

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Aditivación de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia”

Autor:

Cristina Paola Pavón Vargas

Dirigida por:

Dr. Juan López Martínez

Dr. Miguel Fernando Aldás Carrasco

Fecha de presentación:

Diciembre 2022

UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE VALÈNCIA

DOCTORADO EN INGENIERÍA Y PRODUCCIÓN INDUSTRIAL



**UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA**

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

TESIS DOCTORAL

“Aditivación de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia”

Cristina Paola Pavón Vargas



UNIVERSITAT
POLITÈCNICA
DE VALÈNCIA

ITM



INSTITUTO DE TECNOLOGÍA DE MATERIALES

El Dr. Juan López Martínez, Catedrático del Departamento de Ingeniería Mecánica y de Materiales de la Universitat Politècnica de València y el Dr. Miguel Fernando Aldás Carrasco, Profesor a tiempo completo del Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología de la Facultad de Ingeniería Química y Agroindustrial de la Escuela Politécnica Nacional (Quito, Ecuador), en calidad de directores de la Tesis Doctoral (modalidad Doctorado Internacional) presentada por D^a. Cristina Paola Pavón Vargas, con el título **“Aditivación de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia”**

CERTIFICAN

Que la presente memoria, **“Aditivación de materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia”**, para aspirar al grado de Doctor por la Universitat Politècnica de València, reúne las condiciones adecuadas para constituir la tesis doctoral de D^a. Cristina Paola Pavón Vargas (modalidad Doctorado Internacional).

Asimismo, certifican que la citada tesis doctoral se ha realizado en el Instituto de Tecnología de Materiales de la Universitat Politècnica de València.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente en Alcoy a 25 de octubre de 2022.

Fdo. Dr. Juan López Martínez

Fdo. Dr. Miguel Fernando Aldás Carrasco

A mi padre

*“Explora el mundo.
Casi todo es interesante si profundizas lo suficiente”*

-Richard P. Feynman

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero dar las gracias a mis directores de tesis, el catedrático Juan López Martínez y el profesor Miguel Fernando Aldás Carrasco, por el apoyo, la dedicación y el tiempo que les ha supuesto la supervisión de este trabajo. A los dos les agradezco todos sus aportes, su apoyo y su paciencia a lo largo de estos años. Quiero agradecer especialmente a Juan por la confianza depositada en mí para realizar este proyecto, por sus sugerencias e ideas que siempre guiaron mi labor investigadora, por su generosidad, paciencia y humanidad que han permitido que el trabajo sea una experiencia enriquecedora no solo en el ámbito profesional sino también en el personal. A Miguel le agradezco especialmente su amistad, compromiso y por mostrarme una forma de trabajar que considero muy valiosa y gratificante.

A la Conselleria de Innovación, Universidades, Ciencia y Sociedad Digital, por la beca otorgada (GRISOLIAP/2019/113), que me ha permitido dedicarme completamente a la realización de este proyecto.

A la Conselleria de Innovación, Universidades, Ciencia y Sociedad Digital por la ayuda para “Subvenciones para estancias de contratados predoctorales en centros de investigación fuera de la Comunitat Valenciana (BEFPI)” (CIBAFP/2021/30)

Al Instituto de tecnología de Material (ITM) de la Universitat Politècnica de València (UPV) campus Alcoy, por brindarme el espacio y la infraestructura donde se desarrolló este trabajo.

A los catedráticos Rafael Balart, Lourdes Sánchez Nácher y David García Sanoguera por la atención a mis consultas y su disposición a ayudarme siempre.

Al profesor Santiago Ferrándiz por su apoyo y confianza.

A los profesores Néstor Montañez y Octavio Fenollar por la ayuda brindada en las diferentes etapas del desarrollo de este trabajo.

A la profesora Marina Patricia Arrieta por sus valiosas revisiones, consejos y guía. Gracias Marina por tu colaboración en varios de los estudios que forman parte de esta tesis doctoral. Tu pasión y rigor científico han sido una inspiración para mí.

Al profesor Emilio Rayón por su apoyo, su entusiasmo y curiosidad investigadora. Gracias Emilio por tu amabilidad, todos tus consejos y comentarios fueron muy valiosos en el desarrollo de este trabajo.

A los técnicos Javi, Matías y Antonio cuya labor y disposición a ayudar facilitan el trabajo de investigación.

También me gustaría agradecer al personal del Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (DECAB) y al Centro de Investigaciones Aplicadas a Polímeros (CIAP) de la Escuela Politécnica Nacional, Quito-Ecuador, en especial al Doctor Edwin Vera director del DECAB y al Ing. Vladimir Valle director del CIAP, por permitirme trabajar con ellos durante mi estancia predoctoral y darme acceso a las instalaciones de investigación.

A mis compañeros y amigos de laboratorio. A Sandrita, Diego y Harrison, por las discusiones, las sesiones de retroalimentación, el apoyo moral, la ayuda y por todos los buenos momentos que hemos tenido a lo largo de estos años. A Jaume, Ramón y Juan, por su apoyo y ayuda en el laboratorio y en las diferentes actividades que hemos compartido. A Mado, Pelayo, Dani y Luis, que siguieron este camino antes, y que siempre me han brindado su guía y su ayuda.

A mis amigos Katty, Majo, July, Pauli, Stalin, Carlitos, Rodolfo, Dieguito, Alejandro, Xime y Vane que siempre me han dado un gran apoyo moral y emocional, necesarios en los momentos difíciles de este trabajo, y que a pesar del tiempo y la distancia siempre han estado junto a mí. A mis amigos de Alcoy Sandrita, Erick, Diego, Corina, Eli, Migue, Verito, Miguelito, Martín, Carlita, Paco, Zicri, Samuel, Edu, Antonio, Carolina y Cristóbal por su compañía y amistad durante estos años.

A mi familia, especialmente a mis padres, Carlos y Elva, por su amor, por todas sus enseñanzas y por ser una inspiración para mí; y a mis hermanos, Carlos y Darío, por su cariño, consejos y apoyo en cada paso de mi formación profesional y en mi vida.

Mi agradecimiento profundo a todos los que de una u otra manera me brindaron su colaboración y se involucraron en este proyecto.

PREFACIO

Esquema de la disertación

La estructura de la presente tesis doctoral se divide en cinco secciones: *Introducción*, *Objetivos*, *Materiales y métodos*, *Resultados y discusión* y *Conclusiones*. En la *Introducción* se contextualiza la investigación, se presenta el estado actual y un estudio estadístico de la investigación del uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en polímeros biodegradables enfocado en técnicas de procesamiento convencionales y no convencionales y en tres polímeros biodegradables: polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT), policaprolactona (PCL) y almidón termoplástico (TPS). En la sección de *Objetivos* se enlista el objetivo general y los objetivos específicos de la Tesis Doctoral y se explica la planificación realizada para cumplir con los objetivos planteados. En la sección *Materiales y métodos* se definen los materiales empleados en el desarrollo de la Tesis Doctoral, se explican las principales técnicas de procesamiento utilizadas para la caracterización de polímeros termoplásticos y se detallan los métodos de procesamiento y caracterización empleados en el desarrollo del trabajo. En la sección *Resultados y discusión* se presentan y se discuten de forma minuciosa los resultados obtenidos organizados en ocho capítulos. Finalmente, en la sección *Conclusiones* se presentan las conclusiones más relevantes obtenidas de cada capítulo. Las conclusiones se redactaron en inglés ya que es uno de los requisitos para que el título de Doctor contemple la mención “Doctorado Internacional”.

Los capítulos en los que se ha desarrollado el trabajo de la Tesis doctoral se encuentran dentro de cuatro bloques de estudio como se indica a continuación:

Bloque I. Caracterización de la colofonia

Capítulo 1. *Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas.* En el capítulo se realiza una caracterización de cinco colofonias de diferentes orígenes que engloba un análisis químico, térmico y de superficie con el fin de establecer a la colofonia como un aditivo en matrices poliméricas.

Bloque II. Desarrollo y caracterización de materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable y como aditivo colofonia y sus derivados

Capítulo 2. *Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección.* En este capítulo se preparan formulaciones de PBAT con colofonia y un éster de colofonia en contenidos de 5, 10 y 15 % p/p. Las formulaciones se procesaron mediante una técnica convencional que es la extrusión y un posterior moldeo por inyección. Los materiales se caracterizaron mediante técnicas térmicas, mecánicas, mecánico-dinámicas y de superficie. Se pudo determinar que los aditivos mejoraron la procesabilidad del PBAT lo que permite reducir los costos de producción tanto en el procesamiento como en la formulación del material.

Capítulo 3. *Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en poli (ϵ -caprolactona) (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D).* En este capítulo se prepararon formulaciones de poli (ϵ -caprolactona) con colofonia y cera de abeja para ser procesadas mediante una técnica no convencional que es la manufactura aditiva o impresión 3D. Las formulaciones se prepararon por una mezcla por extrusión y se analizaron reológicamente para determinar los parámetros de impresión 3D. Las formulaciones se imprimieron en forma de probetas de caracterización y se analizaron mediante técnicas térmicas, mecánicas, químicas, y de superficie.

Bloque III. Desarrollo y caracterización de materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable de alto rendimiento ambiental y como aditivo colofonia y sus derivados

Capítulo 4. *Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión.* En este capítulo se trabajó con colofonia y cuatro de sus derivados y con un polímero de alto rendimiento ambiental que es el almidón termoplástico (TPS) preparado a partir de almidón nativo de maíz, glicerol y agua. Los materiales se formularon con TPS y 10 % p/p de derivado de colofonia y se procesaron mediante técnicas convencionales de procesamiento que son el moldeo por inyección y moldeo por compresión para obtener probetas de caracterización mecánica y se caracterizaron por técnicas químicas, termo-mecánicas, de superficie y de degradación

bajo condiciones de compostaje. Y se determinó que el comportamiento del TPS puede ajustarse a aplicaciones determinadas con diferentes tipos de derivados de la colofonia.

Bloque IV. Optimización e implementación del proceso de electropulverización para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas

Capítulo 5. *Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas.* En este capítulo se realizaron pruebas previas para determinar la viabilidad de procesar colofonia mediante el uso de procesos electrohidrodinámicos. Se determinó que la colofonia puede ser procesada por técnicas electrohidrodinámicas y que se producen tanto microfibras (electrohilado) como microesferas (electropulverización)

Capítulo 6. *Optimización del proceso de electropulverización para obtener microesferas de colofonia.* En este capítulo se realizó una optimización de los parámetros de caudal de la solución y el voltaje aplicado en el proceso de electropulverización para obtener microesferas de colofonia con el uso de dos solventes, cloroformo y diclorometano. En total se realizaron 24 experimentos y se establecieron las condiciones que permiten obtener microesferas de colofonia con una distribución de tamaño estrecha.

Capítulo 7. *Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar laminas bicapa.* EN este capítulo se realizó la aditivación de colofonia a una lámina de PCL mediante electropulverización, con los parámetros óptimos de cada solución para obtener láminas bicapa. Las láminas se caracterizaron mediante sus propiedades de superficie, químicas, térmicas y mecánicas.

Capítulo 8. *Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas quirúrgicas.* En este capítulo se utilizó la técnica de electropulverización para realizar un aditivación de colofonia en la superficie de mascarillas quirúrgicas y así crear un recubrimiento de micropartículas. Las mascarillas se analizaron con y sin microesferas antes y después de su uso y se encontró que la capa de microesferas proporcionaba una mejora manteniendo la hidrofobicidad de la superficie de la mascarilla.

DIFUSIÓN DE RESULTADOS

Los resultados de la presente tesis doctoral dieron lugar a la generación de siete publicaciones en revistas de alto impacto, dos artículos en libros de actas de congreso y una patente nacional.

- *Artículos en revistas de alto impacto*

1. “Comparative characterization of gum rosins for their use as sustainable additives in polymeric matrices”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Joaquín Hernández-Fernández, Juan López-Martínez, 2022, *Journal of Applied Polymer Science*, 139(9), 51734
2. “Improvement of PBAT Processability and Mechanical Performance by Blending with Pine Resin Derivatives for Injection Moulding Rigid Packaging with Enhanced Hydrophobicity”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Harrison de la Rosa-Ramírez, Juan López-Martínez, Marina P Arrieta, 2020, *Polymers*, 12(12), 2891
3. “New Materials for 3D-Printing Based on Polycaprolactone with Gum Rosin and Beeswax as Additives”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Juan López-Martínez, and Santiago Ferrándiz, 2020, *Polymers*, 12(2), 334
4. “Films Based on Thermoplastic Starch Blended with Pine Resin Derivatives for Food Packaging”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Juan López-Martínez, Joaquín Hernández-Fernández and Marina Patricia Arrieta, 2021, *Foods*, 10(6), 1171
5. “Uso de micropartículas de colofonia obtenidas por procesos electrohidrodinámicos como portador de partículas”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Harrison de la Rosa–Ramírez, Juan Alberola, Juan López–Martínez, 2022, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 23(1), 1-9
6. “Bilayer films of poly(ϵ -caprolactone) electrospayed with gum rosin microspheres: Processing and characterization”, Cristina Pavon, Miguel Aldas, Harrison De La Rosa-Ramírez, María Dolores Samper, Marina Patricia Arrieta, Juan López-Martínez, 2021, *Polymers for Advanced Technologies*, 23(9), 3770-3781
7. “Deposition of gum rosin microspheres on polypropylene microfibrils used in face masks to enhance their hydrophobic behaviour”, Cristina Pavon, Miguel Aldas,

Emilio Rayón, Marina Patricia Arrieta, Juan López-Martínez, 2021, *Environmental Technology & Innovation*, 2021 (November), 101812

- *Artículos en libros de actas de congreso*

1. Influencia de la resina de colofonia en las propiedades mecánicas de plásticos biodegradables. VIII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias
2. Uso de aditivos naturales en materiales para impresión 3D. VII Congreso I+D+i Campus de Alcoi. Creando sinergias

- *Patente nacional*

LÓPEZ MARTÍNEZ, Juan; PAVÓN VARGAS, Cristina Paola; SAMPER MADRIGAL, María Dolores; ALDAS CARRASCO, Miguel Fernando; FERRÁNDIZ BOU, Santiago; DE LA ROSA RAMÍREZ, Harrison; FERRI AZOR, José Miguel; GARCÍA GARCÍA, Daniel; BALART GIMENO, Rafael Antonio; ALBEROLA ENGUIDANOS, Juan; PATRICIA ARRIETA, Marina y FENOLLAR GIMENO, Octavio Ángel. (2020). MICROESFERAS DE COLOFONIA Y SUS DERIVADOS COMO SISTEMA DE INCORPORACIÓN DE ELEMENTOS ACTIVOS. ES 2 764 623 B2

RESUMEN

El objetivo general de la presente tesis doctoral fue aditar polímeros biodegradables con colofonia y sus derivados mediante el uso de técnicas de procesamiento convencionales y no convencionales. En esta tesis se presentan ocho trabajos dentro de cuatro bloques de estudio que constituyeron los objetivos específicos de la investigación.

En el primer bloque de estudio se realizó una caracterización comparativa de cinco colofonias de diferentes fuentes para determinar sus propiedades y establecer las diferencias entre cada colofonia para su posterior uso y aplicación como aditivos sostenibles de polímeros biodegradables. Los resultados mostraron que las cinco colofonias analizadas tenían un contenido superior al 80 % de ácido abiético o de sus isómeros estructurales, y se diferenciaron en su propensión a absorber humedad ambiental y en su coloración. Además, todas las colofonias mostraron una estabilidad térmica hasta los 200 °C lo que permitió establecer que estos materiales naturales ser usados como aditivos en polímeros termoplásticos sin degradarse en su procesamiento.

En el segundo bloque de estudio se aditivó colofonia en matrices de polímeros biodegradables para lo cual se realizaron dos trabajos. En el primer trabajo se empleó poli(butilen adipato-co-tereftalato) (PBAT) como matriz polimérica y colofonia (GR) y un pentaeritritol éster de colofonia (UT) como aditivos. El PBAT se mezcló con las resinas en varios contenidos y las formulaciones se procesaron por extrusión y un posterior moldeo por inyección. Los resultados mostraron que GR y UT mejoraron la procesabilidad del PBAT reduciendo su entalpía de fusión y aumentando su estabilidad térmica. Además, los aditivos aumentaron o mantuvieron las propiedades mecánicas del PBAT mientras que incrementaron su hidrofobicidad. Por lo tanto, GR y UT demostraron ser aditivos ventajosos para el PBAT para reducción de costos en el procesamiento y para aplicaciones que requieren alta hidrofobicidad como en envases rígidos de alimentos que son fáciles de procesar y adecuados para la escalabilidad industrial. En el segundo trabajo se empleó poli(ϵ -caprolactona) (PCL) como matriz polimérica, y como aditivos se emplearon GR y cera de abeja (BW). Las formulaciones se prepararon por mezcla por extrusión y el procesamiento del material se llevó a cabo por una técnica no convencional que es la manufactura aditiva o impresión 3D. Se determinó que la mezcla de los dos aditivos con PCL produjo un efecto sinérgico y que esa formulación fue la más adecuada para un

proceso de impresión 3D ya que se comportó mejor en el mecanismo de tracción de la impresora; y, además, presentó propiedades térmicas y mecánicas más cercanas a PCL pura. Sin embargo, cabe mencionar que la PCL y la GR tienen una buena miscibilidad.

En el tercer bloque de estudio se realizó la aditivación de materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable de alto rendimiento ambiental y como aditivo colofonia y sus derivados. Como polímero base se empleó almidón termoplástico (TPS) y como aditivos se usaron los siguientes derivados de colofonia: colofonia sin modificar (GR), colofonia deshidrogenada (RD), colofonia modificada con anhídrido maleico (CM), pentaeritritol éster (LF) y éster de glicerol de colofonia (UG). La colofonia se mezcló con el TPS por extrusión y el procesamiento de las mezclas se llevó a cabo por moldeo por inyección. Se determinó que los derivados de la colofonia aumentaron la cohesión de la estructura del TPS. Además, se encontró que GR, CM y RD restringieron el envejecimiento de TPS después de 24 meses, y que todas las mezclas de TPS-resina se desintegraron en condiciones de compostaje durante el período de incubación termófila. Debido a las propiedades de las formulaciones se considera que los materiales preparados son aptos para aplicaciones de la fabricación de envases rígidos biodegradables de alimentos.

En el cuarto bloque se estudió la aditivación de colofonia a matrices poliméricas mediante la técnica de electropulverización. Se realizaron tres trabajos en los que se optimizó e implementó el proceso de electropulverización para la incorporación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas. En el primer trabajo se evaluó el uso de un proceso electrohidrodinámico como método de aditivación de colofonia en matrices poliméricas y se obtuvieron tanto microesferas como microfibras de colofonia dependiendo de la concentración de la solución inicial. En el segundo trabajo se optimizó el proceso de electropulverización de colofonia a partir de 24 experimentos. Como variable de entrada se emplearon dos disolventes (diclorometano y cloroformo), cuatro caudales de solución polimérica y tres voltajes; y, como variable de salida se evaluó la distribución de tamaño de partícula y densidad de las microesferas. Las condiciones optimizadas para cada disolvente fueron aquellas en las que se logró una distribución de tamaño de microesferas estrecha y homogénea, que fueron 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 10 kV para el diclorometano y 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 10 kV para el cloroformo. Posteriormente, las microesferas de GR se depositaron sobre películas de PCL moldeadas por compresión para obtener sistemas bicapa. Se determinó que la capa de microesferas GR cambió considerablemente el color de la superficie de la película, redujo la transparencia y produjo un efecto de bloqueo total en la región UVB y un alto bloqueo en

la región UVA. Además, la capa de microesferas presentó una hidrofobicidad regulable en función del disolvente utilizado, alcanzando valores de superficies ultrahidrofóbicas. Los resultados obtenidos revelaron un gran potencial para procesar fácilmente sistemas bicapa con alto interés en aplicaciones agrícolas, de empaque y/o biomédicas sostenibles. Finalmente, en el tercer trabajo se usó el método optimizado de electrospaying para aditivar microesferas de colofonia sobre la capa exterior de una mascarilla quirúrgica a base de polipropileno (PP), y se determinó que el revestimiento de microesferas ayudó a mantener la hidrofobicidad original de la capa exterior de la mascarilla quirúrgica incluso después de 6 horas de uso, aumentando en el tiempo de vida útil de la mascarilla.

Los resultados de la tesis indican que la colofonia y sus derivados son versátiles como aditivos de matrices termoplásticas biodegradables y que el proceso de aditivación puede llevarse a cabo por métodos de procesamiento tanto convencionales como no convencionales. Los hallazgos del estudio son significativos porque la colofonia es un material natural obtenido de fuentes renovables, no es tóxica y es biocompatible, de modo que su uso como aditivo no solo mejora las propiedades de los polímeros biodegradables, sino que promueve el estudio y desarrollo de materiales sostenibles lo que contribuye a la disminución del impacto ambiental de los plásticos.

RESUM

L'objectiu general de la present tesi doctoral va ser additivar polímers biodegradables amb colofònia i els seus derivats mitjançant l'ús de tècniques de processament convencionals i no convencionals. En aquesta tesi es presenten huit treballs dins de quatre blocs d'estudi que van constituir els objectius específics de la investigació.

En el primer bloc d'estudi es va realitzar una caracterització comparativa de cinc colofònies de diferents fonts, per a determinar les seues propietats i establir les diferències entre cada colofònia per al seu posterior ús i aplicació com a additius sostenibles de polímers biodegradables. Els resultats van mostrar que les cinc colofònies analitzades tenien un contingut superior al 80% d'àcid abiètic o dels seus isòmers estructurals, i es van diferenciar en la seua propensió a absorbir humitat ambiental i en la seua coloració. A més, totes les colofònies van mostrar una estabilitat tèrmica fins als 200 °C el que va permetre establir que aquests materials naturals ser usats com a additius en polímers termoplàstics sense degradar-se en el seu processament.

