magenta (a^*) y azul- amarillo (b^*). Siendo:

- A mayor L^* más transparente o blanca la muestra.
- Mayor valor de a , mayor color magenta; por el contrario, valores negativos mayor color verde.
- Mayor valor de b , mayor color amarillo; por el contrario, valores negativos mayor color azul.

Ángulo de contacto.

El ángulo de contacto (WCA) se evaluó mediante el método de gota sésil, utilizando un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 (Kruss Equipments, Hamburgo, Alemania). Se midió a partir de una gota de agua desionizada sobre la superficie de las muestras. Se calcularon el valor promedio y la desviación estándar a partir de 10 mediciones. Si el ángulo de contacto del agua es mayor de 90° , la superficie se considera hidrofóbica, mientras que para ángulos de contacto menores de 90° , las superficies se clasifican como hidrofílicas.

El equipo empleado se muestra en la Figura 31. Se trata de una plataforma regulable donde se coloca la muestra, esta está entre el haz de luz y la cámara para captar las gotas. La gota para el ensayo cae de una jeringuilla colocada arriba de la muestra.

3. Experimental



Figura 31: Equipo goniómetro óptico.

Desintegración bajo condiciones de compostaje.

Este ensayo se realiza para determinar la compostabilidad y tratabilidad anaeróbica de los envases y embalajes basándose en la biodegradabilidad, la desintegración durante el tratamiento biológico, el efecto sobre el proceso de tratamiento biológico y el efecto sobre la calidad del compost obtenido.

Se basa en la norma española UNE- EN 13432: *Envases y embalajes. Requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación*. En esta norma se especifica el tipo de compost para el ensayo, ya que a nivel de laboratorio se trata de un ensayo de compostaje aerobio controlado. Además de los parámetros y pautas a seguir, como son los días en los que se debe humedecer el compost, los días de toma de muestras y los pasos a seguir durante todo el ensayo.

Para realizar la desintegración bajo condiciones de compostaje a nivel de laboratorio primero se realizó el compost o residuo sólido seco, este está compuesto por:

3. Experimental

Tabla 11: Composición del residuo sólido sintético.

Material	Masa seca (%)
Serrín	40
Alimento para conejos	30
Compost maduro	10
Almidón de maíz	10
Sacarosa	5
Aceite de maíz	4
Urea	1
Total	100

Después se prepararon las muestras del material de ensayo, se cortaron cuadrados de 25 mm lado. Se cortaron un total de 12 muestras por cada tipo de film.

Para la puesta en marcha del ensayo se consideró aproximadamente que por cada 20 g de material a ensayar se debe mezclar con 1 kg de compost, el compost se colocó en el fondo del reactor, formando una capa homogénea pero no compacta, sobre esta capa se colocaron las muestras colocadas en la malla de ensayo para reconocer cada material y sus masas una vez comenzado el ensayo; después sobre estos se vierten de nuevo el compost tapando en su totalidad las mallas de las muestras. Una vez listo el reactor se cerró y pesó en su conjunto, este fue considerado el peso inicial.

Este se introdujo en la estufa a una temperatura constante de 58°C y debido a la rápida degradación del material se tomaron muestras siguiendo las siguientes pautas:

3. Experimental

Tabla 12: Pautas control ensayo degradación.

Día	Control y acción realizada
0	Peso
1	Peso, añadir agua hasta alcanzar el peso anterior y mezclar el compost.
4	Peso, añadir agua hasta alcanzar el peso anterior y mezclar el compost.
7	Peso, añadir agua hasta alcanzar el peso anterior y mezclar el compost.
9	Peso, añadir agua hasta alcanzar el peso anterior y mezclar el compost.
11	Peso, añadir agua hasta alcanzar el peso anterior y mezclar el compost.
21	Peso y añadir agua.

Los pasos se siguieron hasta que el material se degradó. Las muestras tomadas se deben limpiar con agua destilada para asegurarse que no se pese compost y dejar secar en la estufa a 58°C durante 24 horas para que el agua de la muestra se evapore y se tome el peso real que se ha degradado mediante la acción del compost. Después, se toman fotos de estas muestras.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

RESULTADOS Y
DISCUSIÓN

4. Resultados y discusión

4.1. Proceso de maleinización.

La modificación del KO se realizó a diferentes temperaturas, 180, 200 y 220 °C, en cada salto de temperatura se añadieron 9 g de AM por cada 100 g de KO.

En cada tiempo de toma de muestra se extrajeron 2 volúmenes, muestra 1 y 2. De ambos se midió la masa de aceite extraída (g) y el volumen de KOH necesario para que se produjera el cambio de color, de amarillento a rosáceo. Con estos datos mediante la Ecuación 1 se calculó el índice de acidez del MKO. Los valores obtenidos se muestran en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados índice de acidez MKO.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Índice de acidez $\left(\frac{\text{mg KOH}}{\text{g aceite}}\right)$
1	25	0	4,91 ± 0,09
2	180	30	39,15 ± 2,08
3	180	60	44,84 ± 5,15
4	200	30	70,02 ± 3,23
5	200	60	73,53 ± 6,18
6	220	30	85,83 ± 4,88
7	220	60	90,93 ± 5,95

Gracias a la Tabla 13 se puede observar la evolución del grado de acidez durante el proceso de maleinización a diferentes temperaturas (180, 200 y 220 °C) y tiempos. Al inicio de la reacción (Muestra 1) el índice de acidez del aceite es bajo, 4,91 mg KOH · g⁻¹. A medida que la reacción avanza, y se produce un aumento en la temperatura además de la adición del AM, el grado de acidez aumenta notablemente; pues transcurridos los

4. Resultados y discusión

primeros 60 min de la reacción (Muestra 3) el índice de acidez ya ha aumentado hasta los 44,84 mg KOH · g⁻¹. Este valor va en aumento, pues pasados otros 60 min a una temperatura de 200°C (Muestra 5) el índice de acidez es de 73,54 mg KOH · g⁻¹. Al finalizar el proceso, 220°C (Muestra 7), el índice de acidez del aceite ya maleinizado es de 90,93 mg KOH · g⁻¹; valor notoriamente más elevado que al comienzo de la reacción química (Muestra 1).

Los resultados obtenidos concuerdan con los obtenidos con otros autores, como A. Carbonell-Verdú y col. que maleinizaron aceite de semillas de algodón y obtuvieron un grado de acidez de 63,7 mg KOH g⁻¹ [41].

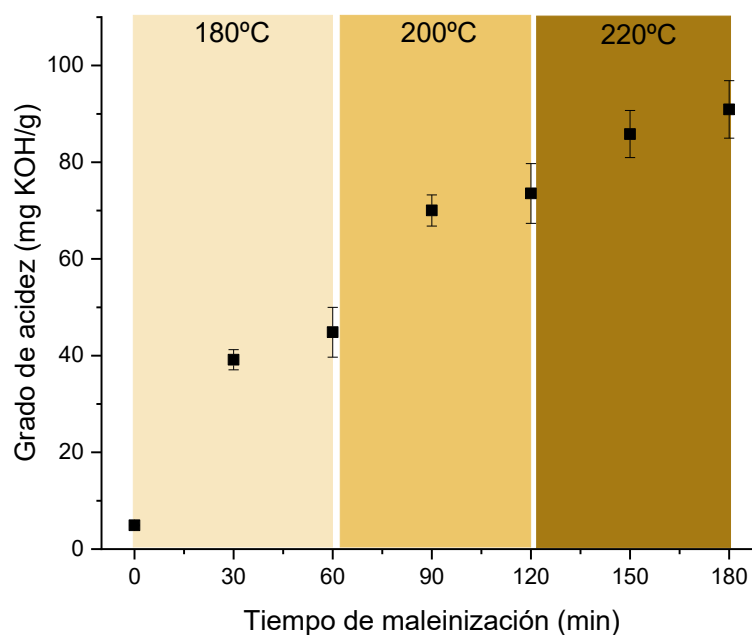


Figura 32: Efecto de la temperatura y tiempo en el proceso de maleinización del KO con AM.

En la Figura 32 se observa el efecto de la temperatura y el tiempo en el proceso de maleinización del aceite de karanja con el anhídrido para obtener aceite de karanja maleinizado.

4. Resultados y discusión

Además, en el transcurso de este proceso químico el aceite experimenta un cambio de color, pasando de un color más claro a uno más oscuro, esto se representa en el gráfico anterior mediante los colores dados según el paso del tiempo en minutos.

