

**UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA**  
**DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL**

**TESIS DOCTORAL:** “Uso de derivados de colofonia como aditivos sostenibles en biopolímeros de almidón termoplástico (TPS)”

**Autor:** Miguel Fernando Aldás Carrasco

**Dirigida por:** Dr. Juan López Martínez, Dra. Marina Patricia Arrieta

**Fecha de presentación:** mayo de 2021

## ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>I. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1. Plásticos y bioplásticos .....	3
1.1. Generalidades.....	3
1.2. Definiciones .....	6
1.2.1. Materiales bioplásticos .....	6
1.2.2. Materiales biobasados.....	6
1.2.3. Materiales biodegradables .....	7
1.2.4. Materiales compostables.....	7
1.3. Clasificación general de los plásticos.....	8
1.4. Plásticos biodegradables.....	10
1.4.1. Clasificación.....	10
1.4.2. Datos de producción de los plásticos biodegradables .....	12
1.5. Principales plásticos biodegradables .....	15
1.5.1. Ácido poliláctico o poliácido láctico(PLA) .....	15
1.5.2. Almidón termoplástico (TPS).....	18
1.5.3. Polihidroxi alcanooatos (PHAs) .....	20
1.5.4. Celulosa.....	23
2. Almidón Termoplástico (TPS).....	27
2.1. El almidón .....	28
2.2. El almidón termoplástico.....	31
2.3. Envejecimiento del almidón.....	33
2.4. Métodos de plastificación .....	35
2.5. Plastificantes del TPS.....	37
2.6. Usos y aplicaciones del TPS .....	42

2.7.	Mejora de propiedades del almidón y del TPS.....	45
<b>3.</b>	<b>Las resinas de pino y la colofonia.....</b>	<b>49</b>
3.1.	Resinas: Definición.....	49
3.2.	Clasificación de las resinas.....	49
3.2.1.	Resinas sintéticas.....	50
3.2.2.	Resinas naturales.....	50
3.3.	Las resinas naturales.....	52
3.3.1.	Composición de las resinas naturales.....	52
3.3.2.	Composición de la fracción de diterpenoides.....	53
3.4.	Resinas de coníferas.....	57
3.4.1.	Composición de la resina de pino.....	60
3.4.2.	La colofonia.....	62
3.4.3.	Clasificación de la colofonia.....	64
3.4.4.	Extracción de la colofonia.....	64
3.4.5.	Modificaciones químicas de la colofonia.....	66
<b>4.</b>	<b>Estado del arte.....</b>	<b>75</b>
4.1.	Fuentes de búsqueda de información consultadas.....	75
4.2.	Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación.....	76
4.2.1.	Primera fase de búsqueda.....	76
4.2.2.	Segunda fase de búsqueda.....	80
4.2.3.	Tercera fase de búsqueda.....	82
<b>II.</b>	<b>PLANIFICACIÓN Y OBJETIVOS.....</b>	<b>85</b>
1.	Preámbulo.....	87
2.	Objetivos.....	91
2.1.	Objetivo general.....	91
2.2.	Objetivos específicos:.....	91
3.	Planificación de la investigación.....	93
<b>III.</b>	<b>EXPERIMENTAL.....</b>	<b>97</b>
1.	Materiales.....	99
2.	Técnicas de caracterización empleadas.....	105
2.1.	Técnicas de análisis mecánico.....	105
2.1.1.	Ensayo de tracción.....	105
2.1.2.	Ensayo de flexión.....	107

2.1.3. Ensayo de dureza (Shore).....	110
2.1.4. Ensayo de impacto .....	111
2.2. Técnicas de análisis térmico.....	114
2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC) .....	114
2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA).....	119
2.2.3. Análisis mecánico dinámico (DMA) .....	122
2.3. Técnicas de análisis microestructural.....	127
2.3.1. Espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).....	127
2.3.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB) .....	131
2.4. Técnicas de caracterización de superficie.....	133
2.4.1. Propiedades de humectabilidad .....	133
2.4.2. Propiedades de color.....	135
<b>3. Procedimientos y métodos específicos.....</b>	<b>137</b>
3.1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC .....	137
3.1.1. Materiales .....	137
3.1.2. Procesamiento del plastisol.....	137
3.1.3. Técnicas de Caracterización .....	138
3.2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA .....	140
3.2.1. Materiales .....	140
3.2.2. Preparación de las mezclas PLA/PBAT con GR.....	140
3.2.3. Caracterización de las formulaciones de PLA/PBAT con GR.....	141
3.3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico.....	145
3.3.1. Materiales .....	145
3.3.2. Procesamiento del almidón termoplástico.....	145
3.3.3. Caracterización del almidón termoplástico.....	146
3.4. Mezclas de colofonia y derivados para modificar las propiedades del almidón termoplástico.....	149
3.4.1. Materiales .....	149
3.4.2. Métodos .....	149
3.4.3. Caracterización mecánica .....	150
3.4.4. Caracterización térmica.....	151
3.4.5. Caracterización microestructural .....	151
3.4.6. Caracterización del color .....	152
3.5. Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial .....	153
3.5.1. Materiales .....	153
3.5.2. Preparación de las formulaciones de la resina Mater-Bi.....	153