En el segon bloc d'estudi es additivar colofònia en matrius de polímers biodegradables, per a això es van realitzar dos treballs. En el primer treball es va emprar poli (butilen adipat-co-tereftalat) (PBAT) com a matriu polimèrica i colofònia (GR) i un pentaeritritol èster de colofònia (UT) com a additius. El PBAT es va mesclar amb les resines en diversos continguts i les formulacions es van processar per extrusió i un posterior emotlament per injecció. Els resultats van mostrar que GR i UT processabilitat del PBAT reduint la seua entalpia de fusió i augmentant la seua estabilitat tèrmica. A més, els additius van augmentar o van mantindre les propietats mecàniques del PBAT mentre que van incrementar la seua hidrofobicitat. Per tant, GR UT van demostrar ser additius avantatjosos per al PBAT per a reducció de costos en el processament i per a aplicacions que requereixen alta hidrofobicitat com en envasos rígids d'aliments que són fàcils de processar i adequats per a l'escalabilitat industrial. En el segon treball es va emprar poli(ϵ -caprolactona) (PCL) com a matriu polimèrica, i com a additius es van emprar GR i cera d'abella (BW). Les formulacions es van preparar per mescla per extrusió i el processament del material es va dur a terme per una tècnica no convencional que és la manufactura additiva o impressió 3D. Es va determinar que la mescla dels dos additius amb PCL va produir un efecte sinèrgic i que aqueixa formulació va ser la més adequada per a un procés d'impressió 3D ja que es va comportar millor en el mecanisme de tracció de la impressora,

i, a més, va presentar propietats tèrmiques i mecàniques més pròximes a PCL pura. No obstant això, cal esmentar que la PCL i la GR tenen una bona miscibilitat.

En el tercer bloc d'estudi es va realitzar l'additivació de materials termoplàstics utilitzant com a base un polímer biodegradable d'alt rendiment ambiental i com a additiu colofònia i els seus derivats. Com a polímer base es va emprar midó termoplàstic (TPS) i com a additiu de van usar els següents derivats de colofònia: colofònia sense modificar (GR), colofònia deshidrogenada (RD), colofònia modificada amb anhidrido maleic (CM), pentaeritritol èster (LF) i èster de glicerol de colofònia (UG). La colofònia es va mesclar amb el *TPS per extrusió i el processament de les mescles es va dur a terme per emotllament per injecció. Es va determinar que els derivats de la colofònia van augmentar la cohesió de l'estructura del TPS. A més, es va trobar que GR, CM i RD van restringir l'envelliment de TPS després de 24 mesos, i que totes les mescles de TPS-resina es van desintegrar en condicions de compostatge durant el període d'incubació termòfila. A causa de les propietats de les formulacions es considera que els materials preparats són aptes per a aplicacions de la fabricació d'envasos rígids biodegradables d'aliments.

En el quart bloc es va estudiar l'additivació de colofònia a matrius polimèriques mitjançant la tècnica d'electrospulverització. Es van realitzar tres treballs en els quals es va optimitzar i va implementar el procés d'electrospulverització per a la incorporació de microesferes de colofònia en matrius polimèriques. En el primer treball s'avalua l'ús d'un procés electrohidrodinàmic com a mètode d'additivació de colofònia en matrius polimèriques i es van obtenir tant microesferes com microfibrilles de colofònia depenent de la concentració de la solució inicial. En el segon treball es va optimitzar el procés d'electrospulverització de colofònia a partir de 24 experiments. Com a variable d'entrada es van emprar dos dissolvents (diclorometà i cloroform), quatre cabals de solució polimèrica i tres voltatges; i, com a variable d'eixida es va avaluar la distribució de grandària de partícula i densitat de les microesferes. Les condicions optimitzades per a cada dissolvent van ser aquelles en les quals es va aconseguir una distribució de grandària de microesferes estreta i homogènia, que van ser 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ i 10 kV per al diclorometà i 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ i 10 kV per al cloroform. Posteriorment, les microesferes de GR es van depositar sobre pel·lícules de PCL modelades per compressió per a obtenir sistemes bicapa. Es va determinar que, la capa de microesferes GR va canviar considerablement el color de la superfície de la pel·lícula, va reduir la transparència i va produir un efecte de bloqueig total a la regió UVB i un alt bloqueig a la regió UVA. A més, la capa de microesferes va presentar una hidrofobicitat

regulable en funció del dissolvent utilitzat, aconseguint valors de superfícies ultrahidrofòbiques. Els resultats obtinguts van revelar un gran potencial per a processar fàcilment sistemes bicapa amb alt interès en aplicacions agrícoles, d'empaquetatge i/o biomèdiques sostenibles. Finalment, en el tercer treball es va usar el mètode optimitzat d'electrospulverització per a additivar microesferes de colfònia sobre la capa exterior d'una màscara quirúrgica a base de polipropilè (PP), i es va determinar que el revestiment de microesferes va ajudar a mantindre la hidrofobicitat original de la capa exterior de la màscara quirúrgica fins i tot després de 6 hores d'ús, augmentant en el temps de vida útil de la màscara.

Els resultats de la tesi indiquen que la colfònia i els seus derivats són versàtils com a additius de matrius termoplàstiques biodegradables i que el procés de d'additivació pot dur-se a terme per mètodes de processament tant convencionals com no convencionals. Les troballes de l'estudi són significatius perquè la colfònia és un material natural obtingut de fonts renovables, no és tòxica i és biocompatible, de manera que el seu ús com a additiu no sols millora les propietats dels polímers biodegradables, sinó que promou l'estudi i desenvolupament de materials sostenibles el que contribueix a la disminució de l'impacte ambiental dels plàstics.

ABSTRACT

The general objective of this doctoral thesis was to add biodegradable polymers with gum rosin and its derivatives, using conventional and unconventional processing techniques. This thesis presents eight works within four study blocks that constitute the specific objectives of the research.

The first study block conducts a comparative characterization of five gum rosins from different sources to determine their properties and establish the differences between each rosin for their subsequent use and application as sustainable additives for biodegradable polymers. The results showed that the five analyzed gum rosins had a content greater than 80% of abietic acid or its structural isomers and differed in their propensity to absorb environmental moisture and coloration. In addition, all the gum rosins showed thermal stability up to 200 °C, establishing that these natural materials can be used as additives in thermoplastic polymers without degrading during processing.

The second study block examines the compounding of biodegradable polymer matrices with gum rosin, for which two works were developed. The first work uses poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) as the polymeric matrix and rosin (GR) and a rosin pentaerythritol ester (UT) as additives. PBAT was mixed with the resins in various contents, and the formulations were processed by extrusion and subsequent injection molding. The results showed that GR and UT improved the processability of PBAT by reducing its enthalpy of fusion and increasing its thermal stability. The results showed that GR and UT improved the processability of PBAT by reducing its enthalpy of fusion and increasing its thermal stability. Furthermore, the additives increased or maintained the mechanical properties of the PBAT while increasing its hydrophobicity. Therefore, GR and UT proved to be advantageous additives to PBAT for cost reduction in processing and for applications that require high hydrophobicity, such as in rigid food packaging that is easy to process and suitable for industrial scalability. The second work uses poly(ϵ -caprolactone) (PCL) as a polymeric matrix and GR and beeswax (BW) as additives. The three materials mentioned are biocompatible and biodegradable. The formulations were mixed by extrusion, and the material was processed by an unconventional technique: additive manufacturing or 3D printing. The results showed that mixing the two additives with PCL produced a synergistic effect. This formulation was the most suitable for 3D printing since it behaved better in the printer's traction mechanism. In addition, the formulation presented thermal and

mechanical properties closer to pure PCL. However, it is worth mentioning that that PCL and GR have good miscibility.

The third study block compounded thermoplastic materials using a biodegradable polymer with high environmental performance as a base and gum rosin and its derivatives as additives. This study used thermoplastic starch (TPS) as the base polymer and the following gum rosin derivatives were used as additives: unmodified rosin (GR), dehydrogenated rosin (RD), rosin modified with maleic anhydride (CM), pentaerythritol ester (LF) and ester of rosin glycerol (UG). Gum rosin and TPS were mixed by extrusion and processed by injection molding. The results showed that gum rosin derivatives increase the cohesion of the TPS structure. Furthermore, GR, CM, and RD restrict TPS aging after 24 months, and all TPS-resin mixtures disintegrated under composting conditions during the thermophilic incubation period. Due to their properties, the prepared materials are suitable for applications in manufacturing rigid biodegradable food packaging.

The fourth study block studies the addition of rosin to polymeric matrices using the electro spraying technique. Three works were carried out to optimize and implement the electro spraying process for adding rosin microspheres in polymeric matrices. The first work evaluated the use of an electrohydrodynamic process to add gum rosin to polymeric matrices. The process allowed gum rosin microspheres and microfibers depending on the concentration of the initial solution. With these results, an optimization of the electro spray process was carried out to obtain rosin microspheres. The second work optimized the gum rosin electro spraying process from 24 experiments. It uses two solvents (dichloromethane and chloroform), four flow rates, and three voltages as input variables and the particle size distribution and microsphere density as output variables. The optimized conditions for each solvent were the ones in which microspheres presented a narrow and homogeneous microsphere size distribution, which were 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ and 10 kV for dichloromethane and 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ and 10 kV for the chloroform. Subsequently, GR microspheres were deposited on compression molded PCL films to obtain bilayer systems. As a result, the GR microsphere layer significantly changed the color of the film surface, reduced transparency, and produced a full blocking effect in the UVB region and a high blocking effect in the UVA region. In addition, the layer of microspheres presented an adjustable hydrophobicity depending on the solvent used, reaching values of ultrahydrophobic surfaces. The results revealed a great potential to efficiently process bilayer systems with high interest in sustainable agricultural, packaging, and/or biomedical applications. Finally, the third work used the optimized

electrospraying method to add gum rosin microspheres to the outer layer of polypropylene (PP)-based surgical mask. The results showed that the microsphere coating helped maintain the original hydrophobicity of the outer layer of the surgical mask even after 6 hours of use, increasing its lifespan.

The thesis results indicate that gum rosin and its derivatives are versatile as additives in biodegradable thermoplastic matrices and that both conventional and unconventional processing methods can carry out the additive process. The study findings are significant because rosin is a natural material obtained from renewable sources; it is non-toxic and biocompatible. Therefore, using gum rosin as an additive not only improves the properties of biodegradable polymers but also promotes the study and development of sustainable materials, which contributes to reducing the environmental impact of plastics.

ECUACIONES

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{f \times \Delta H_m^0} \times 100$$

X_c= porcentaje de cristalinidad

ΔH_m = entalpia experimental de fusión

ΔH_{cc} = entalpia experimental de cristalización en frío

f= fracción en peso del polímero

ΔH_m⁰ = entalpía de fusión teórica para una estructura de polímero 100 % cristalina

$$d = \frac{\lambda}{A_N}$$

d= resolución de microscopio

A_N= apertura numérica del sistema óptico

λ=longitud de onda de la luz

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}$$

ΔE= diferencia total de color

a*= coordenada de saturación

b*= ángulo de tono

L*= Luminosidad

$$c = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100$$

c= absorción de agua

W_t=peso de la muestra al tiempo de inmersión t

W₀= peso de la muestra seca inicial

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100$$

D= grado de desintegración

m_i= masa seca inicial

m_r= masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado de 2 mm en cada tiempo t

ABREVIATURAS Y NOMENCLATURA

$\epsilon_{(t)}$: deformación sinusoidal

$\sigma_{(t)}$: esfuerzo sinusoidal

ΔH_m^0 : entalpía de fusión teórica para una estructura de polímero 100 % cristalina

ΔE : diferencia total de color

2θ : ángulo de dispersión

a^* : saturación

ADN: ácido desoxirribonucleico

AgNPs: nanopartículas de plata

ARN: ácido ribonucleico

b^* : ángulo de tono

BHA: 3-t-butil-4hidroxianisol

BHT: butilhidroxitolueno

bio-PA: bio-poliamida

bio-PE: bio-polietileno

bio-PET: bio-polietileno tereftalato

bio-PP: bio-polipropileno

bio-PTT: bio-politrimetilen tereftalato

BPA: bisfenol A

BW: cera de abeja

c: absorción de agua

C10: monoterpenos

C15: sesquiterpenos

C20: diterpenoides

C30: triterpenoides

C5: hemiterpenoides

CA: colofonia suministrada por Aldrich Chemistry

CB: colofonia de Brasil

CE: colofonia de España

CF: cloroformo

CI: colofonia de Indonesia

CM: colofonia modificada con anhídrido maleico

C_p: capacidad calorífica

CP: colofonia de España de la región de Segovia

D: grado de desintegración

DCM: diclorometano

DMAPP: pirofosfato de dimetilalilo

DMTA: análisis térmico mecánico dinámico

DSC: calorimetría diferencial de barrido

DTG: diferencial de la curva TG

δ : ángulo de fase

E: módulo elástico

eGR: microesferas de colofonia

eGR_{CF}: microesferas de colofonia preparadas a partir de una solución de cloroformo

eGR_{DCM}: microesferas de colofonia preparadas a partir de una solución de diclorometano

ELO: aceite de linaza epoxidado

FDM: moldeado por deposición fundida

FESEM: microscopia electrónica de emisión de campo

FPP: pirofosfato de farnosilo

FS: filamentos

FTIR: espectrometría infrarroja de transformada de Fourier

G*: módulo complejo

G': módulo de pérdidas

G'': módulo de almacenamiento

GC-MS: cromatografía de gases-espectrometría de masas

GGPP: pirofosfato de geranilgeranilo

GPP: pirofosfato de geranilo

GR: colofonia

GR_{CF}: solución de colofonia en cloroformo

GR_{DCM}: solución de colofonia en diclorometano

HDT: temperatura de flexión bajo carga

HNTs: nanotubos de halloysita

HR: humedad relativa

IPP: pirofosfato de isopentenilo

IR: infrarrojo

L*: luminosidad

LDPE: polietileno de baja densidad

LF: pentaeritritol éster de colofonia suministrado por Lurefor

M: mascarilla quirúrgica

M-eGR: mascarilla quirúrgica con recubrimiento de microesferas de colofonia

MLO: aceite de linaza maleinizado

PBAT: poli (butilen adipato-co-tereftalato)

PC: policarbonato

PCL: poli (ϵ -caprolactona)

PCL-eGR_{CF}: película de bicapa de poli (ϵ -caprolactona) con microesferas de colofonia producidas a partir de una solución con cloroformo

PCL-eGR_{DCM}: película de bicapa de poli (ϵ -caprolactona) con microesferas de colofonia producidas a partir de una solución con diclorometano

PE: polietileno

PET: polietileno tereftalato

PHAs: polihidroxicanoatos

PHB: polihidroxibutirato

PLA: poli (ácido láctico)

PMMA: polimetilmetacrilato

PP: polipropileno

PS: poliestireno

PTFE: politetrafluoroetileno

PVC: policloruro de vinilo

PVP: polivinilpirrolidona

RD: colofonia desproporcionada

SEM: microcopia electrónica de barrido

STS: muestras de prueba estándar

t: tiempo

T_{5%}: temperatura de inicio de degradación, temperatura a la cual la muestra pierde un 5 % de su masa inicial

T_{90%}: temperatura de fin de degradación, temperatura en la cual el material pierde el 90 % de su masa inicial

T_{cc}: temperatura de cristalización en frío

TEGR: trietilenglicol éster de resina de pino

TG: forma integral de la curva obtenida del TGA

T_g: temperatura de transición vítrea

TGA: análisis termogravimétrico

T_m: temperatura de fusión

T_{max}: temperatura de máxima velocidad de degradación

TPS: almidón termoplástico

TPSa: almidón termoplástico amorfo

TPSc: almidón termoplástico cristalino

T_α: temperatura de relajación principal

T_β: transición de relajación secundaria

UG: glicerol éster de colofonia

UT: pentaeritritol éster de colofonia (Unik Tack P100)

UV: ultravioleta

Vis: longitud de onda en el rango visible

W₀: peso inicial de la muestra seca

WCA, θ: ángulo de contacto con el agua

W_t: peso de la muestra en un tiempo de inmersión t

X_c: grado de cristalinidad

XDR: difracción de rayos X

YI: índice de amarillamiento

ΔH_{cc}: entalpía de cristalización en frío

ΔH_m: entalpía de fusión

ΔT: diferencia de temperaturas

T_c: temperatura de cristalización

ε: deformación

θ: ángulo de Bragg

σ: esfuerzo

ω: frecuencia de oscilación

TABLA DE CONTENIDOS

I. INTRODUCCIÓN	1
1. Plásticos y bioplásticos	3
1.1. Plásticos	3
1.2. Bioplásticos	7
1.3. Clasificación de los plásticos por contenido de material bio-basado y biodegradabilidad	9
1.4. Aditivos en polímeros termoplásticos	16
2. Resina de pino y colofonia	19
2.1. Resinas.....	19
2.2. Resina de coníferas	31
2.3. Colofonia	37
3. Métodos de procesamiento de polímeros termoplásticos	50
3.1. Métodos convencionales de procesamiento de polímeros termoplásticos	50
3.2. Métodos no convencionales de procesamiento de polímeros termoplásticos	52
4. Estado del arte.....	59
4.1. Aplicaciones de colofonia y sus derivados como reemplazo de derivados del petróleo	59
4.2. Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación	66
II. OBJETIVOS	83
1. Objetivos	85
1.1. Objetivo general	85
1.2. Objetivos específicos	85
2. Planificación de la investigación	87
III. MATERIALES Y MÉTODOS	91
1. Materiales	93
2. Técnicas de caracterización de materiales poliméricos	98
2.1. Técnicas de caracterización mecánica.....	99

2.2.	Técnicas de caracterización térmica	103
2.3.	Tecinas de caracterización mecánico-dinámica.....	107
2.4.	Técnicas de caracterización de superficie.....	109
2.5.	Caracterización química.....	113
3.	Procedimientos y métodos específicos.....	115
3.1.	Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas.....	115
3.2.	Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección	117
3.3.	Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en poli (ϵ -caprolactona) (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D)	120
3.4.	Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión	125
3.5.	Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas	129
3.6.	Optimización del proceso de electropulverización para obtener microesferas de colofonia	130
3.7.	Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar láminas bicapa	131
3.8.	Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas	135
IV.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	139
1.	Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas	141
1.1.	Caracterización química.....	141
1.2.	Caracterización térmica	146
1.3.	Caracterización de superficie.....	151
2.	Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección.....	153

2.1.	Caracterización mecánica.....	153
2.2.	Caracterización térmica	156
2.3.	Caracterización mecánico-dinámica.....	160
2.4.	Caracterización de superficie.....	162
3.	Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en poli (ϵ -caprolactona) (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D)	169
3.1.	Caracterización del filamento, pruebas de impresión y caracterización reológica	169
3.2.	Caracterización de los especímenes obtenidos por impresión 3D.....	173
3.3.	Caracterización térmica	173
3.4.	Caracterización mecánica.....	177
3.5.	Caracterización mecánico-dinámica.....	181
3.6.	Caracterización química.....	183
3.7.	Caracterización de superficie.....	185
4.	Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión	189
4.1.	Caracterización mecánico-dinámica.....	189
4.2.	Caracterización de la superficie.....	192
4.3.	Determinación de la absorción de agua	194
4.4.	Difracción de rayos X.....	195
4.5.	Desintegración bajo condiciones de compostaje	198
5.	Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas	201
5.1.	Caracterización de superficie.....	201
6.	Optimización del proceso de electropulverización para obtener microesferas de colofonia.....	205
6.1.	Optimización del proceso de electropulverización	205
7.	Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar láminas bicapa	211
7.1.	Caracterización química y apariencia visual	211
7.2.	Caracterización de superficie.....	215

7.3.	Caracterización térmica	217
7.4.	Análisis mecánico.....	217
8.	Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas.....	221
8.1.	Caracterización térmica	221
8.2.	Caracterización química.....	224
8.3.	Caracterización de superficie.....	225
V.	CONCLUSIONS	231
1.	General conclusions	233
2.	Specific conclusions	234
2.1.	Comparative characterization of gum rosins for their use as sustainable additives in polymeric matrices	234
2.2.	Study of the effect of gum rosin and its derivatives as additives in the development of thermoplastic materials using a matrix of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) for use in injection molding processes	234
2.3.	Evaluation of the use of gum rosin and beeswax as additives to prepare thermoplastic materials based on poly (ϵ -caprolactone) for use in additive manufacturing processes (3D printing).....	235
2.4.	Study of the use of gum rosin and its derivatives as additives in the development of thermoplastic materials based on thermoplastic starch (TPS) to prepare compostable rigid films by compression molding	236
2.5.	Evaluation of the use of electrohydrodynamic processes for the additive gum rosin microspheres in polymeric matrices	237
2.6.	Optimization of the electrospraying process to obtain rosin microspheres	238
2.7.	Incorporation of gum rosin microspheres in poly (ϵ -caprolactone) films by electrospray technique to prepare bilayer films	238
2.8.	Deposition of rosin microspheres on polypropylene microfibras used in surgical masks.....	239
VI.	REFERENCIAS	241