En la Figura 33 se muestra el cambio de color del aceite, se observa como al inicio del proceso el aceite tenía un color más naranja de un tono más claro, pasados 60 minutos de ensayo y a una temperatura de 180°C, subiendo a 200°C iniciándose la segunda fase de la reacción el color del aceite se tornó más oscuro. Al finalizar el ensayo (Figura (c)) el aceite es marrón oscuro. Este es otro indicador que la reacción se realizó con éxito.

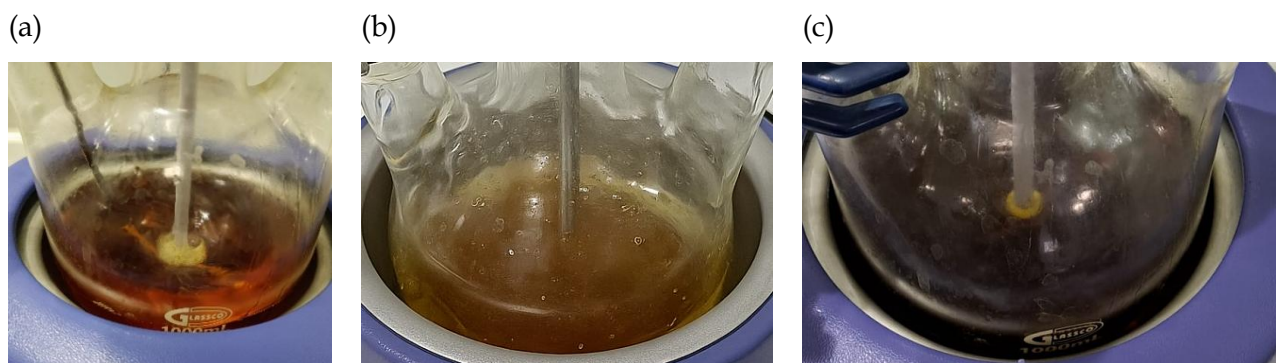


Figura 33: Modificación del color durante el proceso de maleinización del aceite de karanja. Figura (a): Aceite al inicio del ensayo. Figura (b): Aceite tras 60 min. Figura (c): Aceite final del ensayo.

4.2. Técnicas y ensayos de caracterización.

Los resultados de las técnicas y ensayos de caracterización realizados a los diferentes films obtenidos se muestran a continuación, estos valores son estudiados para determinar la formulación óptima.

4.2.1. Propiedades mecánicas.

Para determinar las propiedades mecánicas se realizó un ensayo de tracción.

Resultados ensayo de tracción.

En la Tabla 14 se muestran los resultados del ensayo de tracción, donde se calculó el valor promedio y la desviación estándar.

4. Resultados y discusión

Tabla 14: Comparación resultados ensayo de tracción de las diferentes formulaciones.

Formulación	Resistencia máxima (MPa)	Elongación a la rotura (%)
PLA	47,58 ± 6,95	7,10 ± 0,81
PLA- 1% MKO	48,57 ± 4,68	8,03 ± 4,73
PLA- 3% MKO	30,9 ± 9,33	8,76 ± 5,17
PLA- 5% MKO	43,50 ± 2,33	39,75 ± 14,55
PLA- 7% MKO	43,75 ± 9,16	10,85 ± 8,93
PLA- 10% MKO	35,30 ± 5,01	12,67 ± 5,48

La **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** es una comparativa donde se muestra la resistencia y la elongación a la rotura de las diferentes formulaciones. En esta se observa que la resistencia máxima del PLA virgen es de 47,58 MPa, siendo la elongación a la rotura de 7,10%, tratándose de un material frágil con un bajo alargamiento a la rotura. Por este motivo se ha utilizado como plastificante el aceite de karanja maleinizado. Con un 1% de MKO se observa como la resistencia máxima y la elongación a la rotura aumentan ligeramente, esto quiere decir que el material soporta mejor los esfuerzos de tracción, pero sigue siendo frágil; pero mejor en comparación con el PLA virgen.

En cuanto al PLA con un 3% de MKO se observa como la resistencia máxima disminuye, mientras que la elongación no varía notablemente, esta formulación rompió antes que las anteriores. Estos datos se consideraron no validos pues no siguen la evolución lógica de los resultados obtenidos.

El PLA con un 5% de MKO presenta los mejores resultados respecto al PLA virgen y el resto de las formulaciones. Su resistencia máxima es de 43,50 MPa, un 8,6% menos que el PLA virgen. Sin embargo, la elongación a la rotura aumenta hasta 39,75%,

4. Resultados y discusión

lo que supone un aumento de más del 400% más que el PLA virgen. Por lo tanto, se obtuvo un material con mayor ductilidad y menor fragilidad.

El PLA con un 7% MKO presenta una resistencia máxima similar al PLA- 5% MKO, 43,75 MPa, pero el valor de su elongación máxima disminuyó notablemente, 10,85%. Por lo que el material obtenido vuelve a ser frágil, indicando que el material está empezando a no absorber todo el aceite introducido.

Por último, el PLA- 10% de MKO presenta la menor resistencia máxima, 35,30 MPa; esto se puede deber a que el PLA llega a su máximo con este porcentaje y superado este valor de MKO no acepta mayor volumen, se produce una saturación del plastificante y una pérdida de cohesión con la matriz de PLA [2], pues sus propiedades no mejoran. En cuanto a la elongación fue de 12,67 %, valor nuevamente bajo obteniendo nuevamente un material frágil.

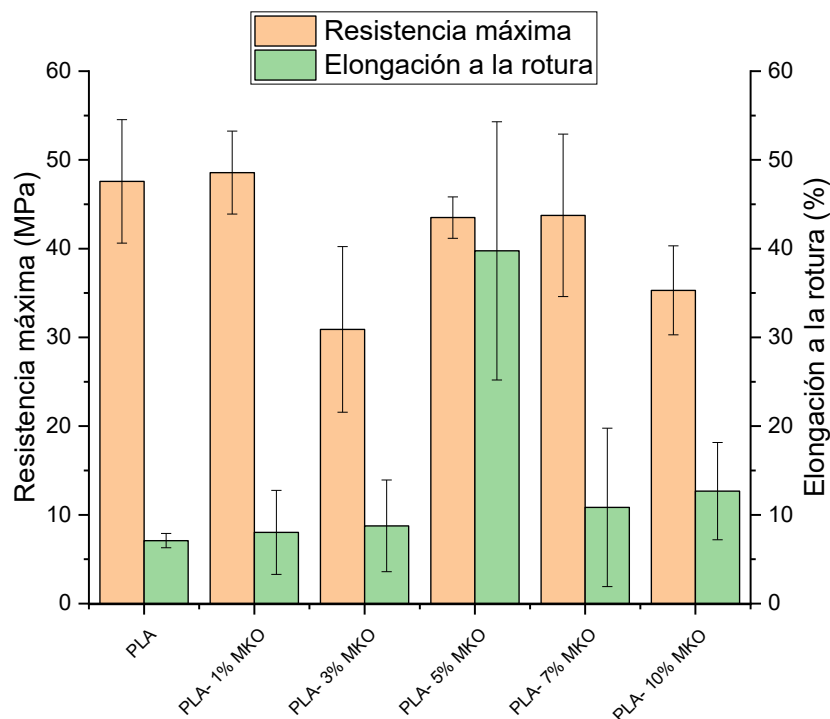


Figura 34: Resultados de la resistencia máxima y la elongación a la rotura de las diferentes formulaciones.

4. Resultados y discusión

Para el estudio de estos datos se realiza un gráfico de barras, representado en la Figura 34. En este se observa de forma visual lo anteriormente explicado, confirmando que el PLA- 5% presenta los mejores resultados respecto el resto de las formulaciones, ya que la resistencia máxima no ha disminuido excesivamente, y en cambio la elongación a la rotura es muy superior al PLA virgen, indicando que el material se vuelve más flexible y menos frágil.

4.2.2. Propiedades térmicas.

Para determinar las propiedades térmicas del material obtenido se realizaron ensayos de DSC y TGA de cada una de las muestras.

Resultados DSC:

Para el estudio térmico de las diferentes formulaciones se realizó un ensayo de DSC de cada una de estas; el método de ensayo se basa en 3 fases:

- Primero un calentamiento de 30°C a 190°C a 10°C/ min.
- Después un enfriamiento de 190°C a 30°C a 10°C/ min.
- Y por último un segundo calentamiento: de 30 a 250°C a 10°C/ min.

El primer calentamiento se realizó para borrar el historial térmico del material, esto es si durante el procesado se acumularon tensiones o se produjo una cristalinidad no controlada; tras este primer calentamiento el material se enfrió nuevamente para volver a calentar, esta vez hasta una mayor temperatura pues con este calentamiento se buscaba conocer datos más fiables del comportamiento térmico intrínseco del material ensayado, sin valores de la influencia del proceso previo.

