

## RESUMEN

### **“Desarrollo de formulaciones de ácido poliláctico (PLA), basadas en la incorporación de derivados de la colofonia”**

Este trabajo de investigación tiene como objetivo general el desarrollo de formulaciones sostenibles a base de ácido poliláctico (PLA) mediante la incorporación de resinas naturales, resina de colofonia y derivados de resina de colofonia como agentes modificadores.

La génesis de la presente tesis doctoral parte del interés de evaluar el efecto de los derivados de colofonia en las propiedades del ácido poliláctico, tras observar los efectos positivos generados por estos aditivos en polímeros biodegradables de almidón termoplástico (TPS).

Al tener como punto de partida los efectos positivos de los derivados de colofonia en el TPS, sería fácil continuar la evaluación de los mismos aditivos en el PLA. Sin embargo, como secuencia razonable se comenzó por analizar los efectos de la propia resina de colofonia, y un derivado simple, continuando posteriormente con el análisis de derivados más complejos. Para finalizar con el análisis de derivados de colofonia en las propiedades del PLA, se utilizó un derivado experimental con el doble de complejidad. Este es derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico.

A diferencia de la resina de colofonia, los derivados de colofonia presentan mayor estabilidad térmica y mayor estabilidad frente a la oxidación al aire libre.

La evaluación de los efectos de la resina de colofonia y sus derivados en las propiedades del PLA se realizaron en cuatro estudios, compilados a su vez en tres grupos. Como epílogo de la investigación, se evaluó la posibilidad de incorporar la resina natural de la flor de *Clusia rosea* al ácido poliláctico. Esta flor es conocida como Copey o mamey silvestre, la cual es una planta endémica del Caribe. La evaluación del efecto de esta resina en el PLA se realizó como estudio número cinco, dando lugar a un último grupo, número cuatro.

- Grupo 1, uso de resinas de colofonia y un derivado común (ambos de bajo peso molecular).

- Primer estudio
- Grupo 2, uso de dos derivados de colofonia (de alto peso molecular).
  - Segundo estudio
- Grupo 3, uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico.
  - Tercer estudio
  - Cuarto estudio
- Grupo 4, evaluación de resina natural de flor de *Clusia rosea*.
  - Quinto estudio

El procesado de los materiales se realizó por incorporación directa de los derivados de colofonia, mediante extrusión fundido. A continuación, las mezclas extruidas fueron trituradas en forma de granza o pellet, para posteriormente producir probetas normalizadas de ensayo mediante inyección por moldeo, las cuales se utilizaron en la caracterización.

Primer estudio.

Pertenece al primer grupo, sobre uso de resinas de colofonia y un derivado común (ambos bajo peso molecular). En este caso se evaluó la propia resina de colofonia (GR) y un derivado común, el cual consiste en un pentaeritritol éster de colofonia (PEGR), obtenido mediante esterificación de los grupos carboxílicos de los ácidos de la colofonia con alcohol pentaeritritol. Los análisis de este estudio se enfocaron en la evaluación del comportamiento mecánico de las formulaciones, así como la evaluación de la influencia de las propiedades hidrofóbicas de las resinas sobre la cinética de absorción de agua del ácido poliláctico. Además, se analizó el efecto de las resinas sobre el índice de fluidez y comportamiento de degradación térmica del PLA. Tras los análisis, se comprueba que las propiedades de resistencia mecánica disminuyen al incorporar resina de colofonia de bajo peso molecular.

Por otro lado, el éster de colofonia aumentó la hidrofobicidad superficial de las formulaciones en base PLA, mientras que la resina de colofonia la disminuyó. También se observó que ambas resinas incrementaron en más de un 200% la fluidez de la masa fundida del PLA con tan solo 4,7 % en peso de resina añadida. Este comportamiento se considera como un efecto positivo el cual facilita la procesabilidad del material. Finalmente, se comprobó un aumento de la estabilidad térmica de las formulaciones de PLA con el éster de colofonia en un 2,4 %, al añadir un 13 % del derivado de colofonia. Por el contrario, la resina de colofonia redujo la estabilidad térmica del PLA en más de un 4 %, al añadir solo un 4,7 % .

Segundo estudio.

Pertenece al segundo grupo. Evaluación de derivados de colofonia más complejos. En este estudio se utilizaron dos ésteres de colofonia; un glicerol ester de colofonia (UTG), obtenido mediante esterificación de los ácidos de la colofonia y alcohol glicerol, y un pentaeritritol ester de colofonia (UTP) de mayor peso molecular que el utilizado en el primer estudio. En este estudio se analizó principalmente la procesabilidad de las formulaciones. De acuerdo con el incremento del índice de fluidez de las formulaciones desarrolladas en el primer estudio, se esperaba una mejora en la procesabilidad del material. Este hecho fue confirmado tras la producción de probetas normalizadas mediante inyección por moldeo. En la producción de las probetas normalizadas se utilizó una máquina de inyección industrial con registro de parámetros continuo, el cual permitió grabar la trazabilidad de las condiciones de inyección. Durante el proceso de inyección se observó una disminución de la temperatura de inyección (en aproximadamente 20 °C), disminución de la presión de inyección (mayor al 27 %), y una disminución de la presión de compactación ( mayor al 38 %), considerados efectos positivos en comparación con los parámetros de inyección registrados al inyectar las muestras de control de PLA puro.