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I-1. Clasificación de los termoplásticos de acuerdo con su consumo global.	5
Figura I-2. Clasificación de los termoplásticos de acuerdo con el contenido de material bio-basado y biodegradabilidad.	9
Figura I-3. Producción mundial de bioplásticos para el 2021.	11
Figura I-4. Biosíntesis de los terpenos.	23
Figura I-5. Ejemplos de terpenoides.	25
Figura I-6. Estructura de los abietanos y sus ácidos carboxílicos.	29
Figura I-7. Estructura de los pimaranos y sus ácidos carboxílicos.	30
Figura I-8. Estructura de algunos labdanos importantes.	31
Figura I-9. Diferentes especies del género Pinus que se usan comercialmente. ...	35
Figura I-10. Grupos reactivos y naturaleza anfipática del ácido abiético y ácido pimárico.	42
Figura I-11. Reacciones generales de los grupos funcionales de los ácidos resínicos de la colofonia.	43
Figura I-12. Reacciones de hidrogenación del ácido abiético.	44
Figura I-13. Reacciones de desproporción del ácido abiético.	44
Figura I-14. Reacciones de deshidrogenación del ácido abiético.	45
Figura I-15. Reacciones de Diels-Alder, a) conversión del ácido abiético en ácido levopimárico, b) reacción de Diels-Alder con anhídrido maleico, c) reacción de Diels-Alder con ácido fumárico.	46
Figura I-16. Reacción de esterificación de la colofonia con glicerol.	47
Figura I-17. Reacción de saponificación de la colofonia con hidróxido de potasio.	48
Figura I-18. Dimerización de ácidos resínicos.	49
Figura I-19. Configuración típica del equipo de electrohilado/electrospulverizado.	56
Figura I-20. Análisis estadístico por año de publicación del término “Pine resin”. ...	69
Figura I-21. Análisis estadístico por año de publicación del término “Gum rosin” OR “colophony”.	70
Figura I-22. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Biopolymers AND polycaprolactone.	73
Figura I-23. Análisis estadístico por año de publicación de los términos “Biopolymers” AND “Polybutylene adipate co-terephthalate”.	74

Figura I-24. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Biopolymers AND Thermoplastic starch.	75
Figura I-25. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Extrusion AND injection moulding AND biopolymers.....	77
Figura I-26. Análisis estadístico por año de publicación de los términos (3D-printing OR additive manufacturing) AND biopolymers.	78
Figura I-27. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Electrospinning OR electro spraying AND biopolymers.	79
Figura I-28. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Gum rosin AND biopolymers.....	80
Figura II-1. Esquema de planificación de la investigación	89
Figura III-1. Fotografías de las colofonias (a) CA, (b) CB, (c) CE, (d) CI, y (e) CP.	94
Figura III-2 (a) PBAT, (b) colofonia y (c) pentaeritritol éster de colofonia	95
Figura III-3. (a) almidón, (b) TPS, (c) GR, (d) CM, (e) UG, (f) LF, y (g) RD	96
Figura III-4. a) PCL, b) BW y c) GR	97
Figura III-5. Curva esfuerzo vs. deformación del PVC.....	100
Figura III-6. Curva esfuerzo vs. deformación con el comportamiento a tracción de diferentes materiales poliméricos.....	101
Figura III-7 Curva calorimétrica del PLA con las diferentes transiciones térmicas	105
Figura III-8. Curva (a)TG y (d) DTG de la colofonia.....	107
Figura III-9. Espectro Infrarrojo de transformada de Fourier del TPS	115
Figura IV-1. Estructura química de las moléculas de interés con mayor abundancia en las muestras.	141
Figura IV-2. Moléculas de interés con mayor abundancia en las muestras de interés.	144
Figura IV-3. Espectros de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) de colofonias de diferentes orígenes.	145
Figura IV-4. Curvas DSC del primer calentamiento (a) y segundo calentamiento (b) de las cinco colofonias estudiadas.....	147
Figura IV-5. (a) Curva TG y (b) Curva DTG con área expandida para temperaturas entre 295 °C y 335 °C para las cinco colofonias estudiadas.....	149
Figura IV-6. Efecto del contenido de resina en las propiedades de tracción de las formulaciones a base de PBAT-resina (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tracción, (c) alargamiento a la rotura y (d) dureza.....	154

Figura IV-7. Curvas calorimétricas DSC de (a) segundo barrido de calentamiento y (b) enfriamiento para formulaciones PBAT-resina y PBAT.....	157
Figura IV-8. Curvas (a) TG y (b) DTG de las formulaciones PBAT-resina y PBAT.	159
Figura IV-9. (a) Variación del logaritmo del módulo de almacenamiento (G') y (b) variación del factor de pérdida ($Tan(\delta)$) de formulaciones de PBAT y PBAT a base de resina con la temperatura.....	161
Figura IV-10. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de (a) PBAT, (b) PBAT-5GR, (c) PBAT-5UT, (d) PBAT-10GR, (e) PBAT-10UT, (f) PBAT-15GR y (g) PBAT-15UT.	163
Figura IV-11. Variación del ángulo de contacto del agua con el PBAT en función del contenido de resina (a) GR y (b) UT.....	165
Figura IV-12. Apariencia visual de las muestras de formulaciones de PBAT, PBAT-GR y PBAT-UT obtenidas por moldeo por inyección.....	168
Figura IV-13. Superficie de las probetas estándar de ensayo (STS) obtenidas en la prueba de impresión a 80 °C para (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW.	171
Figura IV-14. Módulo de almacenamiento (G') versus frecuencia angular (ω) para (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW.....	172
Figura IV-15. Curvas DSC del (a) segundo calentamiento y (b) enfriamiento de PCL pura y sus formulaciones con GR y BW.	174
Figura IV-16. (a) Curvas TG y (b) Curvas DTG con área expandida para temperaturas entre 395 °C y 430 °C para el PCL puro y sus formulaciones con GR y BW.	176
Figura IV-17. Comparación de (a) resistencia a la tracción, (b) módulo de Young y (c) alargamiento a la rotura de STS (muestra de prueba estándar) y FS (muestras de filamento) de PCL puro y sus formulaciones con filamentos GR y BW.	179
Figura IV-18. (a) Módulo de almacenamiento y (b) factor de pérdida del análisis DMTA para PCL y sus formulaciones con GR y BW.....	182
Figura IV-19. Espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de PCL puro y las formulaciones con GR y BW con un área expandida para rangos entre 2100 y 1300 cm^{-1}	184

Figura IV-20. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW, las flechas rojas muestran agujeros y discontinuidades en la superficie del material.	185
Figura IV-21. Curvas DMA (a) Tan (δ); (b) Módulo de almacenamiento G'	190
Figura IV-22. Absorción de agua de almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de colofonia (CM, LF, RD, UG) con un área expandida en el rango de 0 a 50 min.....	194
Figura IV-23. Patrones de difracción de rayos X para (a) almidón nativo de maíz, (b) TPS, (c) TPS-GR, (d) TPS-CM, (e) TPS-LF, (f) TPS-RD y (g) TPS-UG, en su estado inicial y después de 24 meses de almacenamiento.	196
Figura IV-24. Estructura química de (a) GR, (b) CM, (c) RD, (d) LF, (e) UG.	197
Figura IV-25. Aspecto visual del almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de colofonia (CM, LF, RD, UG) durante el ensayo de desintegración en condiciones controladas de compost en términos de derivados de colofonia y tiempo transcurrido.	198
Figura IV-26. Grado de desintegración de almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de la colofonia (CM, LF, RD, UG) en condiciones controladas de compost en función del tiempo.....	199
Figura IV-27. Micrografías de microscopia electrónica de barrido de (a) electrohilado de nanopartículas de GR-AgNPs, (b) superficie expandida del eletrohilado, (c) electropulverización de GR-HNTs y (d) superficie expandida de la electropulverización junto, con su distribución de tamaño.	202
Figura IV-28. Micrografías de microesferas de colofonia producidas por electropulverización utilizando DCM como disolvente. Caudal en función del voltaje. Caudal de 0,45 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un potencial de (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (d) 10 kV, (e) 15 kV y (f) 20 kV. Caudal de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (g) 10 kV, (h) 15 kV e (i) 20 kV, y caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (j) 10 kV, (k) 15 kV y (l) 20 KV. La distribución de tamaños se muestra como un histograma.	206
Figura IV-29. Micrografías de microesferas de colofonia producidas por electropulverización utilizando CF como disolvente. Caudal en función del voltaje. Caudales de 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial de (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (d) 10 kV, (e) 15 kV y (f) 20 kV. Caudal de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (g) 10 kV, (h) 15 kV e (i) 20 kV, y caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (j) 10 kV, (k) 15 kV y (l) 20 KV. La distribución de tamaño se muestra como un histograma.....	208

Figura IV-30. Aspecto visual, índice de amarillamiento y ángulo de contacto con el agua de a) PCL, b) PCL-eGR _{DCM} , c) películas de PCL-eGR _{CF} y d) GR puro.	211
Figura IV-31. Espectro UV de las láminas de PCL, PCL-eGR _{DCM} y ePCL _{CF} (a) absorbancia y (b) transmitancia.	214
Figura IV-32. Observaciones con microscopio electrónico de barrido (SEM) de (a) PCL y las películas bicapa (b) PCL-eGR _{DCM} y (c) PCL-eGR _{CF} de superficie y sección transversal con el área expandida.	216
Figura IV-33. Propiedades mecánicas de tracción de las láminas de PCL y los sistemas bicapa PCL-eGR _{DCM} y PCL-eGR _{CF} . (a) Módulo de Young, (b) Resistencia máxima y (c) Alargamiento a la rotura.	219
Figura IV-34. Curvas DSC de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin recubrimiento de eGR y GR pura.	221
Figura IV-35. (a) Curvas TGA y (b) DTG de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin recubrimiento eGR, y GR pura.	223
Figura IV-36. Espectros de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin eGR y de GR pura.	224
Figura IV-37. Imágenes de microscopía de transmisión óptica correspondientes a la capa externa de mascarilla quirúrgica (20X) (a) M y (b) M-eGR y sus respectivos tamaños distribución del espacio entre las fibras (a') y (b').....	226
Figura IV-38. Microestructura de M a) 0 h, c) 3 h, e) 6 h y g) 9 h de uso, y microestructura de M-eGR a b) 0 h, d) 3 h, f) 6 h, y h) 9 h de uso.	227
Figura IV-39. Evolución del ángulo de contacto con el agua superficial (WCA) de M y M-eGR en función del tiempo de uso.....	228

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I-1. Clasificación de los terpenoides.....	22
Tabla I-2. Familias de plantas productoras de monoterpenoides, sesquiterpenoides, diterpenoides y triterpenoides.....	27
Tabla I-3. Fuentes importantes de extracción de resina comercial.....	34
Tabla I-4. Contenido de ácidos tipo abiético y pimárico en los diferentes tipos de colofonia.....	38
Tabla I-5. Clasificación de las colofonias de acuerdo con sus especificaciones comerciales.....	39
Tabla I-6. Aplicaciones de la colofonia y colofonias modificadas.....	49
Tabla I-7. Resumen de principales técnicas de manufactura aditiva.....	53
Tabla I-8. Resultados obtenidos de la primera fase de búsqueda.....	68
Tabla I-9. Resultados obtenidos de la segunda fase de búsqueda.....	72
Tabla I-10. Resultados obtenidos de la tercera fase de búsqueda.....	76
Tabla I-11. Resultados obtenidos de la cuarta fase de búsqueda.....	81
Tabla III-1. Propiedades de las diferentes colofonias estudiadas.....	93
Tabla III-2. Propiedades de la colofonia y los derivados de colofonia empleados como aditivos del TPS.....	96
Tabla IV-1. Patrones de fragmentación para los compuestos de interés.....	142
Tabla IV-2. Compuestos de mayor trascendencia en la caracterización tiempo y área de retención.....	143
Tabla IV-3. Transiciones térmicas de las diferentes colofonias durante el primer (relajación de entalpía y volátiles residuales) y segundo calentamiento (temperatura de transición vítrea).....	148
Tabla IV-4. Temperatura de degradación de inicio ($T_{5\%}$) y temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) para las colofonias estudiadas.....	150
Tabla IV-5. Parámetros de color en el espacio CIEL*a*b* de muestras de colofonia.....	152
Tabla IV-6. Propiedades térmicas de formulaciones puras basadas en PBAT y PBAT-resina en 5, 10 y 15% en peso.....	156
Tabla IV-7. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de formulaciones de PBAT y PBAT-resina.....	166

Tabla IV-8. Parámetros de impresión tridimensional (3D) y propiedades mecánicas de tracción de filamentos de poli (ϵ -caprolactona) pura (PCL) y las formulaciones con colofonia (GR) y cera de abejas (BW).	170
Tabla IV-9. Propiedades térmicas de la PCL pura y sus formulaciones con GR y BW.	173
Tabla IV-10. Propiedades de tracción, flexión y dureza del PCL puro y las formulaciones con GR y BW.	177
Tabla IV-11. Parámetros de humectabilidad y color para el espacio CIEL*a*b* de PCL puro y las formulaciones con GR y BW.	187
Tabla IV-12. Ángulo de contacto con el agua y parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de TPS puro y las formulaciones con 10 wt. % GR, CM, LF, RD o UG	192
Tabla IV-13. Ángulo de contacto con el agua de la colofonia pura, microfibras de colofonia y microesferas de colofonia	203
Tabla IV-14 Caudal y condiciones potenciales utilizadas para los experimentos, densidad y tamaño medio de las microesferas obtenidas con diferentes disolventes.	205
Tabla IV-15. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de película PCL pura, GR y las bicapas PCL-eGRDCM y PCL-eGRCF.....	212
Tabla IV-16. Resultados DSC y TGA de la película PCL pura, GR y la película bicapa electropulverizada PCL-eGR _{DCM} y PCL-eGR _{CF}	217

I. INTRODUCCIÓN

1. Plásticos y bioplásticos

1.1. Plásticos

Los materiales que se clasifican como plásticos se han usado desde la antigüedad, y su uso se ha registrado en diferentes lugares y épocas. En el libro del Éxodo se habla del limo como betún para reforzar botes; en Egipto, se usaba una solución de betún en aceite para embalsamar a las momias; en la antigua Roma se registró el uso del ámbar como una joya preciosa. En 1284 se registró el uso del cuerno y caparazón de tortuga como los primeros plásticos naturales predominantes, y se han encontrado evidencias del uso de resinas naturales como gutapercha, goma laca o laca como recubrimientos o aislantes eléctricos en todo el mundo. (Gilbert, 2017).

En 1851 la historia de los plásticos tuvo un giro importante, con el desarrollo de la ebonita, siendo el primer plástico que involucró una modificación química de un material natural. Posteriormente se desarrollaron materiales plásticos sintéticos, como el celuloide o el caucho vulcanizado, y se realizaron experimentos que más tarde dieron lugar a las resinas de formaldehído. Este progreso dio lugar a que, en 1930, iniciará el período industrial de los plásticos, con el desarrollo de los principales termoplásticos que se conocen hasta hoy: poliestireno (PS), policloruro de vinilo (PVC), polimetilmetacrilato (PMMA) y las poliolefinas (polietileno (PE) y polipropileno (PP)) (Gilbert, 2017).

Durante los siglos XX y XXI, se introdujeron más plásticos que reemplazaron a los materiales hasta entonces establecidos, debido a que los plásticos presentan propiedades que los hacen superiores a otros materiales como su ligereza, resiliencia, resistencia a la corrosión y a reactivos químicos, color, transparencia, alta durabilidad y facilidad de procesamiento (Gilbert, 2017; Shrivastava, 2018; Zhu et al., 2016). Los plásticos permitieron el desarrollo de nuevos productos y la ampliación de actividades de la humanidad, de manera que las características de la vida moderna serían difíciles de concebir sin el uso de estos materiales (Gilbert, 2017).

Actualmente el término “plástico” se usa para definir a los materiales formados por compuestos orgánicos o sintéticos cuya principal característica es su maleabilidad, lo que

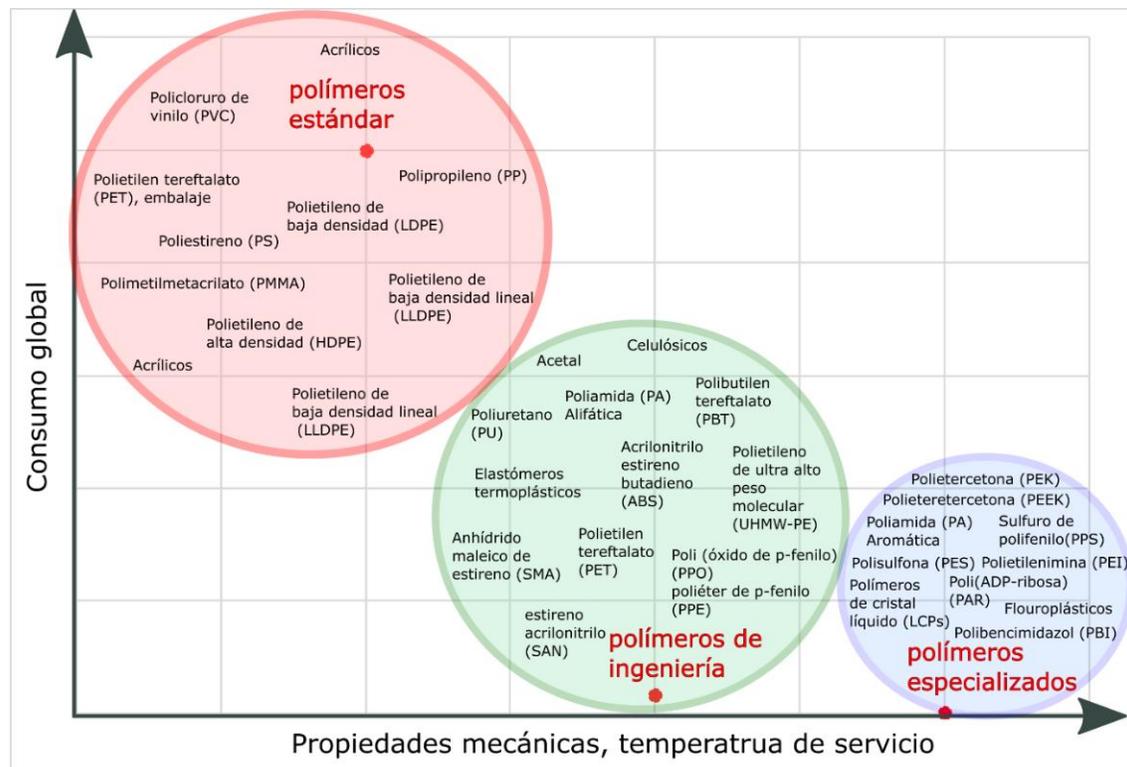
les permite ser moldeado en diversos objetos sólidos, los plásticos se obtienen del procesamiento de polímeros (Alojaly & Benyounis, 2020; Darvell, 2018). Los polímeros son macromoléculas que se forman por la unión química de moléculas más pequeñas conocidas como monómeros. Cuando un polímero está conformado por un solo tipo de monómero se conoce como homopolímero y si tiene dos o más unidades monoméricas se conoce como copolímero (Hill, 2005).

Los polímeros se clasifican como: polímeros naturales y polímeros sintéticos: (Hill, 2005). Los polímeros naturales son los polímeros que provienen de la naturaleza y se pueden extraer, dentro de este grupo se encuentran los polisacáridos (e.g. almidón, celulosa, glucógeno, pectina, gomas de algas, gomas vegetales), polipéptidos (e.g. seda, colágeno, caseína, albúmina, queratina, ácido desoxirribo nucleico ADN y ácido ribonucleico ARN), hidrocarburos (e.g. caucho, gutapercha o poliisopreno) (Gad, 2014; Thakur et al., 2022). Mientras que los polímeros sintéticos se obtienen mediante procesos o reacciones químicas y se dividen en polímeros termoestables y polímeros termoplásticos (Thakur et al., 2022).

Los polímeros termoestables son polímeros que generalmente forman enlaces covalentes entre sus cadenas cuando son calentados, creando estructuras entrecruzadas que no pueden ser modificadas una vez que se han formado (Gad, 2014; Hill, 2005). Los polímeros termoestables más usados son: las resinas de formaldehído, resinas epoxi, poliésteres insaturados y la polihexahidrotiazina (Gilbert, 2017).

Los polímeros termoplásticos son polímeros que se pueden moldear en estado fundido mediante la aplicación de calor y presión y se endurecen en un estado de transición vítrea cuando se enfrían lo suficiente. Los termoplásticos pueden remodelarse una vez formados con la aplicación de calor. Este tipo de polímeros no están reticulados, y generalmente consisten en cadenas poliméricas lineales (Gad, 2014; Hill, 2005).

Los polímeros termoplásticos, de acuerdo con su consumo global y costo, se clasifican como: polímeros estándar o commodities, polímeros de ingeniería y polímeros especializados (Gilbert, 2017). En la Figura I-1 se presenta la clasificación de los termoplásticos.



Modificado de (Gilbert, 2017)

Figura I-1. Clasificación de los termoplásticos de acuerdo con su consumo global.

Los *polímeros estándar* son materiales con alto volumen de consumo y bajo costo, los polímeros de este grupo tienen bajas temperaturas de transición vítrea de manera que su temperatura de servicio se encuentra a la temperatura ambiente. Los polímeros comerciales se usan mayoritariamente en embalaje y construcción (Gilbert, 2017). Los *polímeros de ingeniería* son más costosos que los comerciales y su volumen de consumo es 1/30 del de estos. Tienen temperaturas de transición vítrea más altas que los polímeros comerciales, tienen buena resistencia, rigidez y tenacidad, y a menudo se usan con rellenos para mejorar sus propiedades (Gilbert, 2017). Los *polímeros especializados o de altas prestaciones* tienen altos costos y bajo volumen de consumo, 600 veces menor que los plásticos comerciales. Presentan buenas propiedades, como los polímeros de ingeniería, y se caracterizan por su excelente rendimiento en altas temperaturas (>200 °C), además, tienen una menor resistencia a la tracción que la de otros materiales (Gilbert, 2017). Es así como los termoplásticos se usan en aplicaciones que van desde utensilios desechables, vestimenta, embalajes y construcción hasta ingeniería, medicina o la industria aeroespacial (Zhu et al., 2016).

En Europa en 2020, los plásticos más usados fueron el polipropileno (19,7%), polietileno de baja densidad (17,4 %) y polietileno de alta densidad (12,9 %), siendo los sectores de uso final más grandes el embalaje (40,5 %), la construcción (20,4 %), seguidos de la automoción (8,8 %), mientras que los plásticos usados en aplicaciones médicas, maquinaria e ingeniería mecánica o piezas técnicas correspondieron al 16 % de total (Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), 2021).