Los datos mostrados en la Tabla 15 hacen referencia a los valores obtenidos durante el primer calentamiento.

4. Resultados y discusión

Tabla 15: Resultados DSC primer calentamiento, de 30 a 190°C

Muestra	Tg (°C)	Tcc (°C)	ΔH_{cc} (J/g)	Tm (°C)	ΔH_m (J/g)	Xc (%)
PLA	57,91	100,88	30,62	168,46	40,49	10,53
PLA- 1%MKO	57,38	100,54	26,81	168,48	37,65	11,57
PLA- 3%MKO	55,26	98,73	27,06	167,77	38,26	11,95
PLA- 5% MKO	56,23	98,00	27,61	167,47	37,77	10,83
PLA- 7%MKO	54,83	98,10	31,69	167,48	36,84	5,49
PLA- 10%MKO	54,89	100,48	28,97	167,32	40,44	12,21

La Tg disminuye ligeramente con el incremento del contenido de MKO, pasando de 57,91°C en el PLA puro a 54,83°C como menor valor en el PLA- 7%MKO. Esto es debido al mayor movimiento de las cadenas poliméricas, haciendo visible en datos el efecto del plastificante [2].

Por otra parte, tanto la Tcc como la entalpía de esta tienden a disminuir con concentraciones menores de MKO, por ejemplo, con un 5% MKO es de 98°C y 27,61J/g. Y después nuevamente este valor aumenta, en PLA- 10%MKO es de 100,48°C y 28,97J/g., esto puede ser debido a que, a concentraciones bajas o muy altas, el aditivo puede no dispersarse adecuadamente. A un 5% puede haber una dispersión óptima, lo que modifica el entorno del polímero lo suficiente como para retrasar, pero favorecer la reorganización ordenada a mayor temperatura.

4. Resultados y discusión

La T_m permanece bastante estable en torno a los 167,32 en el PLA-10%MKO y 168,46 °C en el PLA puro, esta temperatura disminuye ligeramente con el aumento de porcentaje de MKO, aun así, esta estabilidad puede indicar que la fase cristalina formada tiene una estructura similar en todas las formulaciones [2]. La ΔH_m fluctúa ligeramente, lo que puede deberse a pequeñas diferencias en la cantidad de cristales formados.

Por último, la cristalinidad disminuye progresivamente hasta el 7 % de MKO, con un 5,49 %. En el PLA puro un 10,53 %, lo cual sugiere que el MKO interfiere con el empaquetamiento ordenado de las cadenas de PLA.

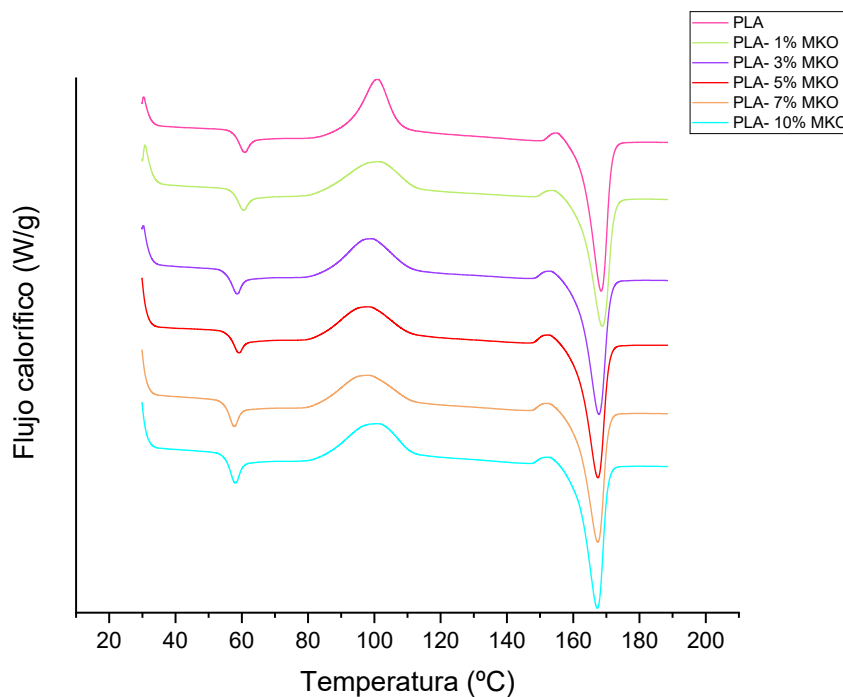


Figura 35: Gráfico DSC primer calentamiento. Comparativa formulaciones.

En la Figura 35 se observa el gráfico del primer calentamiento, en este se expresa el flujo calorífico en W/ g frente a la temperatura en °C. El primer cambio en línea base que se observa en cada formulación se trata de la transición vítrea, T_g . El pico exotérmico representa la temperatura de cristalización, se puede ver como el PLA tiene el valor más alto. Por último, el pico endotérmico se trata de la temperatura de fusión, en todas las formulaciones muy similares.

4. Resultados y discusión

Los datos mostrados en la Tabla 16 hacen referencia a los obtenidos durante el segundo ciclo de calentamiento durante el ensayo térmico DSC.

Tabla 16: Resultados DSC segundo calentamiento, de 30 a 250°C.

Muestra	T _g (°C)	T _{cc} (°C)	ΔH _{cc} (J/g)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	X _c (%)
PLA	59,07	107,93	21,41	168,58	42,10	22,24
PLA-1%MKO	58,70	110,33	22,58	168,71	39,09	17,75
PLA-3%MKO	57,99	106,13	20,27	167,95	39,48	20,86
PLA-5%MKO	58,10	114,17	26,36	167,83	39,09	13,65
PLA-7%MKO	57,85	108,41	23,82	167,69	37,68	14,88
PLA-10%MKO	57,56	112,36	32,19	167,68	43,40	12,04

Estos valores se obtienen del gráfico del segundo calentamiento, representado en la Tabla 16. Donde se observa una ligera disminución en la temperatura de transición vítrea conforme aumenta la cantidad de MKO, pues en el PLA puro es de 59,07 °C, con un 5% de MKO la T_c es de 58,10°C, mientras que en el porcentaje máximo de MKO es de 57,56°C. Esta disminución puede ser debida al efecto del MKO como plastificante, pues al aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas el paso de un polímero rígido a uno más flexible y blando se produce a menor temperatura [2].

4. Resultados y discusión

En cuanto al comportamiento de la temperatura de cristalización en frío se observa un ligero aumento cuanto mayor porcentaje de MKO. Pues en el PLA es de 107,93 °C, aumenta ligeramente en el PLA con un 1% de MKO (110,3°C); y disminuye nuevamente con un 3% MKO. En el PLA- 5%MKO muestra el mayor valor de Tcc, 114,7°C, esto puede ser debido a que, a concentraciones bajas o muy altas, el aditivo puede no dispersarse adecuadamente [2]. A un 5% puede haber una dispersión óptima, lo que modifica el entorno del polímero lo suficiente como para retrasar, pero favorecer la reorganización molecular a mayor temperatura. La segunda mayor temperatura de cristalización es del PLA-10% MKO, por ello su elevado valor de entalpía de cristalización, pues libera mayor cantidad de energía, 32,19 J/g. Por otra parte, la menor entalpía de cristalización la presenta el PLA- 3%MKO pues libera menor cantidad de energía (20,27 J/g).

La temperatura de fusión no varía significativamente, ya que la adición de MKO no afecta esta propiedad [2]. Pues el PLA puro presenta una Tm de 168,58 °C mientras que el PLA con un 10% de MKO es de 167,68°C.

Por último, la cristalinidad disminuye notoriamente con el aumento de MKO, el PLA presenta un valor de 22,4% mientras que el PLA con 5% MKO es de 13,65% y el menor porcentaje es del PLA- 10%MKO con 12,04%. Esto indica que el MKO interfiere con la organización de las cadenas, dificultando el empaquetamiento cristalino del PLA, sobre todo en concentraciones altas [2].