3.5.3. Caracterización por espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada .....	154
3.5.4. Caracterización mecánica .....	155
3.5.5. Caracterización de la microestructura .....	155
3.5.6. Caracterización de las propiedades térmicas y termomecánicas .....	156
3.5.7. Desintegración bajo condiciones de compostaje .....	157
3.6. Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial .....	159
3.6.1. Materiales .....	159
3.6.2. Preparación de muestras .....	159
3.6.3. Condiciones experimentales .....	160

#### **IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN ..... 161**

1. Incorporación de un derivado de colofonia como aditivo natural para incrementar la viscosidad en plastisoles basados en PVC.....	163
1.1. Estudio de la viscosidad dinámica.....	163
1.2. Estudio de las propiedades ópticas.....	165
1.3. Determinación de las propiedades colorimétricas.....	166
1.4. Espectroscopía infrarroja de transformadas de Fourier .....	169
1.5. Análisis termogravimétrico.....	170
1.6. Evaluación de las propiedades a tracción .....	171
1.7. Evaluación de la microestructura de las formulaciones por microscopía electrónica de barrido.....	174
2. Uso de colofonia para el control de tamaño de dominios de PBAT en formulaciones basadas en PLA .....	177
2.1. Apariencia visual de los films y propiedades colorimétricas de las mezclas .....	177
2.2. Propiedades mecánicas .....	179
2.3. Caracterización de la microestructura .....	182
2.4. Propiedades térmicas y termomecánicas.....	185
2.5. Permeabilidad a O <sub>2</sub> en films de las formulaciones estudiadas .....	190
2.6. Humectabilidad .....	191
3. Efecto de la temperatura de extrusión en la microestructura de un almidón termoplástico .....	193
3.1. Caracterización Visual .....	193
3.2. Caracterización microestructural .....	195
3.3. Caracterización mecánica .....	197
3.4. Caracterización térmica y termomecánica .....	200

3.5.	Absorción de agua.....	206
<b>4.</b>	<b>Gum rosin and derivatives to modify the properties of thermoplastic starch.....</b>	<b>209</b>
4.1.	Mechanical properties.....	209
4.2.	Thermal properties.....	211
4.3.	Microstructural characterization.....	215
4.4.	Colour characterization.....	218
<b>5.</b>	<b>Efecto de la colofonia y sus derivados en las propiedades de un almidón termoplástico comercial.....</b>	<b>221</b>
5.1.	Comportamiento del proceso.....	221
5.2.	Caracterización FTIR.....	221
5.3.	Propiedades Mecánicas .....	224
5.4.	Caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido.....	231
5.5.	Propiedades Térmicas.....	234
5.6.	Propiedades mecánicas dinámicas .....	241
5.7.	Desintegración bajo condiciones de compostaje .....	244
<b>6.</b>	<b>Estudio microestructural de mezclas de colofonia y sus derivados con un almidón termoplástico comercial.....</b>	<b>249</b>
6.1.	Caracterización de la microestructura por FESEM .....	249
6.2.	Caracterización de las propiedades de la microestructura por AFM-QNM .....	252
<b>V.</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>257</b>
1.	General conclusions.....	259
2.	Specific conclusions .....	259
2.1.	Conclusions of the incorporation of a gum rosin derivative as a natural additive to increase viscosity in PVC plastisols.....	259
2.2.	Conclusions of the use of gum rosin as a size control agent of PBAT domain in PLA-based formulations .....	260
2.3.	Conclusions of the effect of extrusion temperature on the microstructure of a thermoplastic starch.....	261
2.4.	Conclusions of the study of gum rosin derivatives blends to modify the properties of thermoplastic starch.....	262
2.5.	Conclusions of the effect of rosin and gum rosin derivatives on the properties of a commercial thermoplastic starch .....	262
2.6.	Conclusions of the microstructural study of gum rosin and gum rosin derivatives blends with a commercial thermoplastic .....	263

<b>VI. REFERENCIAS.....</b>	<b>265</b>
<b>VII. APÉNDICES .....</b>	<b>291</b>
1. Listado de Tablas.....	293
2. Listado de Figuras.....	295