Los beneficios de los plásticos, desde el punto de vista de propiedades de material, han generalizado su consumo a nivel mundial, con un crecimiento que ha ido a la par con el aumento demográfico y el desarrollo de la sociedad (Geyer et al., 2017). En 2020, se produjeron 367 Mt de plástico virgen en todo el mundo, siendo el mayor productor China con un 32 % de la producción total, seguida de las zonas del Tratado de Libre Comercio de América del Norte (NAFTA) con 19 %, y del resto de Asia con 17 %. Europa ocupó el cuarto lugar en producción de plásticos, con un 15 % que corresponden a 55 Mt, de las cuales 49.1 Mt fueron usados por convertidores de plásticos de EU27+3 (Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), 2021). Si la producción y consumo de plástico continua con la tendencia marcada se prevé que en 2050 se alcance una producción de 1.120 Mt (Hong & Chen, 2019).

El consumo masivo de plásticos ha llevado a una acumulación de basura y desechos plásticos en todo el mundo, debido a su alta durabilidad, a su baja biodegradación, y al modelo de economía lineal de producción y eliminación que siguen estos materiales (Aldas, Valle, et al., 2020; Hong & Chen, 2019). Adicionalmente, la emergencia sanitaria producida por la pandemia de coronavirus (COVID-19) ha empeorado el problema de la contaminación plástica con del aumento de productos y materiales de un solo uso por razones de salud, higiene y seguridad. Se estima que en 2020 se han producido un total de 585 Mt de basura plástica en todo el mundo (Benson et al., 2021). En Europa, se calcula que, en 2020, se recogieron 29 Mt de plástico posconsumo de las cuales 34,6 % se enviaron a instalaciones de reciclaje, 42 % se enviaron a operaciones de recuperación de energía y un 23 % (6,7 Mt) se enviaron a vertederos (Plastics Europe Market Research Group (PEMRG), 2021). En cambio, en países de bajos y medianos ingresos, que no disponen de instalaciones para una gestión eficaz de los desechos, los desechos plásticos terminaron en vertederos o se acumularon en el suelo o en vías fluviales como ríos, arroyos y mares (Benson et al., 2021; Geyer et al., 2017). Cabe añadir que la industria plástica está altamente relacionada con la industria petroquímica, siendo el etileno, el principal material para la producción de

polímeros (Rodríguez et al., 2014). De este modo, el modelo de economía lineal no solo agota rápidamente los recursos fósiles finitos, sino que también está generando graves consecuencias medioambientales en todo el mundo (Hong & Chen, 2019).

En este contexto, se ha llevado a una concienciación general de la necesidad de cambiar el modelo de producción y consumo de los plásticos a una economía circular que permita aprovechar los recursos de manera sostenible (Gilbert, 2017; Hong & Chen, 2019). Una economía circular es un sistema económico y de producción que busca maximizar la reutilización y el reciclaje de recursos, y de esta forma extender el ciclo de vida de los productos y minimizar los desechos (di Bartolo et al., 2021).

Actualmente existe un gran interés en los bioplásticos, que buscan por un lado fuentes renovables para producir las materias primas de los polímeros, y por otro lado usar materiales bio-basados en la producción de materiales plásticos. Por ejemplo, Industrias como Braskem, han producido etileno, a partir de la deshidratación del etanol proveniente de la fermentación de material celulósico (Nicholas, 2014), creando una industria pionera en la producción de bio-polietileno (200 kt/año) (Gilbert, 2017). También hay investigaciones sobre el uso de materiales bio-basados para elaborar plásticos, un ejemplo de esto es el uso de almidón para producir almidón termoplástico (Aldas, Pavon, et al., 2021); el ácido láctico como materia prima para formar poliácido láctico por medio de la fermentación de almidón de maíz o sagú (Garlotta, 2001); el polihidroxi butirato (“Biopol”) se obtiene de la fermentación de glucosa y ácidos grasos en cultivos bacterianos. DuPont desarrolló Sorona, mediante la metabolización de la glucosa y su posterior reacción con ácido tereftálico; y, Sabic ha introducido una gama de poliolefinas producidas a partir de desechos de grasas y aceites (Renewable Carbon NEWS, 2014).

1.2. Bioplásticos

De acuerdo con European Bioplastics, los bioplásticos son una gama de materiales con diferentes propiedades y aplicaciones que pueden ser bio-basados o biodegradables, o tener estas dos propiedades a la vez (European Bioplastics, 2016).

1.2.1. Plásticos bio-basados

Los plásticos bio-basados son aquellos compuestos de forma total o parcial por biomasa como productos biológicos, materiales agrícolas renovables, aceites, productos de fermentación, o materiales forestales (Greene, 2021). Estos plásticos contienen polímeros bio-basados, en diferentes porcentajes (Queiroz & Collares-Queiroz, 2009)

Los polímeros bio-basados son polímeros producidos o derivados de organismos vivos y que pueden o no ser biodegradables (Christian, 2016; Queiroz & Collares-Queiroz, 2009). Los polímeros bio-basados se dividen en tres grupos:

- Polímeros extraídos de biomasa, e.g. polímeros derivados de almidón o de la celulosa,
- Polímeros producidos por microorganismos, e.g. polihidroxialcanoatos (PHAs), y
- Polímeros obtenidos a partir de materias primas renovables con bio-intermediarios, e.g. poli (ácido láctico) (PLA), bio-polietileno (bio-PE) (Queiroz & Collares-Queiroz, 2009).

1.2.2. Plásticos biodegradables

Los plásticos biodegradables son materiales plásticos capaces de descomponerse en gases como dióxido de carbono, metano y agua debido a la acción enzimática de microorganismos, en un periodo de tiempo definido, a una temperatura determinada, y en un ambiente específico como: compost, ambiente marino, vertedero, tierra o digestor anaerobio (Greene, 2021; Song et al., 2009). El proceso de biodegradación es un proceso químico, que depende de la estructura química del material y no de su origen (fósil o biológico), por lo tanto, pueden existir plásticos de origen fósil biodegradables y plásticos bio-basados que no son biodegradables (European Bioplastics, 2016).

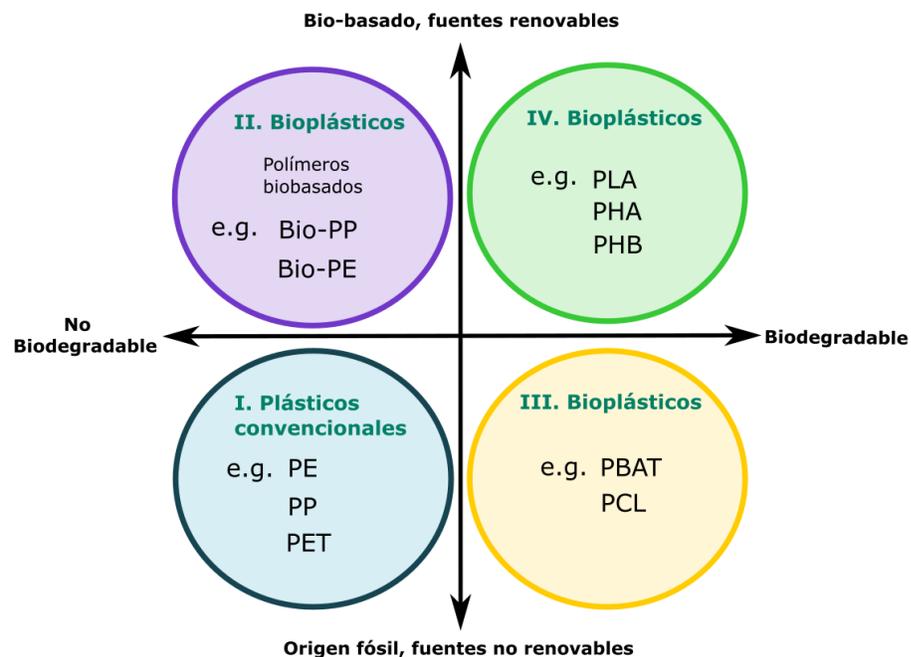
Un subgrupo de plásticos biodegradables son los plásticos compostables, que se caracterizan porque su degradación se produce durante un proceso de compostaje. Para que un plástico se considere compostable debe degradarse por procesos biológicos en un medio estandarizado a una velocidad consistente con otros materiales compostables y bajo condiciones específicas (e.g. temperatura, humedad). Al final del proceso no deben quedar

residuos visibles del material ni deben producirse sustancias tóxicas, dando como resultado dióxido de carbono, agua, minerales y materia orgánica estabilizada (compost) (International Standards Organization, 2016). Los plásticos compostables son siempre biodegradables, pero un plástico biodegradable no siempre es compostable.

1.3. Clasificación de los plásticos por contenido de material bio-basado y biodegradabilidad

El potencial de los bioplásticos para producir materiales sostenibles y reducir la dependencia de los combustibles fósiles han permitido su introducción en la industria del plástico que actualmente busca un cambio de modelo de producción hacia una economía circular (Calleja, 2019).

Con la inclusión de los bioplásticos, la familia de los termoplásticos puede dividirse en cuatro grupos como se presenta en la Figura I-2, en los que se toma en cuenta el contenido de materiales bio-basados y su biodegradabilidad.



Modificado de (European Bioplastics, 2016)

Figura I-2. Clasificación de los termoplásticos de acuerdo con el contenido de material bio-basado y biodegradabilidad.

- Grupo I: *Plásticos de origen fósil y no biodegradables*: En este grupo se encuentran los plásticos convencionales o plásticos sintéticos, que se obtienen por síntesis en la industria petroquímica. Ejemplos de estos plásticos son el PE, PP, PVC, PET (European Bioplastics, 2016).
- Grupo II: *Plásticos bio-basados y no biodegradables*: En este grupo se encuentran plásticos que tienen las mismas propiedades y características que los plásticos convencionales o sintéticos pero que se sintetizan a partir de recursos renovables, por lo que su huella de carbono es menor. En este grupo se pueden encontrar biopolietileno (bio-PE), bio-polipropileno (bio-PP), bio-poliamida (bio-PA), biopolietileno tereftalato (bio-PET) (European Bioplastics, 2016).
- Grupo III: *Plásticos de origen fósil y biodegradables*: Este grupo de plásticos se fabrica mediante procesos petroquímicos, pero pueden ser biodegradados, por lo que entran en el grupo de los bioplásticos. Es un grupo pequeño de plásticos que generalmente se usa en mezclas con almidón u otros bioplásticos para mejorar sus propiedades mecánicas o su biodegradación. En este grupo se encuentran poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) y la poli (ϵ -caprolactona) (PCL) (European Bioplastics, 2016).
- Grupo IV: *Plásticos bio-basados y biodegradables*: Es un grupo relativamente nuevo de plásticos cuyo origen son fuentes renovables y que además son biodegradables, generalmente se usan para productos con una vida útil corta. En este grupo se hallan los polisacáridos, como mezclas de almidón, el almidón termoplástico (TPS), las proteínas como la queratina y poliésteres como el poli (ácido láctico) (PLA), la familia de poli (hidroxi alcanosatos) (PHAs) (European Bioplastics, 2016).

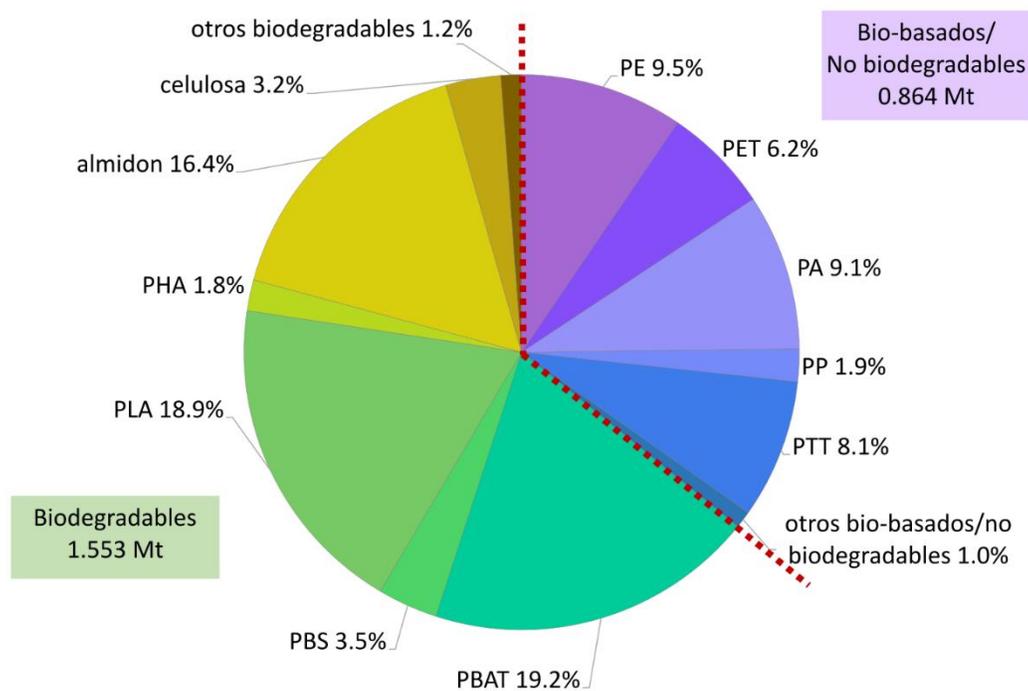
De acuerdo con esta clasificación los bioplásticos están formados por tres grandes grupos de polímeros: los que son de bio-basados y biodegradables, los que son solo bio-basados y los que son solo biodegradables (di Bartolo et al., 2021).

1.3.1. Datos de producción de los bioplásticos

De acuerdo con European Bioplastics en cooperación con el nova-Institute, la producción de los bioplásticos en el mundo para el 2021 fue de 2,42 Mt, que equivale a menos del 1 % de la producción total de plásticos (367 Mt), y se estima que para el 2026 la

producción de bioplásticos alcanzará los 7,9 Mt, alcanzado el 2 % del total de la producción mundial por primera vez (European Bioplastics, 2021b). Asia se posicionó como el mayor productor de bioplásticos con un 49,9 %, Europa produjo casi un cuarto de la producción global de bioplásticos con 24,1 %, América del Norte produjo un 16,5 % y América del Sur un 9,1 %, mientras que Oceanía produjo tan solo un 0,4 % del total de bioplásticos del mundo (European Bioplastics, 2021a).

Los plásticos biodegradables fueron los bioplásticos con mayor producción en 2021, con un 64,2 % (1,553 Mt) del total, y dentro de estos los que mayor producción presentaron fueron el poli (butien adipato-co-tereftalato) (PBAT) con 19,2 %, el poli (ácido láctico) (PLA) con 18,9 %, y las mezclas de almidón con 16,4 %. Por otro lado, la producción de plásticos bio-basados que no son biodegradables fue de 35,8 % (0,864 Mt), en este grupo los que tuvieron un mayor nivel de producción fueron el bio-polietileno (bio-PE) con 9,5 %, bio-poliamida (bio-PA) con 9,1 % y el bio-politrimetilen tereftalato (bio-PTT) con 8,1 %. La producción mundial de bioplásticos se presenta en la Figura I-3.



Modificado de (European Bioplastics, 2021b)

Figura I-3. Producción mundial de bioplásticos para el 2021.

Se prevé que para 2026 la producción de plásticos biodegradables alcanzará los 5,3 Mt con una producción mayoritaria de PBAT, mientras que se estima que la producción de plásticos bio-basados no biodegradables llegará a los 2,3 Mt, con una producción mayoritaria de bio-PA (European Bioplastics, 2021a, 2021b).

En cuanto al mercado de aplicación European Bioplastics /nova-Institute indican que en 2021 los empaques rígidos y flexibles fueron la aplicación mayoritaria de los bioplásticos con una participación del 48 % del total del mercado. Se utilizó un 11 % en bienes de consumo, 10 % en fibras para tejidos y no tejidos, 8 % en productos de agricultura, 5 % en el sector automotriz, 4% en recubrimientos y barnices, 3 % en el sector de la construcción, 3 % en componentes eléctricos y electrónicos y 8 % en otras aplicaciones (European Bioplastics, 2021b).

1.3.2. Plásticos biodegradables en la actualidad

Actualmente existen diferentes empresas que fabrican bioplásticos a nivel comercial, por ejemplo: BASF (Alemania), Corbion N.V. (Países Bajos), NatureWorks LLC (Estados Unidos), CJ CheilJedang (Korea), Novamont (Italia) y Tianjin Guoyun (China), por lo que la investigación sobre estos materiales avanza en forma exponencial para desarrollar nuevos productos y optimizar los ya existentes (di Bartolo et al., 2021).

El volumen de producción de bioplásticos todavía es muy pequeño para predecir el efecto que tendrían estos materiales en la economía y en el medio ambiente si se alcanza una producción a gran escala. Sin embargo, se considera que de manera general la inserción de bioplásticos en el sistema productivo permitirá aliviar la dependencia económica en los combustibles fósiles, que son recursos limitados. Mientras que los plásticos biodegradables, en específico, ayudarían a mitigar el impacto ambiental de los plásticos que no pueden ser reciclados o cuyo consumo no se puede controlar de manera efectiva (di Bartolo et al., 2021). Por ejemplo, las películas agrícolas al final de su vida útil están contaminadas con tierra y materia orgánica, por lo que su reciclaje es inviable, de manera que el uso de sustitutos biodegradables representa una alternativa atractiva, que además evita que residuos de fragmentos plásticos queden en el suelo sin descomponerse (Pellis et al., 2021).

En el grupo de los polímeros sintéticos, los poliésteres son un grupo interesante en el desarrollo de materiales biodegradables, en este grupo se encuentran: los poliésteres alifáticos como la poli (ϵ -caprolactona) (PCL) son fácilmente biodegradables gracias a sus enlaces éster que los hacen sensibles a la hidrólisis, pero tienen bajas propiedades mecánicas; los poliésteres aromáticos, como el poli (etilen tereftalato) (PET), que tienen buenas propiedades mecánicas, pero no son biodegradables; y los poliésteres alifáticos aromáticos como el poli (butilen adipato-cotereftalato) (PBAT) que tienen buenas propiedades mecánicas y además son biodegradables (Jian et al., 2020)

1.3.2.1. Poli (ϵ -caprolactona) (PCL)

Dentro de los poliésteres alifáticos se encuentra la PCL, que es un polímero lineal biodegradable con alta tolerancia a líquidos y a disolventes que poseen una buena procesabilidad (Reshmy et al., 2021). Tiene una temperatura de transición vítrea $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de fusión de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Mclauchlin & Thomas, 2012), por lo que presenta buenas propiedades elásticas, y se usa para elaborar películas, fibras, productos modelados por inyección, productos moldeados por impresión 3D y micropartículas (M. Singh et al., 2020). La PCL se produce por polimerización por apertura de anillo de la ϵ -caprolactona (L. W. McKeen, 2012). Este polímero se biodegrada por actividad enzimática (Tokiwa & Suzuki, 1977) o por hidrólisis de los enlaces éster, que puede llevarse a cabo en condiciones fisiológicas, por lo que la PCL se usa como biomaterial implantable o para la encapsulación de fármacos (L. W. McKeen, 2012; M. Singh et al., 2020). Sin embargo, la baja temperatura de fusión el elevado costo de la PCL hace que generalmente se use en mezclas para formular compuestos más rentables y con mejores propiedades (Reshmy et al., 2021). La PCL se mezcla con polímeros sintéticos como polipropileno (PP) (Arcana et al., 2007), o policarbonato (PC) (Shuster et al., 1994), óxido de polietileno (PEO) (Kim et al., 2010) para producir compuestos con propiedades deseadas (Jiang & Zhang, 2013); o con polímeros biodegradables como el poli (hidroxibutirato) (PHB) (Lovera et al., 2007), el almidón termoplástico (TPS) (Averous et al., 2000) y el poli (ácido láctico) (PLA) (L. Liu et al., 2000) para mejorar su biodegradabilidad y/o su flexibilidad (Mclauchlin & Thomas, 2012). Para mejorar su rentabilidad y sus propiedades mecánicas se han usado varias fibras o aditivos naturales que actúan como refuerzos (Reshmy et al., 2021). Por ejemplo, Sarasini et al. (2017) usaron fibras de ramio y borassus y se incrementó la resistencia a la

tracción de la PCL y su módulo elástico (Sarasini et al., 2017). De Oliviera Aguiar et al. (2016) emplearon fibras de curauá y yute y determinaron que estas fibras actúan como agentes nucleantes en la matriz de PCL aumentando su cristalinidad (de Oliveira Aguiar & de Fatima Vieira Marques, 2016).

1.3.2.2. Poli (butilen adipato-cotrefalato) (PBAT)

En los poliésteres alifáticos aromáticos se tiene El PBAT, que ha surgido como una alternativa biodegradable al polietileno de baja densidad (LDPE) (Wei et al., 2021). El PBAT es un copolímero sintético y biodegradable que presenta una alta elongación a la rotura, es muy flexible y con propiedades similares al LDPE, y se usa en el sector de embalaje y en productos desechables (Jian et al., 2020). El PBAT se obtiene a partir de una reacción de policondensación entre el butanodiol, el ácido adípico y el ácido tereftálico, bajo condiciones controladas, por lo que sus propiedades son fácilmente reproducibles y pueden ser adaptadas a las necesidades variando las condiciones de la reacción o el contenido de los monómeros (Jian et al., 2020). El PBAT se puede biodegradar tanto por medios enzimáticos (Kleeberg et al., 1998) como no enzimáticos (R. J. Müller et al., 2001), no obstante, a pesar de sus ventajas, las aplicaciones del PBAT son limitadas debido a la baja resistencia termofísica y mecánica y a su alto costo en comparación con las poliolefinas (Ferreira et al., 2019). Por lo que una parte importante de la investigación en el PBAT se basa en el uso de materiales de bajo costo provenientes de fuentes renovables como aditivos para mejorar sus propiedades sin afectar a su biodegradabilidad. Por ejemplo, Moustafa et. al (2016) utilizaron café molido torrefactado como agente de refuerzo del PBAT biodegradable y lograron aumentar sus propiedades de tracción y su hidrofobicidad con un 10% del contenido en peso, lo que los hace útil para aplicaciones de empaque y embalaje de alimentos (Moustafa, Guizani, et al., 2017). Pereira da Silva et al. (2017) emplearon la fibra de palmera de durazno como un agente de refuerzo del PBAT y lograron aumentar sus propiedades mecánicas y termomecánicas con un contenido de 30 % en peso (Pereira da Silva et al., 2017). Botta et. al (2021) usaron celulosa microcristalina obtenida de cáscaras de almendra como un agente de refuerzo del PBAT de manera exitosa (Botta et al., 2021).