4. Resultados y discusión

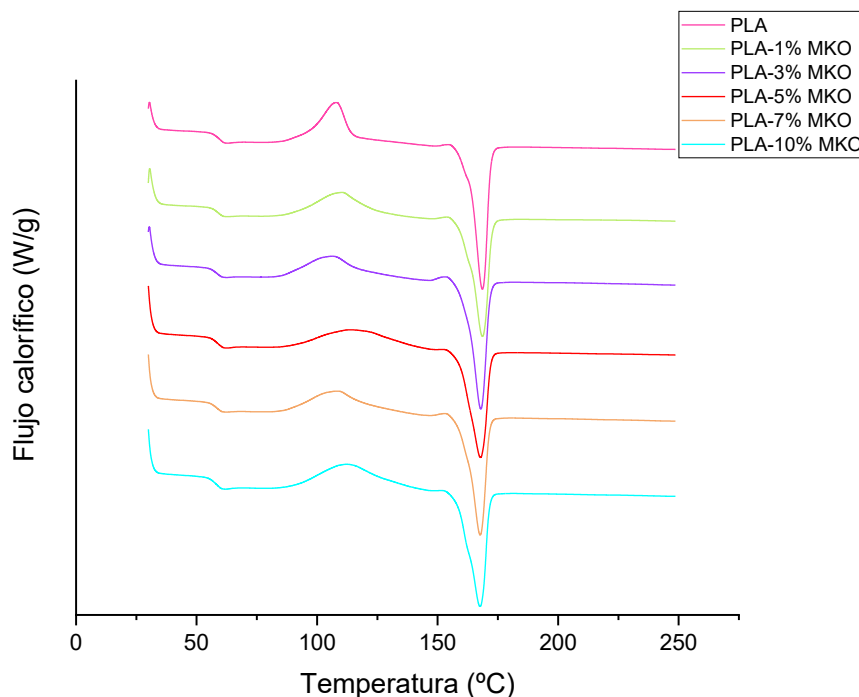


Figura 36: Gráfico DSC segundo calentamiento. Comparativa diferentes formulaciones.

Observando la Figura 36 se confirma que los valores no varían notablemente en ninguna formulación, pues los gráficos se asemejan entre ellos; los picos tanto endotérmicos como exotérmicos ocurren a temperaturas dentro del mismo rango.

Resultados TGA:

En la Tabla 17 se muestran los valores obtenidos del ensayo de TGA y de su derivada, DTG. La $T_{5\%}$ representa la temperatura a la que se ha desintegrado un 5% de la muestra; lo mismo sucede con la $T_{90\%}$, representa la temperatura a la que se ha desintegrado un 90% de la muestra. Por su parte $T_{m\acute{a}x}$ representa la temperatura a la que se da la máxima descomposición, esto se obtiene del DTG pues se trata de la velocidad mayor de descomposición.

4. Resultados y discusión

Tabla 17: Resultados TGA diferentes formulaciones.

Muestra	T _{5%} (°C)	T _{máx} (°C)	T _{90%} (°C)
PLA	325,06	365,67	379,22
MKO	317,05	419,33	498,20
PLA-1%MKO	334,86	368	383,68
PLA- 3%MKO	327,33	363,67	377,14
PLA- 5% MKO	315,30	359	374,32
PLA- 7%MKO	318,38	363,33	379,12
PLA- 10%MKO	316,18	351,67	369,55

Al observar la Tabla 17 se puede ver como la muestra de PLA presenta una T_{5%} de 325,06 °C, valor que indica una buena resistencia térmica inicial. La T_{máx} es de 365,67 °C, reflejando una única etapa de degradación térmica, mientras que el T_{90%} alcanza los 379,22 °C, lo que indica una degradación completa en un intervalo corto.

Mientras que el MKO muestra un comportamiento térmico distinto al PLA. Su T_{5%} (317,05 °C) es algo inferior, lo que indica menor estabilidad térmica inicial pero no afecta al procesado de las muestras, ya que se realiza a temperatura muy inferiores. Sin embargo, presenta un T_{máx} más elevado (419,33 °C) y un T_{90%} de 498,20 °C, lo que podría

4. Resultados y discusión

ser debido a una degradación más lenta y prolongada, típica de aceites con componentes aromáticos o insaturaciones [43].

El PLA-1% MKO presenta una mayor estabilidad térmica pues a 383,68 °C se ha desintegrado la muestra al 90%, valor superior al resto, esto puede ser debido al efecto del MKO. En el PLA-3% MKO las temperaturas disminuyen, pudiendo indicar que a mayor concentración de MKO no hay mejora térmica. Respecto al PLA- 5% MKO la $T_{90\%}$ es de 374,32°C, menor que el PLA, por lo que la estabilidad térmica se reduce. Al 7% de MKO la desintegración sucede a menores temperaturas. Y, finalmente, se observa como en la muestra de PLA- 10% MKO la elevada concentración MKO perjudica la estabilidad térmica, pues a la temperatura de 369,55°C se produjo una desintegración del 90%.

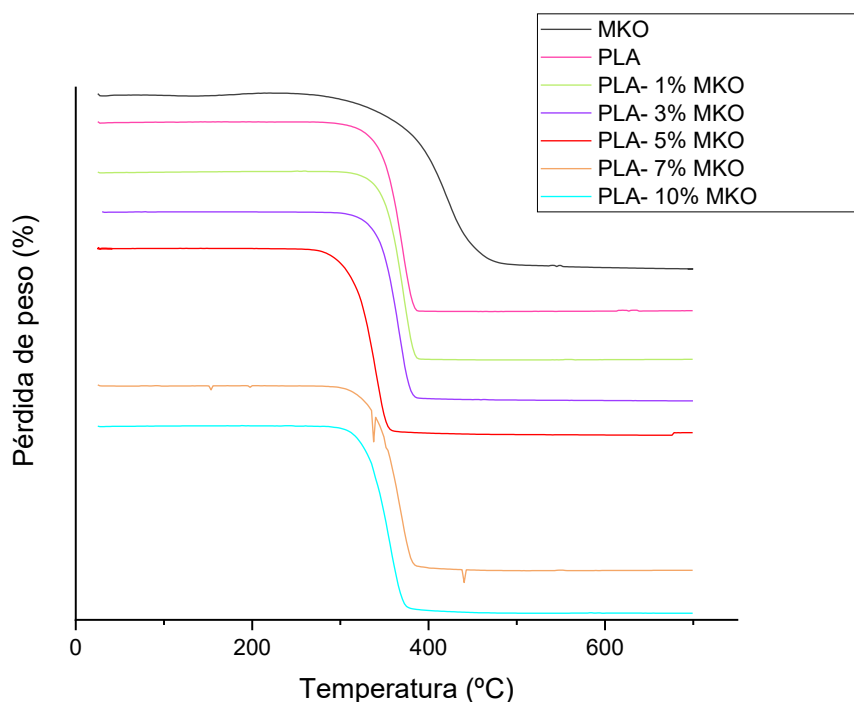


Figura 37: Gráfico TGA. Representación de la pérdida de peso de las diferentes formulaciones frente a la temperatura.

En la Figura 37 se muestra la pérdida de peso en porcentaje de cada muestra frente a la temperatura (°C), aquí se ve como el MKO tiene la curva más larga pues es el que mayor temperatura necesita para su desintegración. El PLA- 5% MKO y 10% MKO presentan las dos temperaturas menores, pues sus curvas son las más cortas.

4. Resultados y discusión

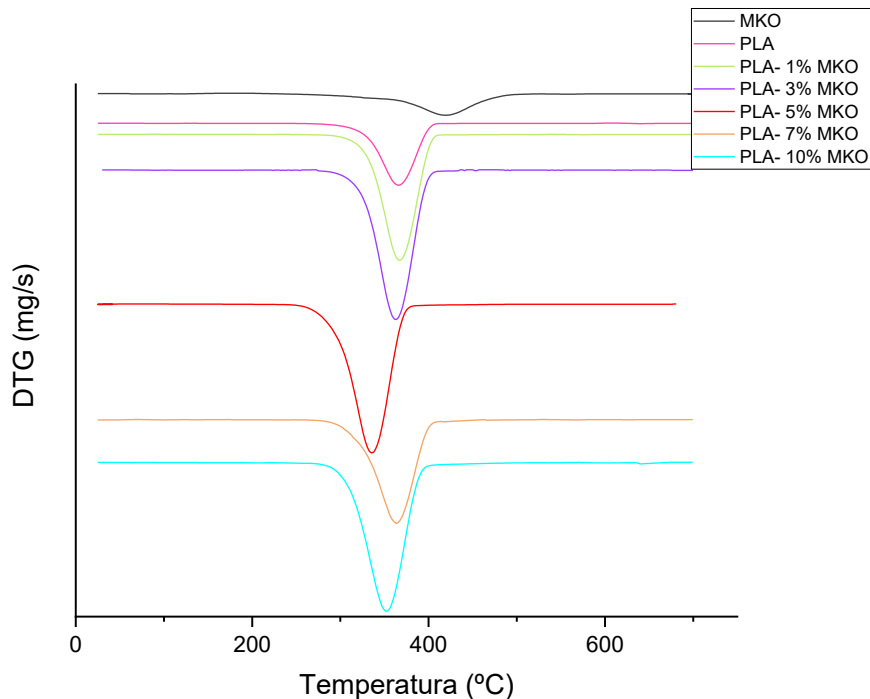


Figura 38: Gráfico DTG. Representación de la velocidad máxima de desintegración de las diferentes formulaciones frente a la temperatura.