Además, por medio de análisis mecánico dinámico, se evaluó el efecto de los derivados de colofonia con mayor peso molecular, sobre las propiedades viscoelástica del PLA y por medio de espectroscopia infrarroja, se evaluó la posible interacción de las resinas con la matriz polimérica de PLA.

Tercer estudio.

Pertenece al tercer grupo. Evaluación de resina experimental de doble complejidad. Comprende el uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico (identificada como resina de colofonia modificada libre de fenoles, (UP)). El uso de esta resina se genera debido al interés por evaluar el efecto de otros derivados de colofonia en el PLA. Por tanto, también se realizan ensayos de caracterización térmica y mecánica en los materiales resultantes. Sin embargo, el interés por conocer la influencia de las propiedades antibacterianas de los derivados de colofonia sobre el PLA lleva a plantearse el realizar ensayos de biodegradación en condiciones de compostaje aeróbico. Los ensayos de biodegradación se realizaron sobre muestras de la resina UP y las formulaciones de PLA/UP. Para complementar los resultados de este ensayo, también se analizó la cinética de absorción de agua y el coeficiente de difusión. Tras los resultados obtenidos, se confirma la resistencia a la descomposición bacteriana y por compostaje de la resina UP. También, se afirma que la incorporación de resina de colofonia modificada libre de fenoles no inhibe la biodegradabilidad del PLA. Sin embargo, por efecto de la incorporación del derivado de colofonia, la cinética de biodegradación del PLA ocurre en tiempos más prolongado, con tendencia a prolongarse aún más con el contenido creciente de derivado de resina añadida. Este hecho también se confirma por la reducción en la absorción de agua y la reducción del coeficiente de difusión generado por la resina de colofonia modificada libre de fenoles.

Cuarto estudio.

Pertenece al tercer grupo. Evaluación de resina experimental de doble complejidad. Comprende el uso de derivado de colofonia con aducto de anhídrido maleico (identificada como resina de colofonia libre de fenoles, (UP)). La diferencia de este estudio con el estudio número tres, está en analizar el efecto de la resina UP en diferentes matrices de PLA. En este estudio se incorporó solo un 3 % de resina UP a las diferentes matrices de PLA, el cual se identificó (en el estudio número tres) como la cantidad máxima eficiente de resina UP para mejorar las propiedades del PLA.

En los análisis se emplearon dos matrices de PLA con estructura amorfa (uno de alto peso molecular, y uno de bajo peso molecular) y dos matrices de PLA con estructura semicristalina (uno de alto peso molecular, y uno de bajo peso molecular). Los efectos de la resina de colofonia modificada sobre las cuatro matrices de PLA, se evaluó mediante caracterización mecánica, térmica y reológica. Además, se realizó un análisis morfológico mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo. El efecto de la incorporación de resina UP en las diferentes matrices de PLA fue evidente en las propiedades mecánicas. UP produjo un aumento de la tenacidad de los diferentes PLA en más de un 28 % respecto de las muestras de PLA puro tomadas como control. Por otro lado, se afirma que la resina UP no tuvo influencia sobre la estabilidad térmica del PLA independientemente de su peso molecular y de su estructura.

Quinto y último estudio

Pertenece al grupo cuatro. Evaluación de resina natural de flor de *Clusia rosea* (r-CR) en las propiedades del ácido poliláctico. Este estudio se llevó a cabo en dos etapas. En la primera etapa se estudió el rendimiento de la extracción de la resina de flor de *clusia rosea* mediante extracción soxhlet a partir de la harina de flor de *clusia rosea* (h-CR). En la segunda etapa se incorporó la harina h-CR, la cual contiene resina r-CR, en el PLA. Generando así los bio-compuestos de PLA/h-CR. Posteriormente, los bio-compuestos de PLA/h-CR se caracterizaron mediante espectroscopía de rayos infrarrojos (FTIR), evaluación de la estabilidad térmica y comportamiento mecánico.

Además, se determinó la diferencia total de color inducido por efecto de h-CR en las piezas inyectadas de PLA. Los resultados de este estudio indican que debido a la composición química y a los espectros obtenidos por FTIR, existe una posible interacción de la resina r-CR contenida en la harina h-CR con el PLA mediante puente de hidrogeno. Por otro lado, las propiedades mecánicas presentaron una tendencia a disminuir con el contenido creciente de h-CR. Además, se confirma una disminución de la estabilidad térmica en un 3 % al añadir de 4,7 % de h-CR. Finalmente, el color de los bio-compuestos de PLA/h-CR se asemejan al color de la madera, que va desde amarillo pálido a marrón oscuro a medida que aumenta el contenido de h-CR en la mezcla.

Los resultados de la presente tesis doctoral indican que la influencia de la resina de colofonia y de los derivados de colofonia, sobre la matriz polimérica de plásticos biodegradable, puede variar dependiendo a la química del polímero empleado como matriz. Este hecho se corrobora con lo estudiado en el trabajo número tres, sobre la influencia de resina de colofonia modificada libre de fenoles sobre las propiedades de diferentes matrices de ácido poliláctico (PLA).