1.3.2.3. Almidón termoplástico (TPS)

Otro grupo de interés para el desarrollo de plásticos biodegradables son los polímeros de origen natural, siendo los más abundantes los polisacáridos (Rani & Sharma, 2021). Los polisacáridos son polímeros naturales que se encuentran en plantas, animales, microorganismos y algas y están constituidos por cadenas largas de moléculas de carbohidratos que se unen entre sí mediante enlaces glicosídicos (Dilshad et al., 2021). Dentro de los polisacáridos, el almidón es uno de los materiales más prometedores para la elaboración de bioplásticos, gracias a su biodegradabilidad, bajo costo y a su capacidad de renovación (Wilhelm et al., 2003).

El almidón tiene una estructura semicristalina, y está compuesto por dos polisacáridos: amilosa y amilopectina; sin embargo, en su estado nativo el almidón no tiene propiedades termoplásticas. Para usarlo en la industria del plástico el almidón se mezcla con plastificantes y se procesa a altas temperaturas y con esfuerzo cortante, que hacen que la estructura del almidón se gelatinice y se plastifique para convertirse en almidón termoplástico (TPS) (Díaz-Galindo et al., 2020). El TPS es un plástico bio-basado y biodegradable que ha ganado atención en el desarrollo de materiales de envasado de alimentos, recubrimientos comestibles, bolsas compostables, macetas, cubiertos y encapsulación de fármacos (Leon-Bejarano et al., 2020; Y. Zhang et al., 2013). Sin embargo, la aplicación del TPS está limitada por sus bajas propiedades mecánicas, baja resistencia al agua, y a los cambios en las características termomecánicas que sufre el TPS debido a la recristalización y retrogradación de su estructura (Angellier et al., 2006). De modo que es necesario realizar mejoras en las propiedades termomecánicas del TPS para mejorar su rendimiento y ampliar sus aplicaciones, con este fin el TPS se mezcla con otros polímeros, fibras o aditivos (Y. Zhang et al., 2013). Chang et al. (2022) prepararon compuestos de TPS con fibras de sisal y las compatibilizaron con glutaraldehído, y obtuvieron un material con buena estabilidad térmica, altas propiedades mecánicas y de barrera (Y. Chang et al., 2022). Paiva et al. (2018) usaron micropartículas de quitosano para reforzar el TPS reticulado y se observó un aumento en su dureza, su resistencia a tracción y su elasticidad (Paiva et al., 2018). Campos -Requena et al. (2017) prepararon materiales compuestos de TPS, arcilla con aceites esenciales para el empaque de fresas, y lograron una mejora en las propiedades morfológicas, de resistencia térmica y mecánicas en los compuestos con relación a los TPS puros (Campos-Requena et al., 2017).

Los polímeros biodegradables son materiales muy prometedores, sin embargo, todavía es necesario mejorar sus propiedades y su rendimiento para que puedan satisfacer las necesidades de la industria (Y. Zhang et al., 2013). En este sentido el estudio de la incorporación de aditivos en matrices poliméricas para mejorar el desempeño tanto de los polímeros biodegradables como de los polímeros sintéticos es una alternativa bastante estudiada (Meneses et al., 2007).

1.4. Aditivos en polímeros termoplásticos

Los polímeros que se usan para fabricar productos comerciales generalmente se mezclan con compuestos químicos llamados aditivos. Los aditivos se combinan con los polímeros antes de su procesamiento, con el objetivo de mejorar su procesabilidad y/o aumentar su rendimiento durante la conformación del polímero o para modificar las propiedades y/o funcionalizar el producto plástico producido (Al-Malaika et al., 2017; Andrady et al., 2016; Hahladakis et al., 2018).

Los aditivos que se usan más comúnmente en los termoplásticos son (Al-Malaika et al., 2017):

— Aditivos funcionales

- Plastificantes y suavizantes: Son materiales de bajo peso molecular, generalmente líquidos, cuya función es aumentar la movilidad de las cadenas del polímero o suavizar las cadenas del polímero haciéndolo más flexible y extensible, generalmente se añaden en 10 a 70 % en peso (Andrady et al., 2016; Hahladakis et al., 2018). e.g. parafinas cloradas de cadena corta, media y larga, ftalatos, fosfatos, ésteres epoxidados, ésteres alifáticos de cadena corta (Al-Malaika et al., 2017; Hahladakis et al., 2018).
- Lubricantes y promotores de fluidez: Son materiales de bajo peso molecular cuya función es aumentar la fluidez de la masa fundida durante el procesamiento del polímero pero que no tienen ningún efecto en el producto sólido final. Los lubricantes se usan en contenidos de 0,1 a 3 % en peso (Al-Malaika et al., 2017). e.g. fenotetrametilbutilo, estearatos de calcio, zinc y plomo, ceras de petróleo y polietileno, amidas y ésteres grasos (Deanin, 1975).

- Estabilizadores, antioxidantes y estabilizadores UV: Son compuestos que se usan para evitar la degradación del polímero durante el procesamiento en caliente, o para controlar la degradación del plástico durante la exposición rutinaria a la radiación solar. Se usan en un contenido del 0,1 a 2 % en peso (Andrady et al., 2016; Deanin, 1975). e.g. bisfenol A (BPA); compuestos de cadmio y plomo; compuestos de nonilfenol; octilfenol; 1, Butilhidroxitolueno (BHT), 2- y 3-t-butil-4hidroxianisol (BHA)
 - Retardantes de llama: son compuestos que se añaden para evitar la ignición y/o la propagación de llamas en los productos plásticos. Se añaden en concentraciones de 10 a 25 % en peso (Andrady et al., 2016; Hahladakis et al., 2018). e.g. poli (éteres de bromodifenilo), agentes inorgánicos como la alúmina y los fosfitos (Andrady et al., 2016).
 - Modificadores de impacto: son compuestos que inducen mecanismos de deformación que absorben la energía del impacto para evitar fallas (Al-Malaika et al., 2017). e.g. polisiloxanos, poliacrilatos, poliuretanos termoplásticos, copolímeros de injerto a base de butadieno, copolímeros en bloque en base de butadieno, copolímeros aleatorios de etileno-propileno (Al-Malaika et al., 2017).
 - Compatibilizantes: son aditivos que se usan para mejorar la adhesión interfacial entre dos o más matrices poliméricas que son incompatibles entre sí (Hahladakis et al., 2018).
- Colorantes: son aditivos que se usan para impartir un color al producto plástico. Dependiendo del tipo de colorantes se usan en concentraciones desde el 0.001 al 10 % en peso (Andrady et al., 2016; Hahladakis et al., 2018). e.g. colorantes orgánicos, azocolorantes y colorantes orgánicos como compuestos de cadmio, cromo, plomo y cobalto (Hahladakis et al., 2018).
- Rellenos: son aditivos que se usan con el objetivo de mejorar el procesamiento, la rigidez del producto, la estabilidad dimensional o para reducir costos. Se usan en contenidos de hasta un 50 % en peso (Andrady et al., 2016; Deanin, 1975). e.g. carbonato de calcio, talco, arcilla, óxido de zinc, brillo, polvo de metal, polvo de madera, amianto, sulfato de bario, microesferas de vidrio, tierra sílice (Hahladakis et al., 2018).

- Refuerzos: Se usan para reforzar la matriz polimérica y mejorar la rigidez y la resistencia. Se añaden en contenidos del 15 al 30 % en peso (Al-Malaika et al., 2017; Hahladakis et al., 2018). e.g. fibra de vidrio, fibra de carbono, fibra de aramida (Hahladakis et al., 2018).

En algunos casos, un aditivo puede cumplir una amplia gama de usos finales, por ejemplo, Agüero et al. (2020) usaron aceite de linaza maleinizado (MLO) como aditivo en una matriz de PLA y determinaron que este compuesto mejora las propiedades mecánicas y térmicas, y, además, proporciona plasticidad al producto final (Agüero et al., 2020). También se pueden usar combinación de aditivos en caso de que requieran diferentes propiedades, por ejemplo, Arrieta et al. (2017), usaron una mezcla de aceite de linaza epoxidado (ELO) y éster de resina de pino (TEGR) en la fabricación de plastisoles de PVC, y determinaron el ELO proporcionaba un efecto plastificante mientras que el TEGR amentaba la estabilidad térmica del material, y que la combinación de los dos aditivos producía un efecto bloqueante a la radiación ultravioleta (UV) y una estabilización del plastisol, evitando la formación de compuestos aromáticos durante la degradación del PVC (Arrieta et al., 2017).

En teoría, los polímeros en su forma pura no se pueden digerir o absorber por los humanos, sin embargo, los dímeros, trímeros u oligómeros residuales que quedan atrapados en la matriz polimérica, así como los aditivos que migran de la matriz polimérica durante su uso, los subproductos del proceso de degradación de estos, su persistencia en diversos entornos y su potencial de bioacumulación afectarán a los seres humanos y al medio ambiente a corto y largo plazo (Deanin, 1975).

En este sentido el interés en el desarrollo de aditivos bio-basados para el procesamiento de plásticos está aumentando, no solo para garantizar la naturaleza sostenible del producto final, sino que para reducir potenciales peligros en los seres humanos y en el medio ambiente. Por ejemplo, Arrieta et al (2014) usaron limoneno para producir compuestos ternarios de PLA y PHB y usarlos en el desarrollo de empaques biodegradables de alimentos (Arrieta, López, Hernández, et al., 2014). Arrieta et al. (2018) utilizaron yerba mate para fabricar películas de nanocompuestos en base de PLA (Arrieta, Peponi, et al., 2018). Carbonell et al. (2018) usaron aceite de semilla de algodón epoxidado como un aditivo para compatibilizar mezclas de PBAT con PLA (Carbonell-Verdu et al., 2018). Rojas-Lema et al. (2020) usaron los compuestos fenólicos presentes en frutos

cítricos y en uva como antioxidantes naturales para películas de polietileno (Rojas-Lema et al., 2021).

El estudio de esta tesis doctoral se centrará en la colofonia y sus derivados, que son alternativas renovables atractivas y de bajo costo que tienen un gran potencial en el desarrollo de mezclas con biopolímeros (Aldas, Rayón, et al., 2020; Gutierrez et al., 2014; Yadav et al., 2016).

2. Resina de pino y colofonia

2.1. Resinas

La palabra “resina” es el nombre con el que se designa a las secreciones de hidrocarburos amorfos de las plantas que se endurecen cuando están en contacto con el aire convirtiéndose en un sólido amorfo. Las resinas presentan variabilidad en sus propiedades físicas de manera que pueden ser de suaves a frágiles, de translúcidas a opacas, y de coloración amarillenta a negra (Ciesla, 2009; G. Collin, 2014; J. Langenheim, 1990; Termentzi et al., 2011). En cuanto a sus características químicas, las resinas son insolubles en agua y solubles en alcohol, éter, bisulfuro de carbono y otros solventes orgánicos; se suavizan con el calor y se funden formando un líquido más claro y pegajoso; son inflamables, y resistentes al deterioro (Barry et al., 1927).

El término resina también se usa para nombrar a los polímeros y a la gama de productos sintéticos que se usan en la industria polimérica. Esta denominación surgió antes de la comprensión química de los polímeros, e inicialmente se refería a la similitud en comportamiento y apariencia de las primeras resinas sintéticas con las secreciones de las plantas. Con el tiempo y el surgimiento de la industria química moderna se desarrollaron más polímeros sintéticos, con gran variedad de propiedades y aplicaciones, y que tienen poca o ninguna semejanza con las secreciones de las plantas, sin embargo, el término resina pasó a englobar todo este conjunto de materiales sintéticos (Forest Products Laboratory, 1964).

Es así como, en la actualidad el término resina engloba tanto a sustancias naturales como sintéticas, con una gran variedad de propiedades y diferentes estructuras químicas, por lo que no se tiene una definición que pueda generalizar la función o estructura de estos materiales. Una definición técnica y bastante amplia, que abarca tanto a las resinas naturales como a las sintéticas, está dada por la norma internacional ISO 472 (Plastics-Vocabulary), que define a una resina como un material orgánico en estado sólido, semisólido o pseudosólido con una masa molecular indefinida y usualmente alta, que tiene un rango de temperaturas de ablandamiento o fusión, y que generalmente se fractura de forma concoide y que presenta tendencia a fluir cuando se somete a estrés (International Standards Organization, 2013c).

2.1.1. Resinas sintéticas

Las resinas sintéticas son polímeros sintetizados de forma artificial, corresponden a la materia prima con la que se fabrica un material plástico de alto peso molecular, ocupando de un 30 a un 60 % de su composición (R. Collin et al., 2007; LoPiccolo, 2011). La función de las resinas sintéticas es la de aglutinar, y mantener unida a la resina y a otros materiales dentro de la estructura del material plástico. En consecuencia, las propiedades físicas y mecánicas del material plástico dependerán de la resina sintética utilizada (LoPiccolo, 2011). Las resinas sintéticas son materiales plásticos, es decir que tienen la capacidad de deformarse bajo presión, al menos en alguna etapa de su elaboración (Harvey A, 1942). Y por este motivo, actualmente se usa el término “plástico” para referirse a las resinas sintéticas

Las resinas sintéticas se forman por la combinación de átomos de carbono e hidrógeno, y cantidades menores de oxígeno, sulfuro, mediante un enlace químico determinado (LoPiccolo, 2011). Las resinas sintéticas se pueden clasificar por la forma en que se combinan los átomos de carbono en la estructura molecular como: lineales, ramificadas y reticuladas; por el método de síntesis como: resinas de poliadición y resinas de policondensación; y por los cambios que tiene la resina al ser calentada como: resinas termoplásticas y resinas termoestables (G. Collin, 2014; LoPiccolo, 2011).

2.1.2. Resinas naturales

Las resinas naturales son líquidos viscosos que se endurecen y se tornan sólidos por la evaporación de compuestos volátiles, o por la polimerización parcial oxidativa de precursores insaturados (Chiavari et al., 2002; Mills & White, 1977). Las resinas naturales son exudadas por árboles o plantas, excepto la laca que es secretada por un insecto (*Laccifer lacca*) (Chiavari et al., 2002; Ciesla, 2009; Mills & White, 1977). Las características principales de las resinas naturales son:

- Son insolubles en agua, pero solubles en solventes orgánicos como por ejemplo alcohol, éter y trementina.
- Son frágiles, amorfas y transparentes o semitransparentes.
- Tienen un brillo característico, normalmente son fusibles y cuando se encienden, arden con una llama humeante (Giri et al., 2008).

En las plantas, la resina cumple una función biológica de defensa contra el ataque de plagas (da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013; Franceschi et al., 2005; J. Langenheim, 1990). Cuando la corteza de las plantas presenta algún daño por heridas o por el ataque de un organismo invasor, la resina es expulsada a la superficie donde puede repeler el organismo, atraparlo o matarlo (Ciesla, 2009; Franceschi et al., 2005); además, una vez que los componentes volátiles de la resina se evaporan, los componentes no volátiles crean una capa protectora que sella la herida y evita la entrada de hongos y otros microorganismos patógenos (Ciesla, 2009; da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013).

Las resinas naturales tienen propiedades amorfas y resinosas, pero no necesariamente tienen naturaleza polimérica. Sus características amorfas están dadas por la inhibición de la cristalización que produce la compleja mezcla de compuestos que la componen juntos con la presencia de líquidos con alto punto de ebullición, y en algunos casos por la presencia de polímeros (Mills & White, 1977).

2.1.2.1. Composición de las resinas naturales

La composición de las resinas naturales es compleja y variada. En general, están formadas por mezclas de terpenos, ácidos carboxílicos, aceites esenciales, alcoholes,

aldehídos, ésteres, sustancias amorfas neutras y metabolitos secundarios (J. Langenheim, 1990; Termentzi et al., 2011). Su contenido y composición depende del origen de la resina y puede cambiar debido a procesos de oxidación o polimerización (Chiavari et al., 2002; Mills & White, 1977). Sin embargo, los mayoritarios en las resinas son los terpenos o terpenoides (Chiavari et al., 2002).

2.1.2.2. Terpenoides

El término terpeno proviene del alemán "terpene" y fue usado por primera vez en 1866 por Friedrich August Kekule para describir a los compuestos $C_{10}H_{28}$ presentes en el aceite de trementina ("Terpentin" en alemán) (Dev, 1989). En 1955 el término terpenoide se empezó a utilizar como sinónimos del término terpeno, y en la actualidad es el nombre genérico preferido para designar a los hidrocarburos de origen biosintético (metabolitos secundarios) que están basados en la molécula de isopreno o metil-1,3-butadieno ($CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2$), un compuesto orgánico formado por cinco carbonos (C5) (Dev, 1989; Harborne, 1973). Las estructuras de los terpenos se forman por la conjunción de dos o más moléculas de isopreno y se clasifican en términos de unidades C_{10} como se indica en la Tabla I-1 (Bohlmann & Keeling, 2008; Chiavari et al., 2002; Dev, 1989; Harborne, 1973).

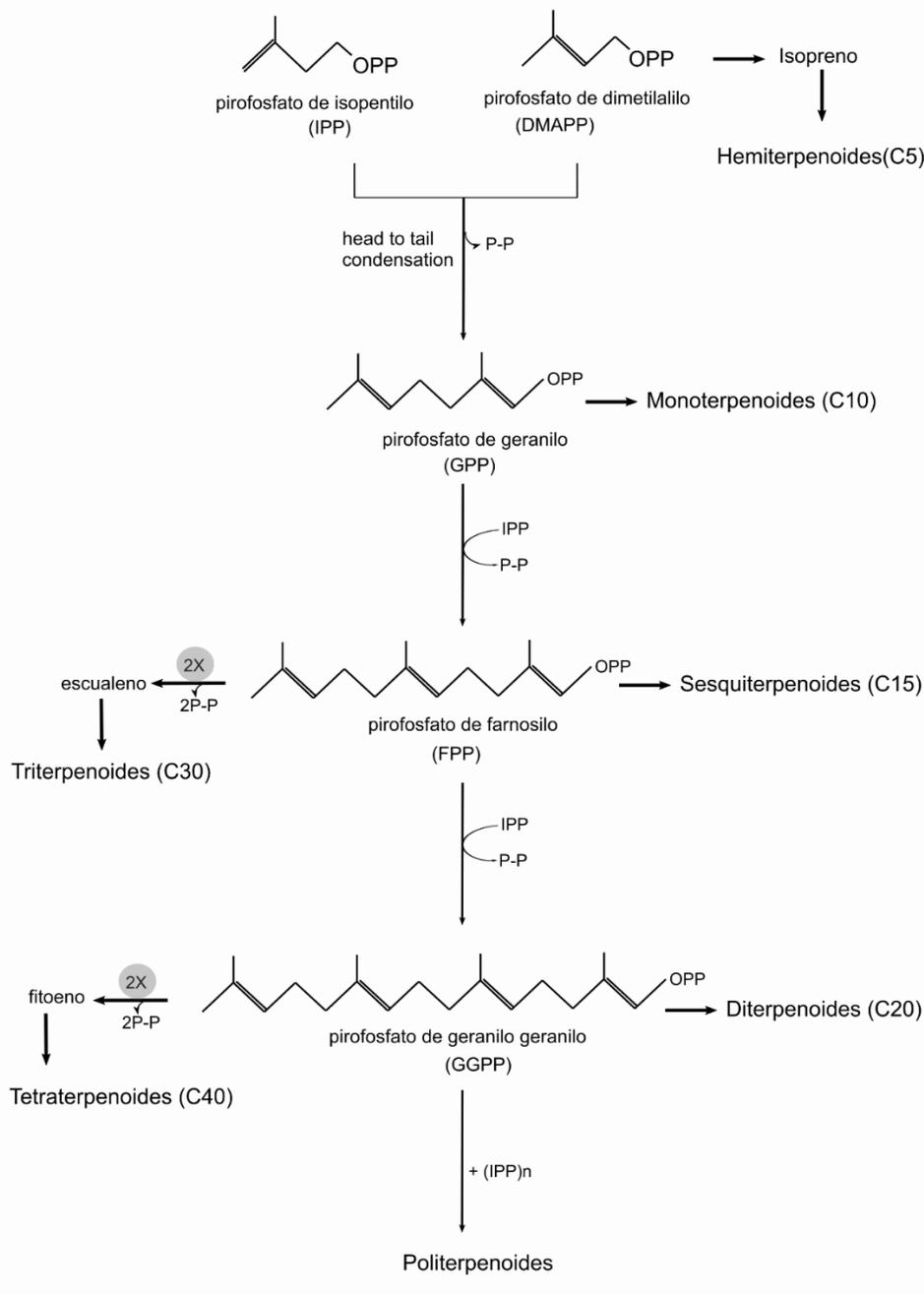
Tabla I-1. Clasificación de los terpenoides.