En la Figura 38 se muestra la derivada del TGA, es decir, el DTG en mg/s respecto a la temperatura (°C). Se puede ver cómo se trata de un pico inverso, por lo tanto, la mayor velocidad de desintegración se dará en el valor menor. En el gráfico se puede ver como el MKO presenta una mayor temperatura, 419,33 °C. Y la muestra de PLA- 5% MKO y PLA- 10% MKO una temperatura menor, de 359°C y 351,67°C, respectivamente.

4.2.3. Propiedades morfológicas.

Para el estudio de estas propiedades se realizó un ensayo FESEM.

Resultados FESEM:

Para analizar las muestras se hizo con un aumento de 1000x y una escala de 10 µm. Las imágenes obtenidas se muestran en la Figura 39.

4. Resultados y discusión

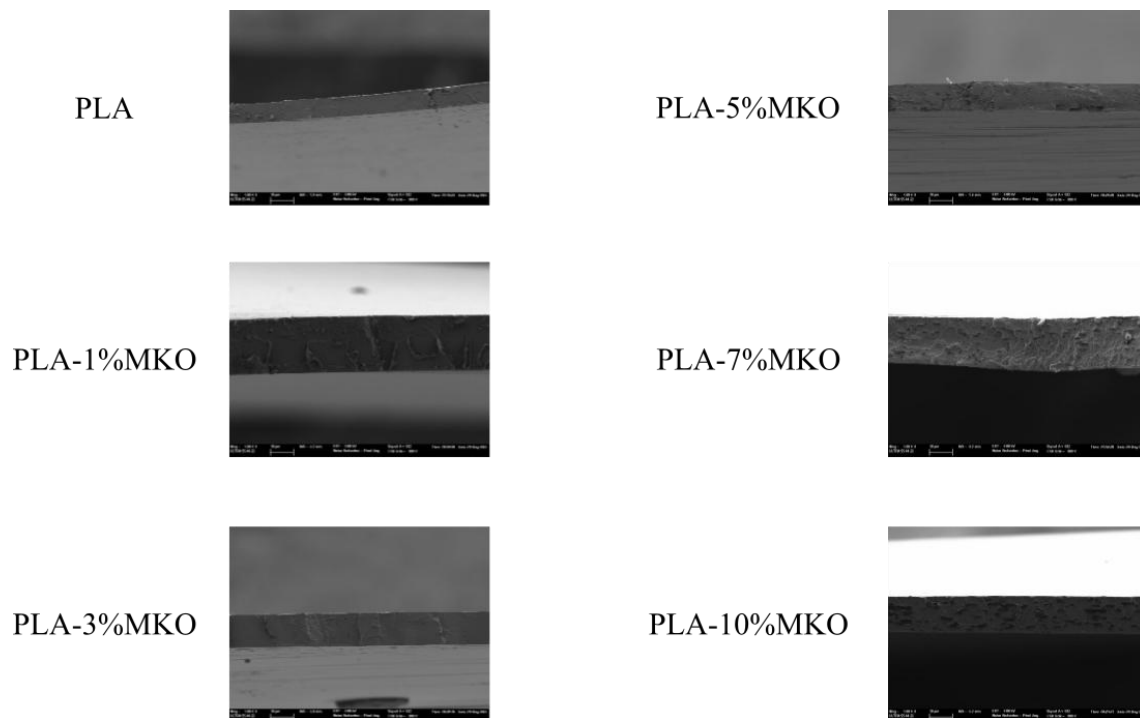


Figura 39: Resultados ensayo FESEM

Se muestra el PLA puro, se puede deducir que su rotura es frágil, pues presenta una superficie lisa, esto es que la rotura se produjo sin deformación plástica previa. En comparación con el resto de las muestras se puede ver como el efecto del plastificante produce una rotura más dúctil, pues la superficie es rugosa e irregular. En la muestra de PLA-1% MKO se ve una superficie rugosa con presencia de fibrillas indicando que son zonas donde se ha estirado la estructura. El PLA- 3% MKO presenta una superficie rugosa, pero con menor cantidad de estiramientos. En cuanto al PLA-5% MKO presenta una superficie rugosa y con fibrillas, pero se puede ver como el MKO interactúa correctamente con el PLA, pues no presenta cavidades o zonas frágiles.

Por último, las muestras de PLA-7% y 10% de MKO presentan una estructura con muchas imperfecciones, tienen poros. Esto es debido a que elevadas concentraciones se observa una saturación del aceite en la matriz en forma de gotas que producen huecos. Estos huecos actúan como concentraciones de tensiones, afectando a las propiedades mecánicas del material, pues son menores [2].

4. Resultados y discusión

4.2.4. Otras técnicas y ensayos de caracterización.

Resultados de apariencia.

Para este ensayo se realizaron fotos de los diferentes films sobre un fondo blanco con el logo de la UPV para comprobar la transparencia de cada muestra. Los resultados de apariencia de las diferentes formulaciones se muestran en la Figura 40.



Figura 40: Resultados apariencia.

El PLA puro es el más transparente, pues el resto de las formulaciones toman un tono amarillento, siendo más notable en las muestras con un 7% y un 10% de MKO. Además, en estas dos formulaciones se puede ver como el film está roto y en mal estado, pues a mayores cantidades de MKO el PLA pierde propiedades.

En cuanto a las muestras con un 1%, 3% y un 5% de MKO, visualmente se ven similares, presentan un color parecido, aunque la formulación del 5% ligeramente más amarilla. Pero de textura se ven parejas.

Resultados colorimetría:

4. Resultados y discusión

Los resultados del ensayo de colorimetría se muestran en la Tabla 18. Donde se midieron los valores de L^* , a^* y b^* .

Tabla 18: Resultados colorimetría L^* , a^* y b^* .

Muestra	L^*	a^*	b^*
PLA	39,58	-0,11	-0,29
PLA- 1% MKO	38,43	-0,18	-0,26
PLA- 3% MKO	27,58	-0,40	0,30
PLA- 5% MKO	35,02	-0,39	0,85
PLA- 7% MKO	40,38	-0,32	0,51
PLA- 10% MKO	40,86	-0,32	0,68

La muestra de PLA puro tiene una luminosidad de 39,58 lo cual indica que es transparente, además de presentar un leve tono hacia verdoso y hacia el azul.

La muestra de PLA- 1% MKO es ligeramente menos transparente, presenta un leve tono verdoso, pues el valor de la a^* es negativo, -0,18; y lo mismo pasa con el valor de b^* , -0,26, por lo tanto, tiene un ligero tono azul.

La muestra con un 3% de MKO es la más opaca en comparación al resto de formulaciones, siendo su L^* de 27,58. Esto puede ser debido a que es la que mayor tonalidad verdosa muestra, -0,40; y un tono amarillo, pues su b^* es de 0,30.

La formulación de PLA- 5% MKO es más transparente que la anterior, 3502. Además, es la muestra que mayor tono amarillo tiene, 0,85, esto puede ser debido a la presencia del aceite y a su buena miscibilidad con el PLA. En cuanto a su a^* presenta un valor similar a la muestra con un 3% de MKO, -0,39. Esto se puede observar en la Figura 40 donde se puede ver esta muestra en comparación con el resto, comprobando que efectivamente es la formulación con mayor coloración.

4. Resultados y discusión

Por último, las muestras de PLA- 7% MKO y PLA- 10% MKO son las más transparentes, 40,38 y 40,86 respectivamente. Ambas muestras presentan un tono verde, -032; y un tono amarillo, 0,51 y 0,68 para el 7% de MKO y 10% de MKO, respectivamente. Si se observan ambas muestras en la Figura 40 se verifica como estas son las más translucidas, esto puede ser debido a que se encuentran en malas condiciones.

Resultados ángulo de contacto:

Los valores de este ensayo se muestran en la Tabla 19.

Tabla 19: Resultados ángulo de contacto.