Grupo	Número de carbonos	Número de unidades de isopreno	Ejemplo
Hemiterpenoides	5	1	isopreno y metilbutenol
Monoterpenoides	10	2	mircenol, limoneno, α -pineno, β -pineno y mentol
Sesquiterpenoides	15	3	artemisina
Diterpenoides	20	4	ácido abiético, ácido dehidroabiético, ácido isopimárico
Triterpenoides	30	6	Colesterol
Tetraterpenoides	40	8	Carotenoides
Politerpenoides	> 40	> 8	Palstoquinona

(Chiavari et al., 2002; Harborne, 1973; Keeling & Bohlmann, 2006)

Los terpenoides se biosintetizan por diversas vías metabólicas, en las plantas los terpenoides se biosintetizan a través de la vía del ácido mevalónico, que se esquematiza en la Figura I-4. La biosíntesis de terpenos en las plantas utiliza dos componentes básicos

de unidades de C5 activadas, pirofosfato de dimetilalilo (DMAPP) y pirofosfato de isopentenilo (IPP). Los hemiterpenoides (C5) se forman directamente de DMAPP (Bohlmann & Keeling, 2008).



(Cho et al., 2017; Mills & White, 1977)

Figura I-4. Biosíntesis de los terpenos.

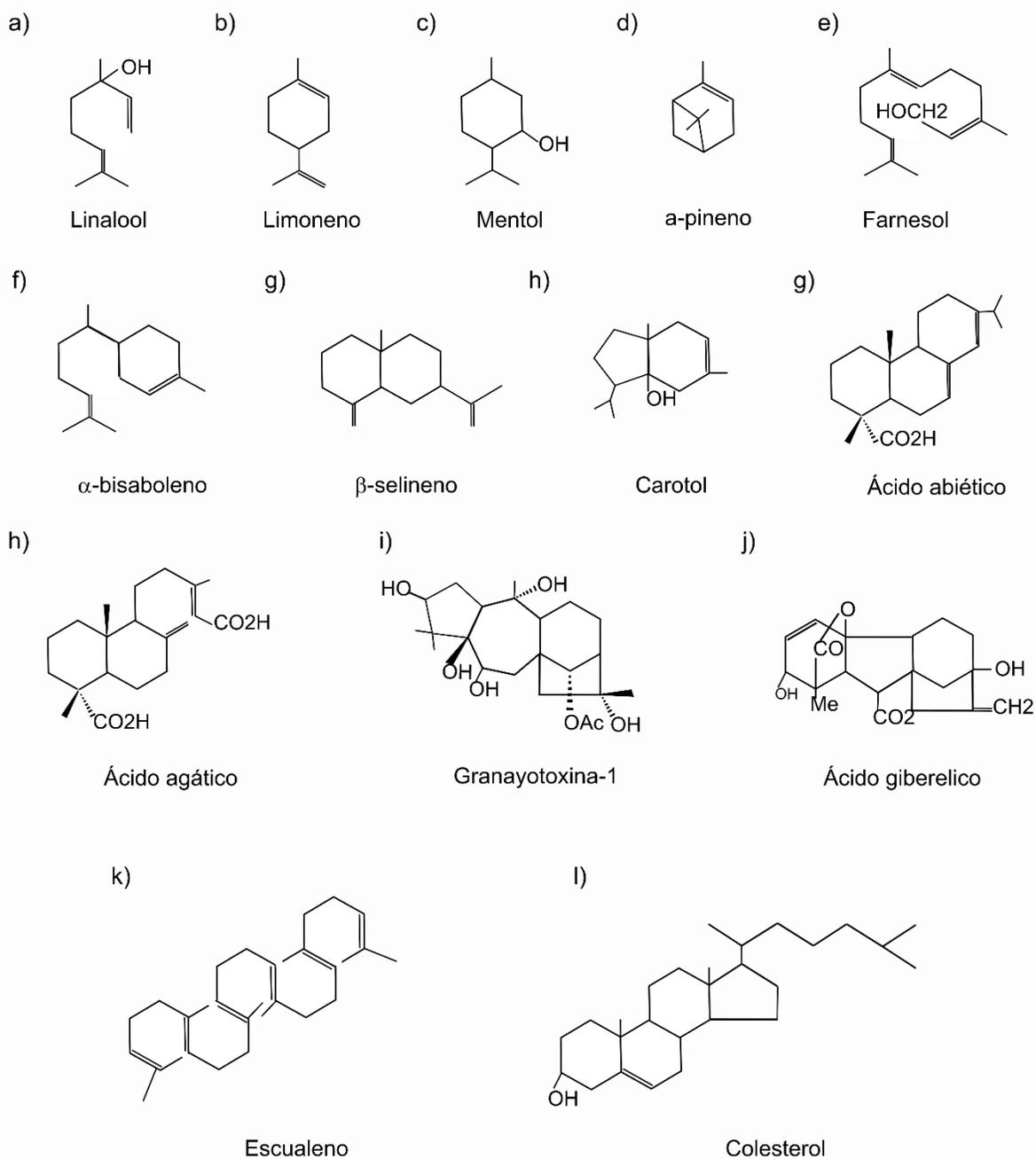
La condensación cabeza-cola de DMAPP y IPP genera el precursor de los monoterpenos (C10) llamado pirofosfato de geranilo (GPP). La condensación entre GPP y otra molécula de IPP produce pirofosfato de farnosilo (FPP), la molécula precursora de los sesquiterpenos (C15). La molécula de FPP con una molécula de IPP forman la molécula de pirofosfato de geranilgeranilo (GGPP), que es la precursora de los diterpenoides (C20). La dimerización de FPP y la eliminación de dos grupos de pirofosfato forman la molécula de escualeno, el precursor de los triterpenoides (C30) y de los esteroides. Los politerpenoides se producen por condensación de unidades adicionales de IPP con GGPP. El final del proceso de síntesis de los terpenos generalmente involucra una ciclación y reacciones de modificación de la estructura como la oxidación, por este motivo los terpenos en su estado natural generalmente se encuentran como estructuras cíclicas con grupos funcionales carbonilo, hidroxilo, aldehído, entre otros (Cho et al., 2017).

Los terpenoides son solubles en lípidos y se encuentran en los diferentes tejidos de las plantas, de donde se extraen con solventes orgánicos como petróleo ligero, cloroformo o éter. Existe una gran diversidad de terpenos de las plantas, se estima que alcanzan los 40000 (Harborne, 1973). Los terpenos se usan en una gran variedad de aplicaciones, por ejemplo, en la industria farmacéutica, como saborizantes, fragancias, suplementos aditivos, vitaminas o pesticidas, entre otros (Bohlmann & Keeling, 2008). Ejemplos de los diferentes terpenos se presentan en Figura I-5.

Los monoterpenoides y sesquiterpenoides (C10 y C15) se encuentran en los aceites esenciales, se diferencian en su punto de ebullición, monoterpenoides entre 140-180 °C y sesquiterpenoides > 200 °C. Son los responsables de la esencia, olor y sabor en las plantas, por lo que son importantes como perfumes, como especias o como saborizantes. Los monoterpenoides (C10) pueden ser acíclicos (Figura I-5 a), monocíclicos (Figura I-5 b) o bicíclicos (Figura I-5 d), y pueden ser saturados como el limoneno o tener grupos funcionales como el mentol (Figura I-5 c) (Bohlmann & Keeling, 2008; Harborne, 1973). De igual forma, los sesquiterpenoides (C15) pueden ser acíclicos (Figura I-5 e), monociclos (Figura I-5 f) o biciclos (Figura I-5 g y Figura I-5 h). Dentro de cada grupo existen múltiples estructuras y variaciones, se estiman que existen unos 1000 sesquiterpenoides con 100 estructuras base diferentes (Bohlmann & Keeling, 2008).

Los diterpenoides (C20) son un grupo heterogéneo y se distribuyen en tres clases, los diterpenoides de resinas (Figura I-5 g y Figura I-5 h), los diterpenoides tóxicos (Figura I-5 i), y las giberelinas (Figura I-5 j). Los diterpenoides de resinas cumplen una función de

protección en las plantas. Los diterpenoides tóxicos se conocen como las grayanotoxinas, y se encuentran en las hojas de muchas especies de *Rhododendron* y *Kalmia*. Mientras que las giberelinas, son un tipo de hormonas que estimulan el crecimiento en las plantas (Bohlmann & Keeling, 2008).



Modificado de (Bohlmann & Keeling, 2008)

Figura I-5. Ejemplos de terpenoides.

Por su parte, los triterpenoides tienen estructuras cíclicas complejas, la mayoría son alcoholes, ácidos carboxílicos o aldehídos, que se derivan de la estructura acíclica de escualeno (Figura I-5 k). Un ejemplo de triterpenoide es el colesterol (Figura I-5 l) que se encuentra en plantas superiores como el dátil, pero también se encuentra en algunas algas rojas. Los triterpenoides se pueden dividir en cuatro grupos de compuestos: triterpenoides verdaderos, esteroides, saponinas y glucósidos cardíacos (Bohlmann & Keeling, 2008).

En las plantas los terpenoides se pueden encontrar en diferentes partes, y cada parte puede tener diferentes tipos de terpenoides (Dev, 1989). Cada clase de terpenoide es importante en las plantas, ya sea para su fisiología, crecimiento, estructura, metabolismo o su ecología (Harborne, 1973). Los terpenoides se obtienen como componentes mayoritarios en extractos de diferentes partes de las plantas obtenidos con solvente no polar, por ejemplo, en aceites esenciales, látex, y extractos resinosos. En un extracto resinoso los terpenoides se encuentran como mezclas en la que la fracción volátil, líquida a temperatura ambiente, actúa como solvente de la fracción no volátil, sólida a temperatura ambiente (J. Langenheim, 1990). En la fracción volátil (aceite) se encuentran los monoterpenoides y sesquiterpenoides, y en la fracción no volátil (resina) se pueden hallar diterpenoides, triterpenoides o tetraterpenoides (Mills & White, 1977). En los extractos es común la co-ocurrencia de diterpenoides o triterpenoides con terpenoides volátiles, pero no la ocurrencia de diterpenoides y triterpenoides al mismo tiempo (Dev, 1989; Mills & White, 1977).

Los monoterpenoides y sesquiterpenoides se encuentran usualmente como componentes de aceites esenciales. Los monoterpenos se pueden encontrar tanto en plantas como en animales. Los sesquiterpenoides se encuentran en plantas superiores y son la clase terpenoides más abundantes en la naturaleza, que abarcan unas 120 estructuras base distintas, desde acíclicos hasta tetracíclicos, que presentan una gran variedad de sistemas de anillos carboxílicos (Dev, 1989). Las familias de plantas conocidas por elaborar monoterpenoides y sesquiterpenoides se muestran en la Tabla I-2.

La distribución de los diterpenoides en la naturaleza es bastante restringida, exceptuando las giberelinas que ocurren en todas las plantas verdes. Mientras que los triterpenoides son los terpenoides con mayor distribución en la naturaleza y son ubicuos en las dicotiledóneas. Los diterpenoides son la segunda clase más grande de terpenoides, con alrededor de 2200 compuestos procedentes de 130 estructuras base. Y los triterpenoides son la tercera clase de terpenoides más grande, con 1500 compuestos derivados de 40

estructuras base (Dev, 1989). Las familias de plantas conocidas por elaborar diterpenoides y triterpenoides se muestran en la Tabla I-2.

Tabla I-2. Familias de plantas productoras de monoterpenoides, sesquiterpenoides, diterpenoides y triterpenoides.

	Orden	Clase	Familia
Monoterpenoides	Gimnospermae		Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae, Taxodiaceae
	Angiospermae	Monocotyledoneae	Gramineae, Zingiberaceae
		Dicotyledoneae	Burseraceae, Compositae, Labiatae, Lauraceae, Myrtaceae, Pittosporaceae, Rutaceae, Umbelliferae, Valerianaceae
Sesquiterpenoides	Gimnospermae		Pinaceae, Taxodiaceae
	Angiospermae	Monocotyledoneae	Aracaceae, Cyperaceae, Zingiberaceae
		Dicotyledoneae	Betulaceae, Compositae, Coriariaceae, Dipterocarpaceae, Meliaceae, Myrtaceae, Piperaceae, Rutaceae, Santalaceae, Umbelliferae, Valerianaceae, Winteranaceae
Diterpenoides	Gimnospermae		Auriculariaceae, Cupressaceae, Pinaceae, Podocarpaceae, Taxodiaceae
	Angiospermae	Dicotyledoneae	Burseraceae, Cistaceae, Euphorbiaceae, Labiatae, Leguminosae, Ranunculaceae
Triterpenoides	Gimnospermae		Pinaceae
	Angiospermae	Monocotyledoneae	Gramineae
		Dicotyledoneae	Amarantaceae, Apocynaceae, Aquidoliaceae, Araliaceae, Betulaceae, Burseraceae, Cactaceae, Caryophyllaceae, Celastraceae, Cucurbitaceae, Dipterocarpaceae, Ericaceae, Euphorbiaceae, Lecythidaceae, Leguminosae, Meliaceae, Moraceae, Myrtaceae, Rutaceae, Simaroubaceae

Modificado de (Dev, 1989)

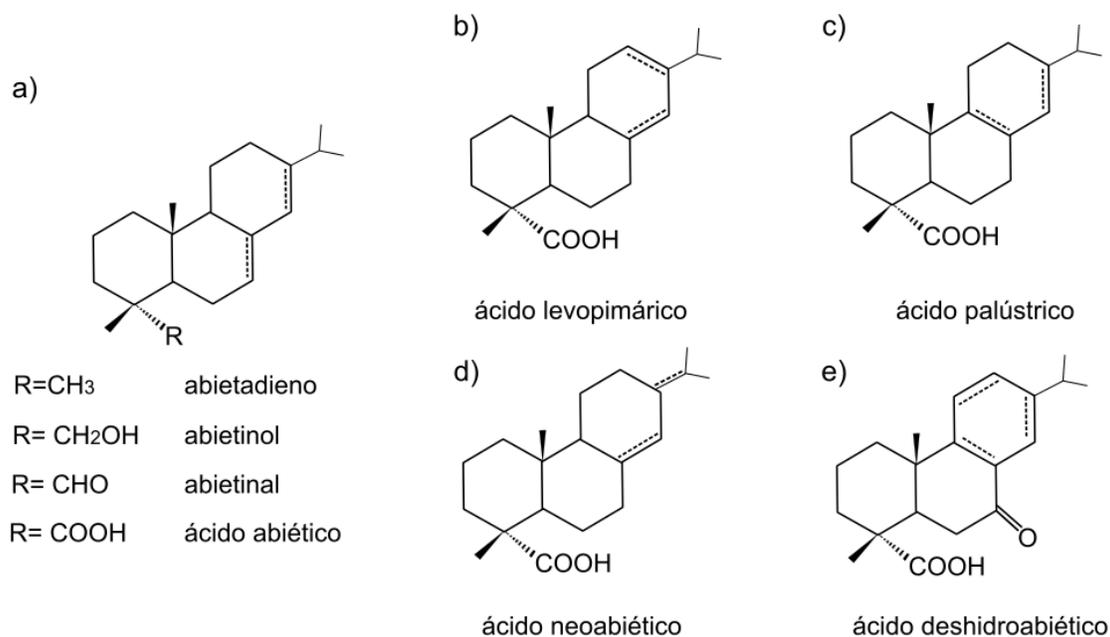
En el presente trabajo los terpenoides de interés son aquellos presentes en las resinas de las plantas, en especial los de las coníferas. Por lo tanto, se profundizará en este grupo, que corresponde a los diterpenoides de resina.

2.1.2.3. Diterpenoides de resina

Los diterpenoides de resina son producidas por árboles y plantas superiores, especialmente en zonas tropicales, en su mayoría angiospermas, con la función de protección de la planta, sin embargo, estos compuestos también se encuentran en ciertas especies de hongos, algas, hepaticofitas, organismos marinos, microorganismos e insectos (Bohlmann & Keeling, 2008; Eksi et al., 2020; J. Langenheim, 1990; Mills & White, 1977).

En las gimnospermas y angiospermas, los diterpenoides se forman a través de la cicloisomerización de varios pasos del difosfato de geranylgeranilo (GGPP) catalizado por diterpenos sintasas (da Silva et al., 2013; Hall et al., 2013). Los diterpenoides de resina se pueden clasificar de acuerdo con su estructura base como: (i) abietanos y pimaranos que son tricíclicos (ii) labdanos, que son bicíclicos y (iii) derivados de cembreno, que tiene un macroanillo (Mills & White, 1977; Scalarone et al., 2002). Siendo los dos primeros grupos los que presentan un mayor interés.

Los abietanos son un grupo grande de diterpenoides, que tiene más 120 componentes con diversas funcionalidades (Dev, 1989). Estos diterpenoides se encuentran en plantas superiores, especialmente en coníferas, aunque también se ha reportado su presencia en algunas especies de hongos (Eksi et al., 2020). Los abietanos tienen una estructura de tres anillos de seis carbonos fusionados y dobles enlaces conjugados, por lo que son propensos a la oxidación y, por lo tanto, se pueden encontrar como alcoholes ($R=CH_2OH$), aldehídos ($R=COH$) o ácidos carboxílicos ($R=COOH$), siendo este último estado el más común (Mills & White, 1977; Scalarone et al., 2002). Los ácidos carboxílicos de los abietanos son: ácido abiético, ácido levopimárico, ácido palústrico y ácido neoabiético, siendo el ácido abiético el compuesto representativo de los abietanos (Figura I-6 a). Además, los cuatro ácidos pueden formar el ácido deshidroabiético con el paso del tiempo, mediante un proceso conocido como deshidrogenación (Mills & White, 1977). La estructura de los abietanos junto con sus ácidos carboxílicos se presenta en la Figura I-6.

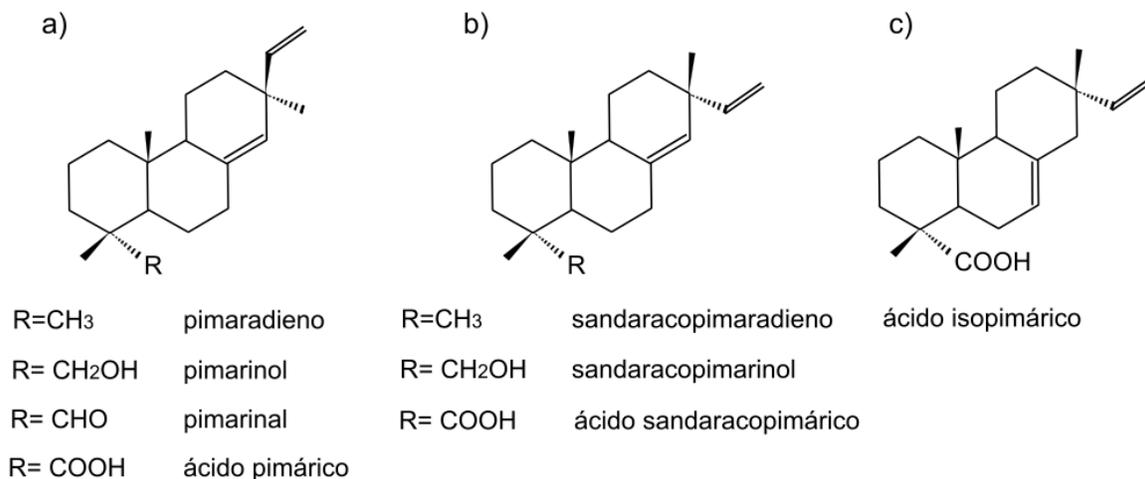


Modificado de (Dev, 1989; Keeling & Bohlmann, 2006; Mills & White, 1977)

Figura I-6. Estructura de los abietanos y sus ácidos carboxílicos.

Como se puede ver en la Figura I-6 la diferencia en las estructuras de estos ácidos es la posición en la que se encuentran los dobles enlaces conjugados. De hecho, cuando se calientan, los cuatro ácidos son interconvertibles entre sí, coexistiendo en una mezcla de equilibrio en la que el ácido abiético es el compuesto principal y el ácido levopimárico es el más escaso (Maiti et al., 1989; Mills & White, 1977).

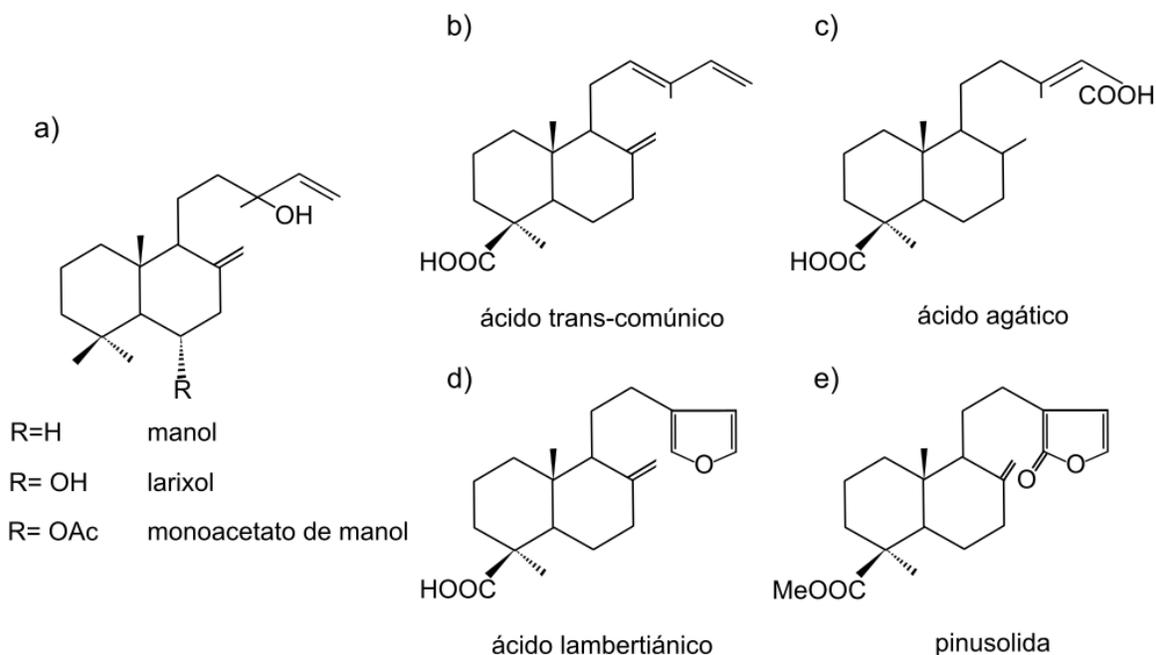
Los pimaranos se encuentran principalmente en plantas superiores, aunque también se pueden hallar de forma menos común en bacterias, insectos y organismos marinos (Eksi et al., 2020). Los pimaranos, tienen estructuras tricíclicas con anillos fusionados similares a las de los abietanos, sin embargo, uno de los dobles enlaces se encuentra en el grupo alquilo, y no puede ser conjugado con el enlace del anillo cíclico, por lo tanto, los dobles enlaces de los pimaranos no son muy reactivos. Al igual que los abietanos, los pimaranos se pueden encontrar como alcoholes, aldehídos y generalmente como ácidos carboxílicos (Keeling & Bohlmann, 2006; Mills & White, 1977; Valto et al., 2012). En la Figura I-7 se presenta la estructura general de algunos pimaranos junto con sus ácidos carboxílicos de que son: ácido pimárico, ácido sadaracopimárico y ácido isopimárico.