Muestra	Ángulo (°)
PLA	44,51 ± 1,39
PLA- 1% MKO	48,5 ± 1,92
PLA- 3% MKO	64,2 ± 0,45
PLA- 5% MKO	89,26 ± 0,65
PLA- 7% MKO	44,7 ± 3,28
PLA- 10% MKO	49,36 ± 0,59

La muestra de PLA puro presenta un ángulo de contacto de 44, 51°, por lo que se considera un material hidrofílico. En las muestras de PLA- 1%MKO y 3%MKO aumenta progresivamente este valor, 48, 5° y 64, 2°, respectivamente. Esto es debido a la incorporación del plastificante, este aumento en la hidrofobicidad se atribuye a la presencia del ácido oleico, el componente principal del KO.

En la formulación al 5% de MKO el valor de la hidrofobicidad es mayor, esto puede explicarse por las interacciones que se producen entre los grupos funcionales polares del componente principal del KO y diferentes anhídridos, lo que lleva a menos

4. Resultados y discusión

grupos disponibles en la superficie superior de la muestra para interactuar con el agua, obteniendo así la formulación más hidrófoba.

Sin embargo, a partir de esta formulación se puede ver como un aumento de concentración disminuye este valor, pues se produce una saturación y el PLA no se integra con el MKO por lo que los valores del ángulo de contacto disminuyen, siendo de $44,7^\circ$ y $49,36^\circ$ para el 7% MKO y 10% MKO, respectivamente [44].

Resultados desintegración bajo condiciones de compostaje:

En la Figura 41 se puede observar la evolución de la degradación en condiciones de compostaje de cada una de las muestras. Se representa degradación (%) frente a tiempo (días).

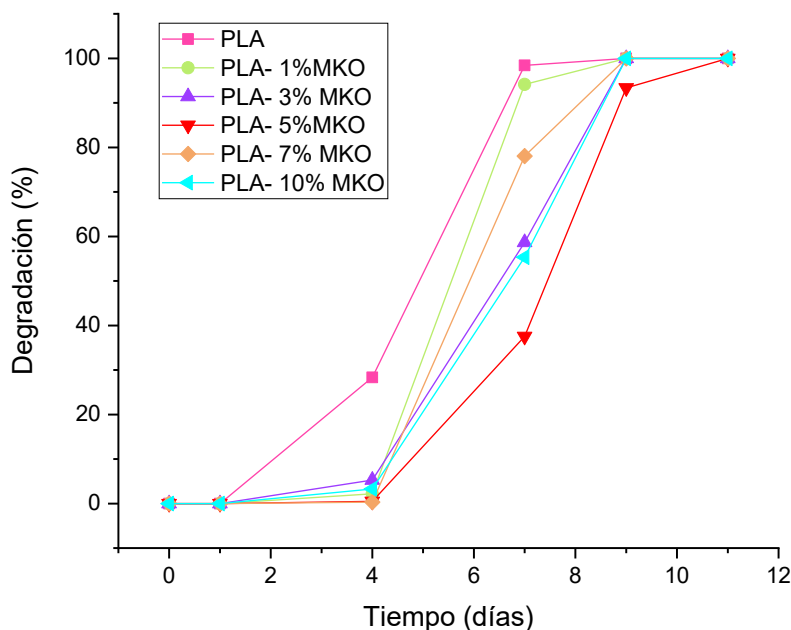


Figura 41: Gráfico degradación.

El PLA sin MKO añadido es el que mayores valores de degradación presenta, pues se trata de un polímero obtenido a partir de fuentes naturales que es biodegradable [1]. A partir del segundo día comienza su degradación siendo a partir del tercer día

4. Resultados y discusión

superior al 30%, además desde el séptimo día se presenta prácticamente degradado, pues en la malla de ensayo ya no hay muestra que tomar.

Al observar la Figura 42 se puede ver como el resto de las muestras se desintegran a partir del cuarto día cuando comienzan la degradación. El PLA-1% MKO cuando comienza a degradarse alcanza valores muy similares al PLA virgen. Las muestras de PLA- 7% MKO también presentan un alto porcentaje de degradación antes del séptimo día de ensayo.

La muestra que menor porcentaje de degradación presenta es la de PLA-5% MKO, pues es la última en degradarse debido a que su ritmo de degradación respecto los días de ensayo es más lento. En cuanto al PLA-3% MKO y 7% MKO presentan valores similares de degradación. Estos datos se respaldan gracias a las fotos tomadas durante el ensayo.

El día 0 todas las muestras están completas, pues es antes de comenzar el ensayo. Pasado el primer día de ensayo se puede ver como las muestras que contienen mayor cantidad de MKO presentan una tonalidad más amarilla, este cambio de color hacia el amarillo aumenta a medida que progresa el ensayo y por lo tanto que la degradación es mayor [2]. Esto puede ser debido a la degradación que sufre el polímero.

La muestra de PLA al séptimo día ya no presenta fotografía pues se ha desintegrado completamente, mientras el resto de las muestras aún quedan restos. La muestra de PLA- 5% MKO es la última en desintegrarse, pasados 7 días de ensayos aún presenta pequeños fragmentos del material en la malla; pero tras el noveno día el ensayo finaliza pues esta muestra se ha degradado como el resto.

4. Resultados y discusión

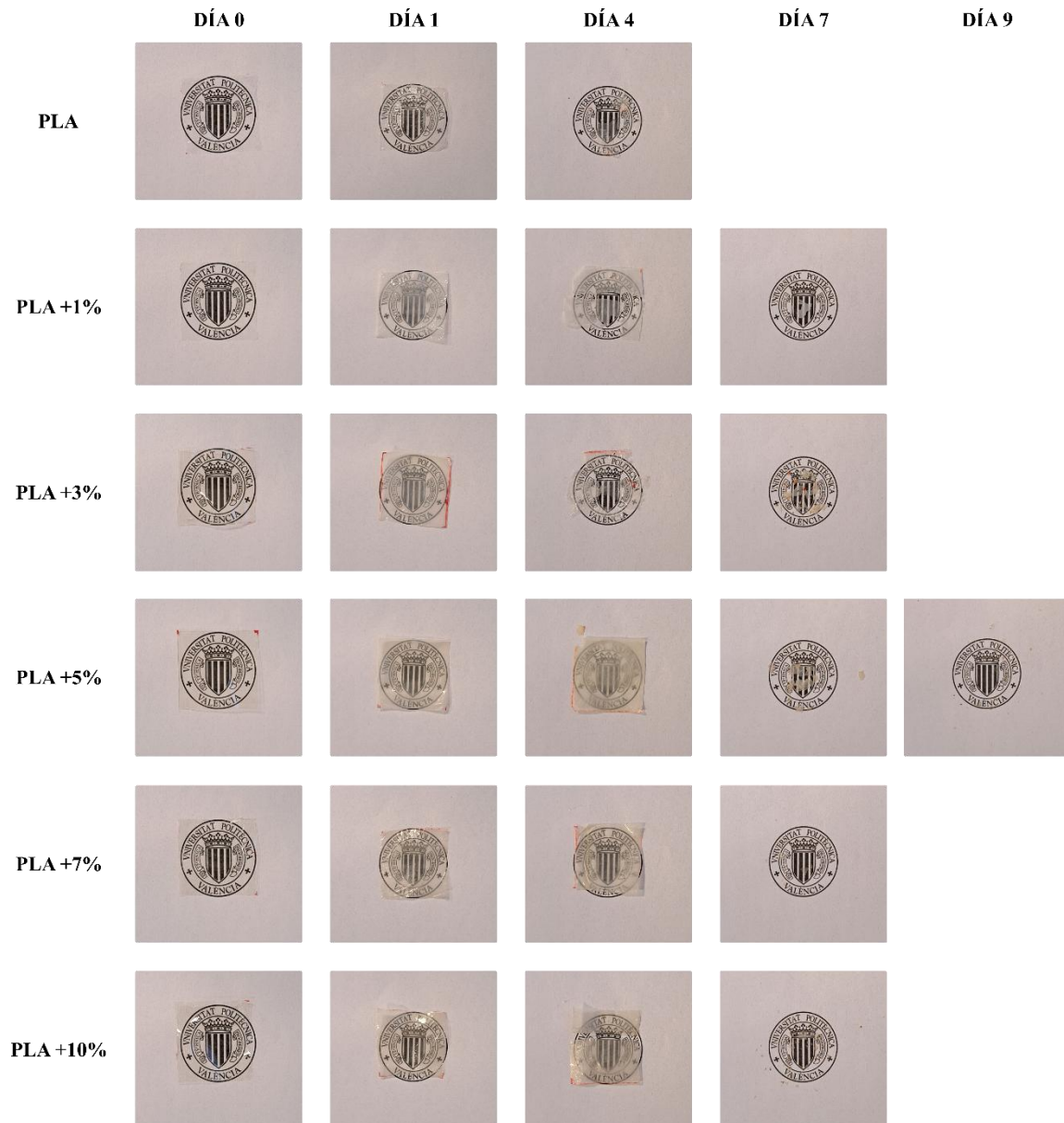


Figura 42: Resultados visuales ensayo de desintegración bajo condiciones de compostaje.

5. CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

5. Conclusiones

5.1. Conclusiones.

En este trabajo se ha desarrollado y caracterizado películas de ácido poliláctico (PLA) plastificadas con aceite de karanja maleinizado (MKO), con el objetivo de obtener una alternativa biodegradable y sostenible a los films agrícolas convencionales. El añadir el MKO como plastificante natural ha demostrado ser eficaz para modificar y mejorar ciertas propiedades del PLA, permitiendo así su posible aplicación en el ámbito agroalimentario, con un enfoque claro hacia la sostenibilidad ambiental y la economía circular.

Desde el punto de vista del procesamiento, se logró realizar la maleinización del aceite de karanja en tres etapas térmicas, 180°C, 200°C y 220°C. Este proceso térmico se realizó con éxito, pues lo confirma el incremento progresivo del índice de acidez del aceite, siendo 44,84, 73,53 y 90,93 mg KOH g⁻¹, respectivamente. Gracias a esta modificación química se da una mejor compatibilidad entre el aceite y la matriz polimérica del PLA.

En lo que respecta a las propiedades mecánicas, los ensayos de tracción revelaron que la adición de MKO hasta un 5 % en peso mantiene la resistencia máxima del material, 43,50 MPa, e incrementa de forma significativa la elongación a la rotura, 39,79%, lo que indica un aumento en la ductilidad del PLA. A partir de concentraciones superiores, esta mejora mecánica comienza a invertirse, evidenciando una saturación del plastificante y una pérdida de cohesión en la matriz polimérica.

Desde el punto de vista térmico, los análisis de DSC mostraron una disminución progresiva de la temperatura de transición vítrea (T_g) a medida que aumentaba la cantidad de MKO en la formulación, pues en el segundo calentamiento esta temperatura varía de 59,07°C en el PLA a 57,56°C en el PLA-10% MKO; esto evidencia el efecto plastificante del aceite. Asimismo, el análisis TGA reveló una ligera pérdida en la estabilidad térmica de las formulaciones plastificadas. Sin embargo, no afecta a la procesabilidad, ni temperatura de uso de los materiales desarrollados, ya que el inicio de la degradación se produce por encima de 250 °C.

5. Conclusiones

En cuanto a las propiedades morfológicas, el estudio FESEM mostró una dispersión homogénea del plastificante hasta concentraciones del 5 %, mientras que a mayores proporciones se observó una morfología más heterogénea, debido a la saturación del aceite en la matriz, por lo que se pueden ver huecos que actúan como concentraciones de tensiones.

Respecto a los resultados obtenidos en otras técnicas y ensayos de caracterización, los resultados de apariencia muestran que el PLA es la formulación más transparente y que conforme aumenta la proporción de MKO toma tonos más amarillos. Este ensayo se verifica con el ensayo de colorimetría, con el cual se detectó un ligero amarilleamiento conforme se incrementaba la proporción del plastificante; pues el valor de b^* aumenta de -0,29 a 0,68 en el PLA y PLA con un 10% de MKO, respectivamente. Sin embargo, la transparencia sigue siendo elevada.

Los resultados del ángulo de contacto evidenciaron que se produjo un aumento de la hidrofobicidad en las muestras hasta el 5% en peso de MKO, siendo de 89. 26°; a partir de este porcentaje de aceite el ángulo de contacto disminuye notablemente, pues se produjo la saturación de la matriz.

Respecto a la compostabilidad, todas las formulaciones mostraron capacidad de desintegración en condiciones de compostaje, aunque se observó un pequeño retraso en los tiempos de degradación con el aumento de MKO, especialmente a partir de concentraciones del 7 %; pues a los cuatro días de ensayo la muestra continuaba entera.

De forma general, la formulación óptima fue la que contenía un 5 % en peso de MKO, ya que permitió mejorar significativamente la ductilidad sin comprometer las propiedades térmicas, mecánicas ni la compostabilidad del PLA. Esta formulación representa un equilibrio adecuado entre rendimiento funcional y sostenibilidad ambiental.

En conclusión, el uso del aceite de karanja maleinizado como plastificante natural en matrices de PLA se presenta como una alternativa viable y eficaz en el desarrollo de materiales biodegradables para aplicaciones agrícolas. Este enfoque contribuye a la

5. Conclusiones

reducción del impacto ambiental de los plásticos convencionales, en línea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de la Agenda 2030.

5.2. Líneas futuras.

A partir de los resultados obtenidos, este trabajo puede continuar con nuevas líneas de investigación.

- La aplicación del MKO a otras matrices biodegradables, como el PCL o el PBAT. Ampliando así la aplicación de este trabajo para otros ámbitos.
- La validación de los ensayos de tracción con bajas concentraciones del aceite de karanja maleinizado.
- La realización de ensayos de migración y uso alimentario sobre la formulación óptima para el estudio de la posible aplicación de este proyecto en el sector alimentario.
- Uso de estos films como acolchados biodegradables en agricultura. Su coste de fabricación es algo superior a los 5€/ m², competitivo frente a films agrícolas biodegradables comerciales que oscilan los 10€/m² [45].

Todas estas líneas futuras son técnica y económicamente factibles, y permiten avanzar hacia productos sostenibles, competitivos y aplicables a nivel industrial o agrícola.

REFERENCIAS

REFERENCIAS

Referencias

- [1] Jaén, M., Esteve, P., & Banos-González, I. (2019). Los futuros maestros ante el problema de la contaminación de los mares por plásticos y el consumo. *Revista Eureka Sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, 16(1), 1-17. <https://doi.org/10.25267/reveurekaensendivulgcienc.2019.v16.i1.1501>

- [2] Oliver-Cuenca, V., Salaris, V., Muñoz-Gimena, P. F., Agüero, Á., Peltzer, M. A., Montero, V. A., Arrieta, M. P., Sempere-Torregrosa, J., Pavon, C., Samper, M. D., Crespo, G. R., Kenny, J. M., López, D., & Peponi, L. (2024). Bio-Based and Biodegradable Polymeric Materials for a Circular Economy. *Polymers*, 16(21), 3015. <https://doi.org/10.3390/polym16213015>

- [3] Bachmann, M., Zibunas, C., Hartmann, J., Tulus, V., Suh, S., Guillén-Gosálbez, G., & Bardow, A. (2023). Towards circular plastics within planetary boundaries. *Nature Sustainability*, 6(5), 599-610. <https://doi.org/10.1038/s41893-022-01054-9>

- [4] Melo, M. F. (2024, 5 junio). El mundo está inundado de residuos plásticos. *Statista Daily Data*. <https://es.statista.com/grafico/30051/produccion-mundial-de-residuos-plasticos-por-tipo/>

- [5] Plastics Europe. (2023, 14 marzo). *Plastics - the Facts 2022* • Plastics Europe. <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>

- [6] *Plastics – the fast Facts 2024 - Plastics Europe ES*. (2024, 18 noviembre). Plastics Europe ES. <https://plasticseurope.org/es/knowledge-hub/plastics-the-fast-facts-2024/>

- [7] *Redirect notice.* (s. f.). https://www.google.com/url?sa=i&url=https%3A%2F%2Fplasticseurope.org%2Fes%2Fwp-content%2Fuploads%2Fsites%2F4%2F2022%2F05%2FReciclado-Quimico-en-Espana_Apostando-por-un-Futuro-Circular-2.pdf&psig=AOvVaw12MgsZr5MeloYgBfcHuf9n&ust=1735389203676000&source=images&cd=vfe&opi=89978449&ved=0CAYQrpoMahcKEwioxJSq-8eKAxUAAAAAHQAAAAAQBw