Modificado de (Dev, 1989; Keeling & Bohlmann, 2006; Mills & White, 1977)

Figura I-7. Estructura de los pimaranos y sus ácidos carboxílicos.

Los labdanos son el grupo más grande de diterpenoides con más de 370 compuestos. Estos compuestos se distribuyen ampliamente en las plantas superiores, aunque también se ha reportado su presencia en especies de musgos, hepaticofitas y algas (Eksi et al., 2020). Su estructura tiene dos anillos de seis carbonos fusionados y una cadena lateral insaturada altamente reactiva. Por lo general presentan más de un grupo funcional que puede encontrarse en diferentes posiciones al igual que los dobles enlaces de su estructura. Por este motivo los labdanos tienen una amplia variedad de estructuras (Dev, 1989; Mills & White, 1977; Scalarone et al., 2002). Algunos ejemplos de los compuestos más importantes de los labdanos son el manool y sus derivados: ácido (R=COOH) y acetato (R=CHO), el ácido trans-comúnico, el ácido agático, el furano ácido lambertiánico, y la lactona pinosolida. Sus respectivas estructuras se presentan en la Figura I-8.



Modificado de (Dev, 1989; Keeling & Bohlmann, 2006; Mills & White, 1977)

Figura I-8. Estructura de algunos labdanos importantes.

2.2. Resina de coníferas

Las resinas son uno de los productos más antiguos extraídos de los árboles y se usaban desde la antigüedad con múltiples aplicaciones. Se utilizaban para extraer goma arábica o caucho, se empleaba como breña para cubrir los barriles del vino y aumentar su tiempo de vida (Rodríguez-García et al., 2016). Tradicionalmente, por sus propiedades antimicrobianas, las resinas se empleaban como antiinflamatorios, antitusivo y analgésicos (Termentzi et al., 2011), y en la medicina china y otras medicinas populares se empleaban para curar heridas, enfermedades de la piel, quemaduras, o como tratamiento antiulceroso (Sipponen & Laitinen, 2011).

La fuente de resina natural más conocida y usada son las coníferas (Ciesla, 2009; Sierra-Alvarez & Lettinga, 1990). Históricamente, el mayor uso de las resinas de coníferas, principalmente de la resina de pino, fue impermeabilizar barcos de madera, lo que permitió la era de los grandes barcos veleros (Zinkel, 1989). Actualmente, las resinas son consideradas como el producto forestal no maderero de mayor importancia económica que

se extrae de los árboles (Corredor et al., 2013), debido a que sus componentes (monoterpenoides, sesquiterpenoides y diterpenoides) constituyen una fuente natural y renovable valiosa de precursores para diferentes industrias (Rodrigues-Corrêa et al., 2012). Las resinas se usan para la elaboración de una amplia gama de productos como lacas, barnices, pinturas, jabones, aceites esenciales, y pesticidas (Ciesla, 2009).

Las coníferas (orden Coniferales) están constituidas por más de 600 especies, que habitan alrededor del 80 % de los nichos disponibles del planeta y tienen los organismos vivos más antiguos de la tierra (Phillips & Croteau, 1999). Todas las coníferas sintetizan una mezcla compleja de monoterpenoides, sesquiterpenoides y diterpenoides en forma de resina (Hall et al., 2013). Esta resina actúa principalmente como mecanismo de defensa ecológico que crea una barrera física y química para resistir el ataque y/o colonización de insectos depredadores de la corteza (especialmente el escarabajo de corteza) y a sus hongos patógenos que son los causantes de la mayor parte de enfermedades de estas plantas (da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013).

Las coníferas no necesitan una gran inversión para su mantenimiento tanto las de bosques nativos como las de cultivo en plantaciones, a diferencia de los cultivos agrícolas. Estas plantas son resistentes a condiciones difíciles como sequías o bajas temperaturas, y pueden crecer en suelos de baja fertilidad y pocos nutrientes (Correa et al., 2018; da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013). El orden de las coníferas se divide en seis familias que son:

- Pinaceae
- Araucariaceae
- Podocarpaceae
- Cupressaceae
- Taxodiaceae
- Sciadopityaceae

No obstante, no todas las coníferas producen resina en cantidades importantes para la industria, las familias Pinaceae, Cupressaceae y Araucariaceae son las que producen mayor cantidad de resina diterpenoidea (J. J. W. Coppen, 1995; J. Langenheim, 1990; Mills & White, 1977), y la familia Pinaceae contiene los géneros más importantes de plantas de los cuales se extrae resina con fines comerciales, de los cuales el género *Pinus* es el primero (J. Langenheim, 1990).

2.2.1. Resina de Pino

El Pino es un árbol del orden de las coníferas del género *Pinus* que sintetizan cantidades abundantes de resina como mecanismo de defensa ante el ataque de insectos o patógenos, estrés abiótico, estimulantes químicos o heridas mecánicas en la madera del tallo, y la almacenan bajo presión en un sistema tridimensional de conductos de resina altamente desarrollados (Rodríguez-García et al., 2016).

Todos los pinos producen resina de forma constitutiva o inducible, sin embargo, debido a la cantidad de recursos fotosintéticos que usan los pinos para producir y almacenar resina, estos deben equilibrar de forma efectiva la inversión de recursos que se usan para procesos fisiológicos y los que se usan para procesos defensivos, como consecuencia, los pinos presentan una gran variación fenotípica en la producción de resina, tanto entre diferentes especies como dentro de la misma especie (Zas et al., 2020).

La selección de pinos para la producción de resina de forma industrial depende de la calidad, determinada por el contenido de terpenoides, y la cantidad de resina obtenida, y estos factores están determinados tanto por los rasgos genéticos de cada especie de pino, así como por condiciones ambientales, edad de la planta, estatus fisiológico de la planta, disponibilidad de agua, temperatura, irradiancia y fertilización (da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013).

El género *Pinus* se divide en dos subgéneros: pinos suaves (*Haploxyton*), que tienen un haz fibrovascular por hoja, y pinos duros (*Diploxyton*) que tienen dos haces fibrovasculares por hoja. Los pinos *Diploxyton* producen mayor cantidad de resina que los pinos *Haploxyton* y actualmente son los únicos que se explotan para extraer resina (Ciesla, 2009; Mills & White, 1977).

A nivel mundial las especies de pino que se consideran productoras de resina varían dependiendo de la localización (Ciesla, 2009; Yadav et al., 2016). En China la resina se obtiene principalmente de *Pinus Massoniana*, en Indonesia de *Pinus Merkusii*, en Centroamérica y sudamérica de *Pinus Oocarpa*, *Pinus Caribaea* y *Pinus Elliottii*, mientras que en España y Portugal la resina se obtiene del pino resinero o negral *Pinus Pinaster*. Un resumen de las especies de pino productoras de resina más importantes que se usan en el mundo junto con sus respectivas producciones se muestra en la Tabla I-3 y en la Figura I-9

(Ciesla, 2009; da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013; Rifé Lamprecht, 1949; Yadav et al., 2016).

Tabla I-3. Fuentes importantes de extracción de resina comercial.

Especie	Nombre común	Localidad	País de productor	Producción (t)	%	
<i>Pinus Massoniana</i>	Pino de Masson	China	China	750 000	58	
<i>Pinus Elliottii</i>	Pino Tala	Sureste de Estados Unidos	Brasil, Argentina, Sudáfrica, Estados Unidos, Kenia	220 000	17	
<i>Pinus Merkusii</i>	Pino Merkus	Sureste asiático	Indonesia, Vietnam	100 000	8	
<i>Pinus Caribaea</i>	Pino Caribeño	Islas del caribe, Centroamérica	Venezuela, Sudáfrica, Kenia	70 000	5	
<i>Pinus Kesiya</i>	Pino Khasi, pino Benguet	Sureste asiático	China	60 000	5	
<i>Pinus Yunnanesis</i>	Pino de Yunnan	China	China	35 000	2	
Otras especies	<i>Pinus Pinaster</i>	Pino Marítimo	Sur de Francia, Portugal, España	65 000	5	
	<i>Pinus Roxburghii</i>	Pino chir, Pino asiático	Himalayas			India, Pakistán
	<i>Pinus Oocarpa</i>	Pino amarillo, Pino avellano	México, Centroamérica			México, Honduras
	<i>Pinus Sylvestris</i>	Pino de Valsain, Pino Serrano	Eurasia			Rusia
	<i>Pinus Halepensis</i>	Pino de Alepo, Pino carrasco	Europa mediterránea, norte de África			Grecia
	<i>Pinus Radiate</i>	Pino de California	California, Estados Unidos			Kenia
	<i>Pinus brutia</i>	Pino de Chipre	Creta, Chipre, Turquía, Región del Mar Negro			Turquía
TOTAL				1 300 000	100	

(Ciesla, 2009; da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013; Rifé Lamprecht, 1949; Yadav et al., 2016)



Pinus Massoniana



Pinus Elliottii



Pinus Merkusii



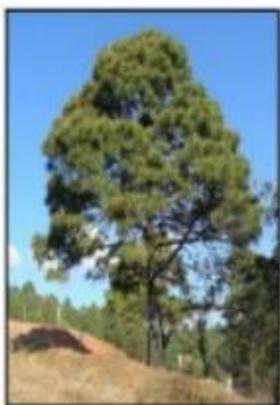
Pinus Kesiya



Pinus Pinaster



Pinus Roxburghii



Pinus Oocarpa



Pinus Sylvestris



Pinus Radiata

Modificado de (Yadav et al., 2016)

Figura I-9. Diferentes especies del género Pinus que se usan comercialmente.

2.2.2. Composición de la resina de Pino

En el sector resinero, la resina de pino una vez que sale del árbol, y hasta su purificación, se conoce como miera (Picardo et al., 2009). La miera está compuesta por alrededor de 15% de una fracción volátil o esencia de trementina, 70% por una fracción sólida o colofonia y por 15 % de impurezas como insectos, corteza de árboles y agua (Rofifah, 2020).

La esencia de trementina o aguarrás es una mezcla compleja de hidrocarburos, especialmente monoterpenoides (C10) y sesquiterpenoides (C15), con altos contenidos de α - y β -pineno, además tiene toxinas (limoneno, 3 careno) y agentes biológicamente activos para emitir señales químicas u olfativas que desalienten la depredación de insectos y microbios, la principal función de la trementina es actuar como solvente de la colofonia y transportarla por los canales resiníferos del pino hasta las heridas producidas en la planta (da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013; Gourava, 2019; Phillips & Croteau, 1999; Savluchinske-Feio et al., 2006). La trementina se usa como disolvente, aditivo de alimentos, saborizantes, intermediarios en la elaboración de vitaminas, compuestos en la producción de fragancias, agentes desinfectantes, en elaboración de adhesivos, cosméticos y pesticidas (Lakshmikumaran & Sridharan, 2018).

La colofonia está constituida principalmente por ácidos diterpenicos (C20) especialmente por abietanos, y su función es la de atrapar y matar a los atacantes de la planta y sellar la herida del tallo después de la volatilización de la trementina (da Silva Rodrigues-Corrêa et al., 2013; Gourava, 2019; Savluchinske-Feio et al., 2006). Las colofonias generalmente son modificadas para darles funcionalidad y obtener aplicaciones específicas en la industria. Las colofonias modificadas pueden ser colofonias polimerizadas, sales, dímeros, ésteres, colofonias hidrogenadas, entre otras. Las colofonias se usan en diversas industrias para fabricar una gran variedad de productos como: adhesivos y tintas, gomas de mascar, estabilizantes de bebidas, barnices, cosméticos, llantas de automóviles, papel, y recubrimientos (Lakshmikumaran & Sridharan, 2018).

El valor de mercado y las aplicaciones de los dos subproductos de la resina de pino dependen de su composición química y propiedades físicas (Silvestre & Gandini, 2008).

2.3. Colofonia

La colofonia es un material rígido de apariencia vidriosa que se encuentra como masas angulares semitransparentes con una coloración amarillenta y un olor característico de terebintinato (Yadav et al., 2016). Es un material inflamable, que es insoluble en agua y soluble en solventes orgánicos como éter, disulfuro de carbono, alcohol, ácido acético glacial o cloroformo (Rifé Lamprecht, 1949; Yadav et al., 2016). La colofonia tiene un comportamiento termoplástico que cambia de estado, de sólido rígido a fluido viscoso, cuando se calienta. La colofonia no es un sólido cristalino, sino un vidrio, por lo que el cambio de estado no se da en un punto específico, sino que se reblandece gradualmente en un rango de temperaturas, y por lo tanto el punto en el que empieza a fluir cuando se calienta se conoce como punto de reblandecimiento y se encuentra entre los 70 y 80 °C (Cabaret et al., 2018; J. W. Coppen & Hone, 1995).

La colofonia se clasifica por su forma de obtención en tres tipos: colofonia de miera, colofonia de madera y colofonia de tal oil, sus características se indican a continuación (Mahendra, 2019):

- Colofonia de miera (gum rosin): Es la colofonia más común, se obtiene a partir del procesamiento y destilado de la miera que se extrae de los pinos vivos mediante un proceso de resinación continua (Ciesla, 2009; Karlberg, 2012; Wilbon et al., 2013).
- Colofonia de madera (wood rosin): Es la colofonia que se obtiene a partir de tocones de pino envejecido, que se trituran y se sumergen en una solución disolvente que posteriormente se destila para separar la trementina (Ciesla, 2009; Maiti et al., 1989)
- Colofonia de tal oil (tal oil rosin): Es la colofonia que se obtiene de la destilación del licor negro (crude tal oil) como un coproducto del proceso Kraft de fabricación de pulpa de celulosa a partir de coníferas. (Ciesla, 2009; Wilbon et al., 2013)

2.3.1. Composición de la colofonia

Independientemente de la forma de obtención las colofonias tienen una composición similar, un 90 a 95 % de mezclas de ácidos carboxílicos cíclicos isoméricos de fórmula

molecular $C_{19}H_{29}COOH$ (anillos hidrofenantreno) y de 5 a 10 % de sustancias neutras como alcoholes, aldehídos, e hidrocarburos (Rifé Lamprecht, 1949; Wiyono & Tachibana, 2008; Yadav et al., 2016). Los ácidos en la colofonia son del tipo abiético (~ 60 %) y pimárico (20 - 25 %) y tiene bajos contenidos de ácidos muy propensos a la oxidación (5 - 10 %) (Scalarone et al., 2002; Yadav et al., 2016). Sin embargo, el contenido de isómeros en estas mezclas de ácidos resínicos difiere en cada colofonia, ya que dependerá de su forma de obtención, la especie de pino usada (Mahendra, 2019) y del historial térmico de la colofonia, cuyos ácidos al ser calentados se isomerizan, dando generalmente una mezcla rica en ácido abiético y casi sin ácido levopimárico, el cual sí está presente en la miera (Scalarone et al., 2002; J. Zhang, 2012). El contenido de ácidos del tipo abiético y pimárico en las diferentes colofonias se muestra en la Tabla I-4.

Tabla I-4. Contenido de ácidos tipo abiético y pimárico en los diferentes tipos de colofonia.

Ácido	Colofonia de miera	Colofonia de madera	Colofonia de tall oil
Abiético	18-33	39	27-37
Neoabiético	14-16	10	5-4
Palústrico	6-35	12	10-14
Pimárico	5-6	7	1-2
Isopimarico	18	20	8-5
Deshidroabiético	6-9	8	29
Levopimárico	-	-	-

(Scalarone et al., 2002; J. Zhang, 2012)

En 2020 la producción mundial de colofonia fue de 1157 kt de las cuales 745 kt (64.4 %) fueron de colofonia de miera, 402 kt (34,7 %) colofonia de tall oil y 10 kt (0,09 %) colofonia de madera (Harima Chemicals Group Inc., 2021). Además, China fue mayor productor de colofonia de miera con 320 kt, y Estados Unidos el mayor productor de colofonia de Tall oil con 180 kt. Por su parte Europa produjo 25 kt de colofonia de miera y 175 kt de colofonia de tall oil (Harima Chemicals Group Inc., 2021).

2.3.2. Características de la colofonia

No existe ningún estándar internacional que establezca especificaciones para la colofonia, aunque sí existen organismos de control en algunos países productores que

indican algunos parámetros o criterios para determinar la calidad y aceptabilidad de una colofonia, sin embargo, las empresas de la industria de la colofonia generalmente tienen sus propias especificaciones, por lo que las especificaciones de la colofonia varían de una empresa a otra (J. W. Coppen & Hone, 1995).

De los criterios establecidos generalmente el color y el punto de reblandecimiento suelen ser indicadores suficientes de la calidad de una colofonia (J. W. Coppen & Hone, 1995). Por un lado, el color de la colofonia se clasifica en seis grados, siendo el más pálido el más deseable, designado como WW (Water-White), seguido del WG (Window-Glass), y un grado superior designado como X que también se comercializa. Mientras que los grados más oscuros son N, M, K son menos deseables. Por otro lado, el punto de reblandecimiento de la colofonia se encuentra entre 70 a 80 °C, considerándose de mejor calidad a las colofonias con mayor punto de reblandecimiento (J. W. Coppen & Hone, 1995; Rifé Lamprecht, 1949; Yadav et al., 2016).

Tabla I-5. Clasificación de las colofonias de acuerdo con sus especificaciones comerciales.

Grado de color	Color	Punto de reblandecimiento (°C/min)	Número ácido (mg KOH/g)	Material saponificable máximo
WW	Amarillo pálido	76	166	5%
WG	Amarillo	76	166	5%
X	Ligeramente Amarillo	76	166	5%
N	Amarillo intenso	75	165	5%
M	Amarillo marrón	74	164	6%
K	Rojo amarillento	74	164	6%

(Abdel-Raouf et al., 2018; J. W. Coppen & Hone, 1995; Yadav et al., 2016)

Un parámetro importante que indica la calidad de la colofonia, sobre todo si se busca usar la colofonia para obtener derivados, es la acidez del material caracterizada por el número ácido. Las colofonias de mejor calidad tienen números ácidos altos, entre 160 a 170. Por el contrario, la cantidad de material saponificable de la colofonia (cantidad de material no ácido en la colofonia) debe ser inferior al 10% para ser considerada de buena calidad (J. W. Coppen & Hone, 1995). Los diferentes criterios de calidad de la colofonia se presentan en la Tabla I-5.

2.3.3. Obtención de la colofonia de miera

Para obtener colofonia de miera, la resina se extrae de los pinos mediante un proceso productivo conocido como resinación, posteriormente la resina es purificada y procesada mediante destilación para separar las fracciones de trementina y de colofonia de la resina de pino (Picardo et al., 2009).

2.3.3.1. Resinación

La resinación es el proceso de extracción de la resina de los árboles con fines comerciales. El fundamento de la resinación consiste en activar la secreción de resina y generar nuevos conductos productores de resina en el tallo de los pinos. Para activar la secreción de resina se somete al tallo del pino a situaciones de estrés como por ejemplo realizar incisiones en la corteza el árbol (floema) o con el uso de estimulantes químicos como etileno o jasmonato de metilo (Bohlmann & Keeling, 2008; Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, 2013; Rifé Lamprecht, 1949).

A lo largo del tiempo se han usado diferentes técnicas de resinación como el método primitivo, el método Hugues, método de espina de pescado, pica de corteza ascendente y descendente, y el método mecanizado. Actualmente la técnica más utilizada para extracción de resina es el método de pica de corteza ascendente y consta de las siguientes etapas (J. W. Coppen & Hone, 1995; Cunningham, 2012; Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, 2013):

- Preparación del pino: se realiza un desroñe en la cara del pino donde se realiza la resinación para que quede lo más lisa posible
- Instalación del sistema de recolección de resina: se coloca una grapa y un pote, la grapa es una lámina de zinc o hierro galvanizado que se usa para conducir la resina al pote, un recipiente de barro o plástico que se sujeta al tronco.
- Pica: se realizan incisiones en el árbol para inducir el flujo de resina.
- Aplicación de una formulación química: inmediatamente después de realizar la pica se añade un químico para estimular y mantener el flujo de resina. El químico disuelve la celulosa que taponan los canales resiníferos. Esta operación no siempre se realiza, ya que hay productores que prefieren métodos más tradicionales.

- Entalladura: realización de un conjunto de picas en el árbol.
- Remasa: Se recolecta la miera del pote.

Se denomina método ascendente porque en cada nueva campaña (año posterior) se realiza una nueva entalladura a situada sobre la anterior, la grapa y el pote se sitúan a mayor altura, al comienzo de la nueva entalladura. El proceso se repite por cinco años, después de los cuales se trabaja sobre una nueva cara en el pino a un lado de la anterior. En un pino generalmente se pueden abrir cinco caras, por lo que la resinación puede llevarse a cabo durante 25 años (Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, 2013).