Referencias

- [8] *Plásticos PP - TECAFINE* | *Ensinger.* (s. f).
<https://www.ensingerplastics.com/es-es/semielaborados/plasticos-industriales/pp>
- [9] Claraboyas. (2021). *Trabajo PLA*. Recuperado de <https://www.claraboyas.es/wp-content/uploads/2021/04/Trabajo-PLA.pdf>
- [10] AIMPLAS. (2024, 14 enero). *Descomposición sostenible de los materiales*.
<https://www.aimplas.es/blog/biodegradacion-y-reciclado-enzimatico-la-clave-para-la-descomposicion-sostenible-de-los-materiales/#:~:text=La%20degradaci%C3%B3n%20microbiana%20o%20biodegradaci%C3%B3n%20es%20un%20proceso%20biol%C3%B3gico%20en,a%20las%20enzimas%20que%20producen>.
- [11] Ecozema. (2024, 24 octubre). *Biodegradabilidad y compostabilidad - Ecozema*.
<https://www.ecozema.com/es/biodegradabilidad-y-compostabilidad/>
- [12] AIMPLAS. (2023a, julio 6). *Fases del proceso de compostaje industrial*.
<https://www.aimplas.es/blog/compostabilidad-industrial-fases-del-proceso-de-compostaje/>
- [13] AIMPLAS. (2023, 6 julio). *¿Qué es la biodegradación de plásticos? - AIMPLAS*.
<https://www.aimplas.es/blog/que-es-la-biodegradacion-de-plasticos/#:~:text=Los%20pl%C3%A1sticos%20biodegradables%20son%20pl%C3%A1sticos,%20C%20hongos%20y%20Fo%20algas>.
- [14] Mariano. (s. f.). *Poliácido láctico (PLA)*. Tecnología de los Plásticos.
<https://tecnologiadelosplasticos.blogspot.com/2011/08/poliacido-lactico-pla.html>
- [15] Sempere-Torregrosa, J., Pavón, C., & Samper, M. D. (2023). *Review on plasticizers for biopolymers*. Instituto de Tecnología de Materiales (ITM), Universitat Politècnica de València.
- [16] Eren, T., Küsefoğlu, S. H., & Wool, R. (2003). Polymerization of maleic anhydride-modified plant oils with polyols. *Journal Of Applied Polymer Science*, 90(1), 197-202. <https://doi.org/10.1002/app.12631>

Referencias

- [17] SBAGRO - Sociedade Brasileira de Agrometeorologia. (s. f.). <https://www.sbagro.org/>
- [18] Alam, R. (2011). *Studies on the properties of Karanja oil for probable industrial application*. http://ethesis.nitrkl.ac.in/2104/1/RUKHSAR__ALAM.pdf
- [19] Aceite de karanja. (s. f.). MAESE LAB. https://maeselab.com/aceite-de-karanja/?srsltid=AfmBOorHNe2Qq-SzHA_ILBqgDA-L7pdwrpEu_LtX58ZE75zXl5wUuvde
- [20] Samper, M. (2025). Processing of plasticized polylactic acid film with maleinized karanja oil [Conference]. En *mesic* (11.^a ed., Vol. 11).
- [21] Aceite de karanja virgen - Ecocert - La Despensa del Jabón SL. (s. f.). <https://www.ladespensadeljabon.com/p/aceite-de-karanja-virgen-ecocert>
- [22] Aceite de Karanja | Mayorista de aceites vegetales | Gralincó. (2024, 7 marzo). Gralincó. <https://gralincó.com/producto/aceite-de-karanja/#produccion>
- [23] Stea, M. (2024, 11 abril). *Ácido poliláctico*. Lifeder. <https://www.lifeder.com/acido-polilactico/>
- [24] NatureWorks. (2016, 19 septiembre). Ultrus_Prospector. Recuperado 19 de marzo de 2025, de <https://materials.ulprospector.com/es/document?e=117929>
- [25] colaboradores de Wikipedia. (2025, 18 marzo). *Anhídrido maleico*. Wikipedia, la Enciclopedia Libre. [https://es.wikipedia.org/wiki/Anh%C3%ADrido_maleico#:~:text=El%20anh%C3%AADrido%20maleico%20\(cis%2Dbutenodioico,blanco%20con%20un%20olor%20acre.&text=\(25%20%E2%84%83%20y%201%20atm,O%20+%208%20H2O](https://es.wikipedia.org/wiki/Anh%C3%ADrido_maleico#:~:text=El%20anh%C3%AADrido%20maleico%20(cis%2Dbutenodioico,blanco%20con%20un%20olor%20acre.&text=(25%20%E2%84%83%20y%201%20atm,O%20+%208%20H2O)
- [26] *Anhídrido maleico para síntesis*, Sigma-Aldrich®. (s. f.). VWR. <https://es.vwr.com/store/product/2360531/null>
- [27] *Etanol*. (s. f.). <https://www.quimica.es/enciclopedia/Etanol.html>
- [28] Oiseth, S., Jones, L., & Maza Guia, E. (2025, 8 febrero). *Metabolismo del etanol*. Lecturio. <https://www.lecturio.com/es/concepts/metabolismo-del-etanol/>

Referencias

- [29] *Etanol absoluto $\geq 99.5\%$, EMPLURA®, Supelco®.* (s. f.). VWR.
<https://es.vwr.com/store/product/733102/null>
- [30] colaboradores de Wikipedia. (2024, 7 noviembre). *Hidrogenoftalato de potasio*. Wikipedia, la Enciclopedia Libre.
https://es.wikipedia.org/wiki/Hidrogenoftalato_de_potasio
- [31] <https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sial/92214#product-documentation>
- [32] colaboradores de Wikipedia. (2023, 12 octubre). *Fenolftaleína*. Wikipedia, la Enciclopedia Libre. <https://es.wikipedia.org/wiki/Fenolftale%C3%ADna>
- [33] *Fenolftaleína solución 1% (Reag. USP, Ph. Eur.) para análisis volumétrico.* (s. f.). <https://www.itwreagents.com/iberia/es/product/fenolftaleina-solucion-1-reag-usp-ph-eur-para-analisis-volumetrico/281327>
- [34] colaboradores de Wikipedia. (2025a, marzo 17). *Hidróxido de potasio*. Wikipedia, la Enciclopedia Libre.
https://es.wikipedia.org/wiki/Hidr%C3%B3xido_de_potasio
- [35] [//www.instijlmedia.nl/](https://www.instijlmedia.nl/). (s. f.). *Hidróxido de potasio $\geq 85\%$, Ph.Eur., in pellets*. Laboratorium Discounter. <https://www.laboratoriumdiscounter.nl/es/hidroxido-de-potasio-85-en-escamas-copy.html>
- [36] *Potassium hydroxide ACS reagent, = 85 , pellets 1310-58-3.* (s. f.).
<https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/sigald/221473?srltid=AfmBOopQ3I9WAAJGbPd794Qt-1brpL0aQJpbJXZmbb30iGQbYVK3OsO9>
- [37] *UNE-EN ISO 527-3:2019 Plásticos. Determinación de las propieda. . .* (s. f.).
<https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0062162>
- [38] De Investigación Universidad de Alicante, S. T. (2024, 5 octubre). *Servicios técnicos de investigación*. Servicios Técnicos de Investigación.
<https://ssti.ua.es/es/instrumentacion-cientifica/unidad-de-analisis-termico/termogravimetria-tg-dsc-y-tecnicas-acopladas-de-analisis-de-gases-ega.html>

Referencias

- [39] *Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM) : Electron Microscopy Service : UPV.* (s. f.). <https://www.upv.es/entidades/SME/info/854395normali.html>
- [40] *UNE-EN ISO 660:2010 Aceites y grasas de origen animal y vegeta. . .* (s. f.). <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0044795>
- [41] Carbonell-Verdu, A., Garcia-Garcia, D., Dominici, F., Torre, L., Sanchez-Nacher, L., & Balart, R. (2017). PLA films with improved flexibility properties by using maleinized cottonseed oil. *European Polymer Journal*, 91, 248-259.
- [42] Sempere-Torregrosa, J., Ferri, J. M., de la Rosa-Ramírez, H., Pavon, C., & Samper, M. D. (2022). Effect of Epoxidized and Maleinized Corn Oil on Properties of Polylactic Acid (PLA) and Polyhydroxybutyrate (PHB) Blend. *Polymers*, 14(19), 4205. <https://doi.org/10.3390/polym14194205>.
- [43] Liminana, P., Garcia-Sanoguera, D., Quiles-Carrillo, L., Balart, R., & Montanes, N. (2019). Optimization of Maleinized Linseed Oil Loading as a Biobased Compatibilizer in Poly(Butylene Succinate) Composites with Almond Shell Flour. *Materials*, 12(5), 685. <https://doi.org/10.3390/ma12050685>
- [44] Darie-Niță, R., Irimia, A., Grigoraș, V., Mustață, F., Tudorachi, N., Râpă, M., Ludwiczak, J., & Iwanczuk, A. (2022). Evaluation of Natural and Modified Castor Oil Incorporation on the Melt Processing and Physico-Chemical Properties of Polylactic Acid. *Polymers*, 14(17), 3608. <https://doi.org/10.3390/polym14173608>
- [45] Hayes, D. G., et al. (2019). *Biodegradable plastic mulch films for sustainable agriculture*. *Applied and Environmental Microbiology*, 85(6), e02194-18.