2.3.3.2. Destilación

La miera recolectada se somete a un proceso de destilación de vapor para separar las fracciones de interés. Sin embargo, previo a este proceso la miera se limpia y se acondiciona. La miera se mezcla con trementina para diluirla y se calienta para aumentar su fluidez, después pasa por un proceso de filtración para quitar las impurezas sólidas presentes como restos de corteza e insectos. Posteriormente la resina pasa a un proceso de decantación para separar el agua y los sólidos en suspensión para (Rifé Lamprecht, 1949).

La resina acondicionada pasa al proceso de destilación de vapor para separar las fracciones de interés. Los parámetros de funcionamiento del proceso dependerán de la calidad de la resina obtenida. El aceite de trementina se evapora junto con el agua presente, se condensa y pasa a un separador de fases para ser recolectada y almacenada. La colofonia queda en la caldera y pasa a un proceso de enfriamiento después del cual se almacena en estado sólido (Rifé Lamprecht, 1949).

Finalmente, estos subproductos de la resina de pino se procesan para su uso posterior en la fabricación de diversos productos industriales (Silvestre & Gandini, 2008)

2.3.4. Modificaciones de la colofonia

La colofonia está constituida por moléculas ácidas (ácido abietico y pimárico e isómeros) que tienen dos centros reactivos: el grupo carboxílico y los dobles enlaces, que están conjugados en los ácidos abieticos y no conjugados en los ácidos pimáricos. La alta acidez e insaturación de la colofonia le provocan inestabilidad como material, ya que tiende a oxidarse cuando se halla en estado puro, pero también le proporcionan reactividad que la convierten en un material adecuado para la explotación química (Mills & White, 1977; K. Yao & Tang, 2013). Otra característica que hacen que la colofonia sea interesante para la síntesis de compuestos es su naturaleza anfipática, es decir que tiene propiedades hidrofílicas e hidrofóbicas (Sifontes et al., 2014). Un esquema con los grupos reactivos y la naturaleza anfipática del ácido abietico, que es el mayor componente de la colofonia, y el ácido pimárico se presentan en la Figura I-10

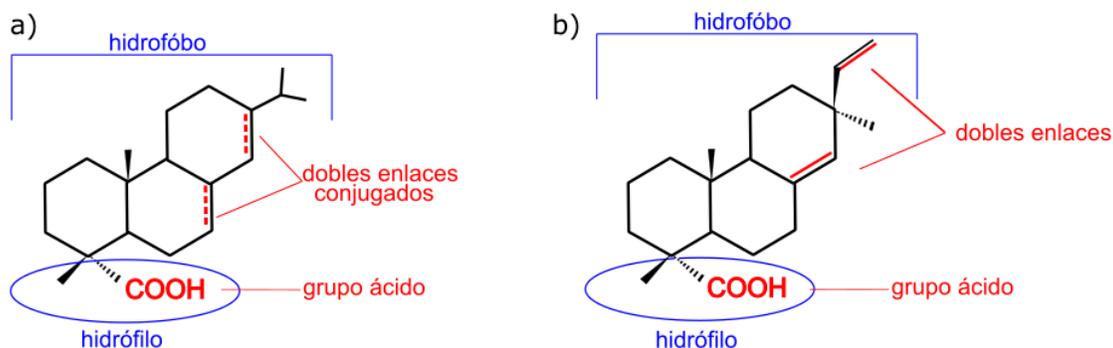
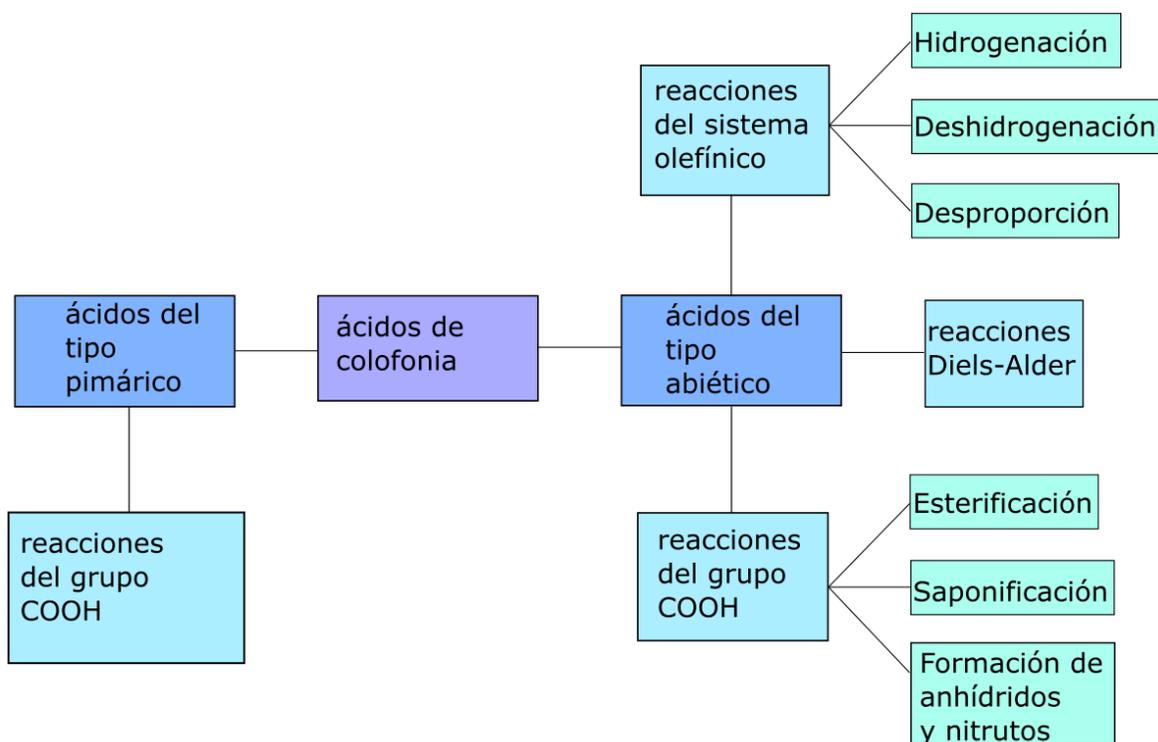


Figura I-10. Grupos reactivos y naturaleza anfipática del ácido abietico y ácido pimárico.

La colofonia generalmente se modifica ya que en su estado crudo presenta alta acidez, alta rigidez, baja temperatura de transición vítrea. La modificación de los ácidos resínicos se puede realizar mediante reacciones en el grupo ácido de los ácidos abieticos y pimáricos o reacciones en sistema olefínico de dobles enlaces conjugados de los ácidos abieticos (Abdel-Raouf et al., 2018). Los derivados que se obtienen son: sales, ésteres aductos de anhídrido maleico, colofonias hidrogenadas y colofonias desproporcionadas (Yadav et al., 2016). Un esquema con las reacciones generales de ambos grupos se presenta en la Figura I-11.



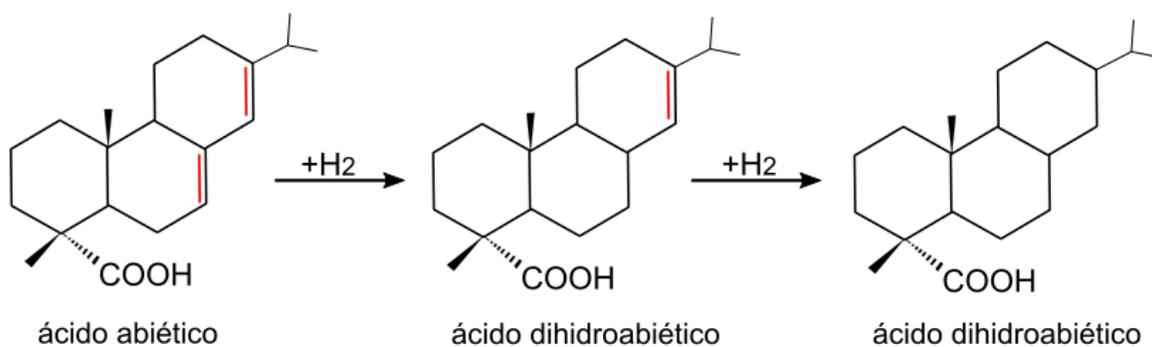
Modificado de (Abdel-Raouf et al., 2018)

Figura I-11. Reacciones generales de los grupos funcionales de los ácidos resínicos de la colofonia.

A continuación, se explicarán los procesos de modificación de la colofonia.

2.3.4.1. Hidrogenación

La hidrogenación es un método que consiste en la adición de moléculas de hidrógeno en los sitios activos de la colofonia para estabilizarla. El proceso de hidrogenación es controlado con catalizadores y es relativamente sencillo en el primer doble enlace conjugado del ácido resínico, pero se requiere condiciones estrictas y es complicado realizar en el segundo doble enlace. Por lo que la hidrogenación puede ser parcial (ácido dihidroabiético) o total (ácido tetrahidroabiético). Estas colofonias tienen un alto grado de pegajosidad por lo que se usan en adhesivos (Karlberg, 2012). La reacción de hidrogenación se observa en la Figura I-12

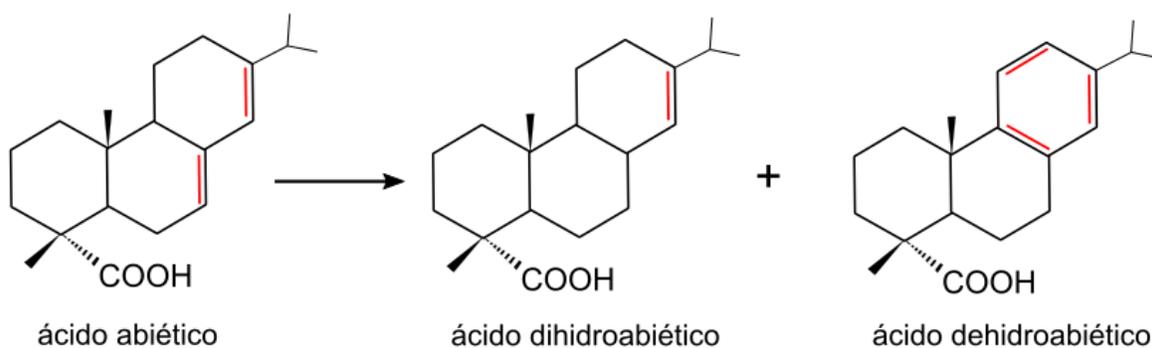


Modificado de (Abdel-Raouf et al., 2018; Kumooka, 2008)

Figura I-12. Reacciones de hidrogenación del ácido abiético.

2.3.4.2. Desproporción

La reacción de desproporción disminuye la susceptibilidad a la oxidación de la colofonia. Es una reacción de transferencia de deshidrogenación-hidrogenación que se lleva a cabo a alta temperatura en un medio de ácido orgánico y que da como resultado ácido dehidroabiético y ácido dihidroabiético (Kumooka, 2008). La reacción de desproporción del ácido abiético se muestra en la Figura I-13

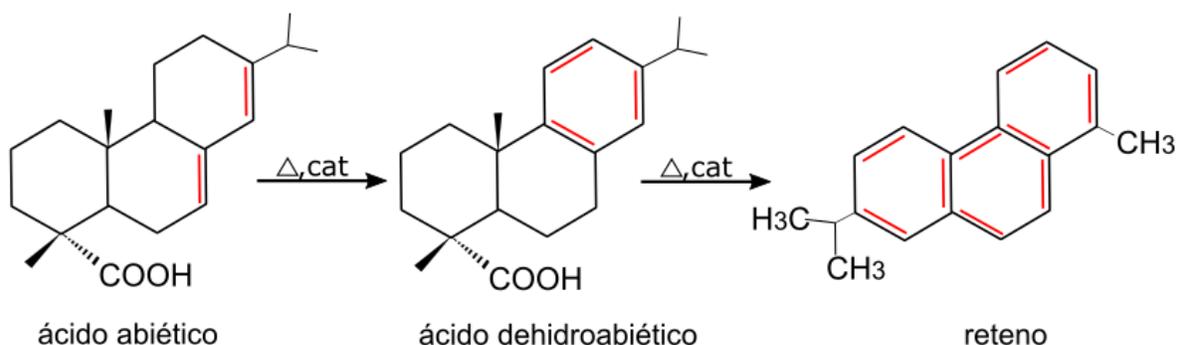


Modificado de (Abdel-Raouf et al., 2018; Kumooka, 2008)

Figura I-13. Reacciones de desproporción del ácido abiético.

2.3.4.3. Deshidrogenación

La deshidrogenación es un método de estabilización de la colofonia que consiste en la eliminación de dos átomos de hidrógeno y en la reordenación de los dobles enlaces de los ácidos resínicos, lo que da como resultado ácido dehidroabiético. La reacción de deshidrogenación se produce a altas temperaturas, de entre 200 a 300 °C y con el uso de catalizadores (Abdel-Raouf et al., 2018; Karlberg, 2012; Kumooka, 2008). Si la reacción de deshidrogenación se lleva a cabo a altas temperaturas por demasiado tiempo se puede producir una decarboxilación, dando lugar a un compuesto aromático neutro conocido como reteno (Abdel-Raouf et al., 2018). Un ejemplo de la reacción de deshidrogenación del ácido abiético se muestra en la Figura I-14

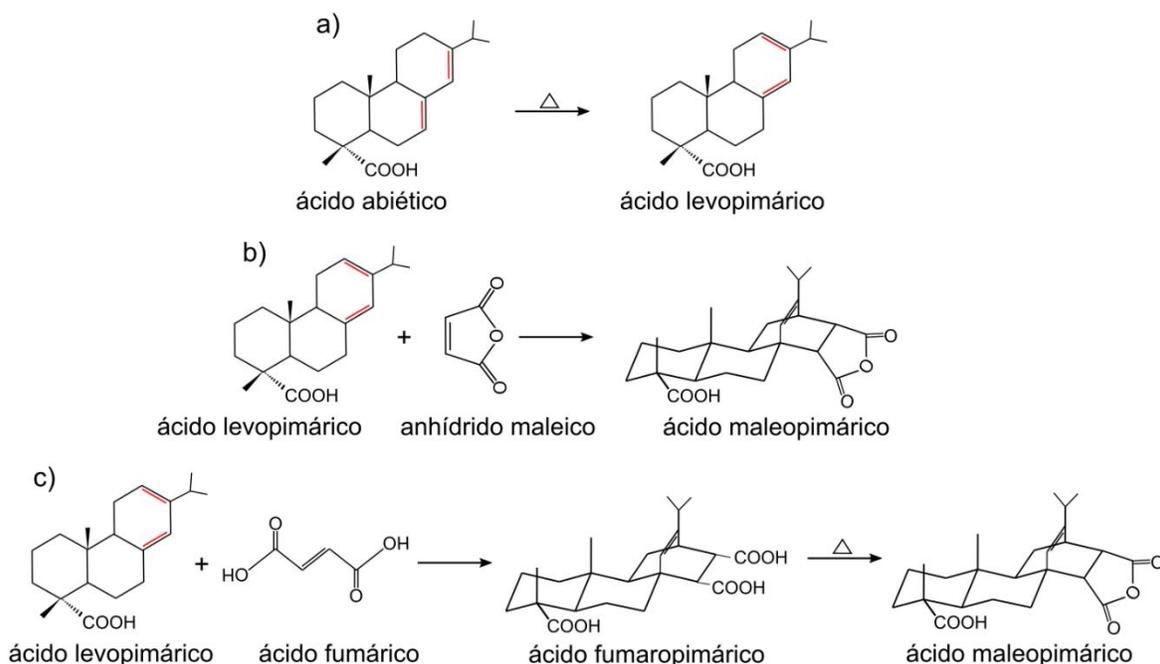


Modificado de (Abdel-Raouf et al., 2018; Karlberg, 2012)

Figura I-14. Reacciones de deshidrogenación del ácido abiético.

2.3.4.4. Reacción de Diels-Alder

La reacción de adición de Diels-Alder es una reacción de cicloadición entre un dieno conjugado (ácido levopimárico) y un carbonilo insaturado (anhídrido maleico o ácido fumárico) de manera que al mismo tiempo se rompen y se forman enlaces para asociar las moléculas involucradas, lo que da lugar a la formación del ácido maleopimárico. Para llevar a cabo la reacción de Diels-Alder, primero es necesario convertir los ácidos resínicos en ácido levopimárico, que es el isómero principal capaz de dar un aducto de Diels-Alder (Abdel-Raouf et al., 2018; Karlberg, 2000, 2012). Un bosquejo de la reacción de Diels-Alder del ácido levopimárico se presenta en la Figura I-15.

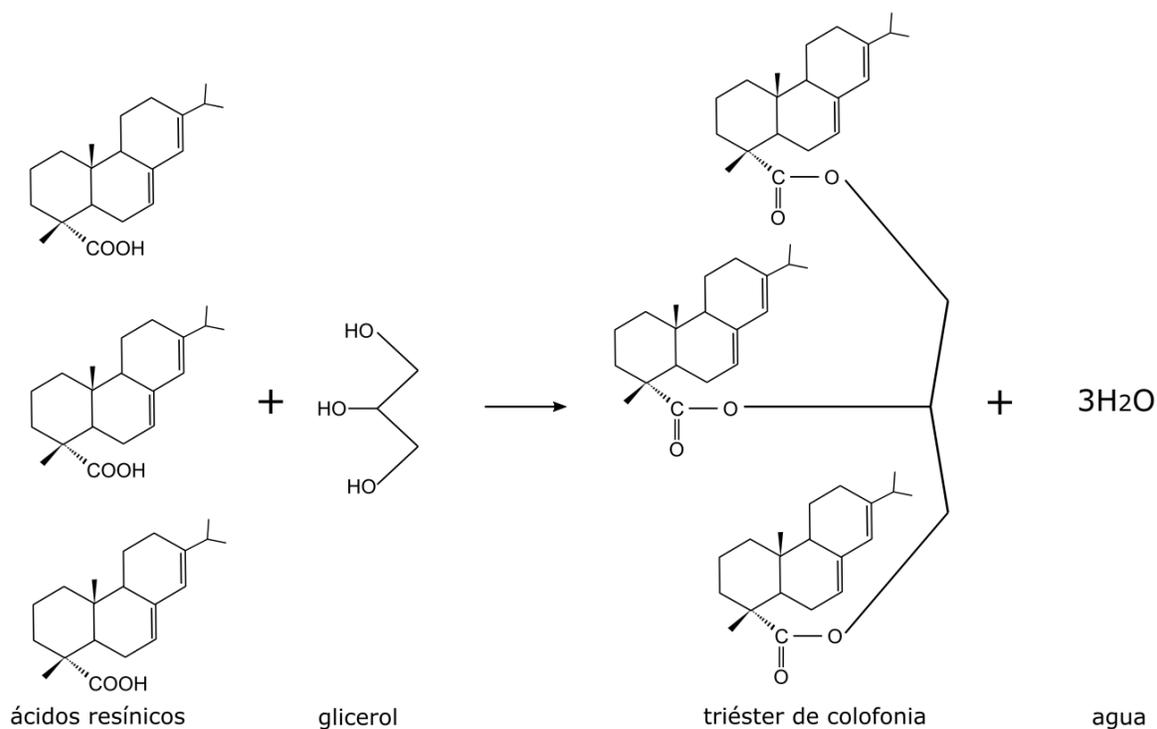


Modificado de (Karlberg, 2012)

Figura I-15. Reacciones de Diels-Alder, a) conversión del ácido abiético en ácido levopimárico, b) reacción de Diels-Alder con anhídrido maleico, c) reacción de Diels-Alder con ácido fumárico.

2.3.4.5. Esterificación

La esterificación es una reacción de formación de un éster, que se produce entre un ácido y un alcohol. En la colofonia la reacción de esterificación se produce entre el grupo ácido carboxílico y un alcohol polihídrico, como etilenglicol, pentaeritritol, dietilenglicol o glicerol y se lleva a cabo a altas temperaturas (260 - 300 °C) en presencia de catalizadores. Las propiedades del éster obtenido varían con el polialcohol empleado, por ejemplo, el éster de pentaeritritol presenta un aumento de la cohesión, la viscosidad y la temperatura de reblandecimiento del material que el éster de glicerol (Abdel-Raouf et al., 2018; Eastman, 2018; Karlberg, 2000). En la Figura I-16 se presenta un ejemplo de la reacción de esterificación de ácidos resínicos con glicerol.



Modificado de (Eastman, 2018)

Figura I-16. Reacción de esterificación de la colofonia con glicerol.

2.3.4.6. Formación de sales (Saponificación)

La saponificación de la colofonia es el proceso en el que se combina el ácido abiético con metales polivalentes como sodio (Na), potasio (K), magnesio (Mg), calcio (Ca), zinc (Zn), aluminio (Al), cobalto (Co), plomo (Pb), Manganeseo (Mn) y amonio (NH₄⁺) para formar sales de resina, que se conocen como jabones de colofonia (resinatos o pinatos). Estas sales se preparan por fusión o por precipitación. El método de fusión consiste en añadir colofonia o ácidos resínicos a una solución de sosa o potasa caustica (metales alcalinos) en ebullición, de esta forma el ácido se fusiona con el óxido o hidróxido metálico. El método de precipitación consiste en usar el resinato de metal alcalino formado, que es soluble en agua, y añadir una solución de sal de metal alcalinoterreo o de metal de transición (Mg, Ca, Zn, Co, Pb, Mn), lo que produce un resinato de metal pesado insoluble en agua (Karlberg, 2012; Marilyns, 2013). Generalmente las sales solubles en agua se usaban como jabones, aunque ahora su uso se está extendiendo como intermediarios en el proceso de encolado

del papel (Abdel-Raouf et al., 2018). En la Figura I-17 se presenta la saponificación del ácido abiético con hidróxido de potasio.

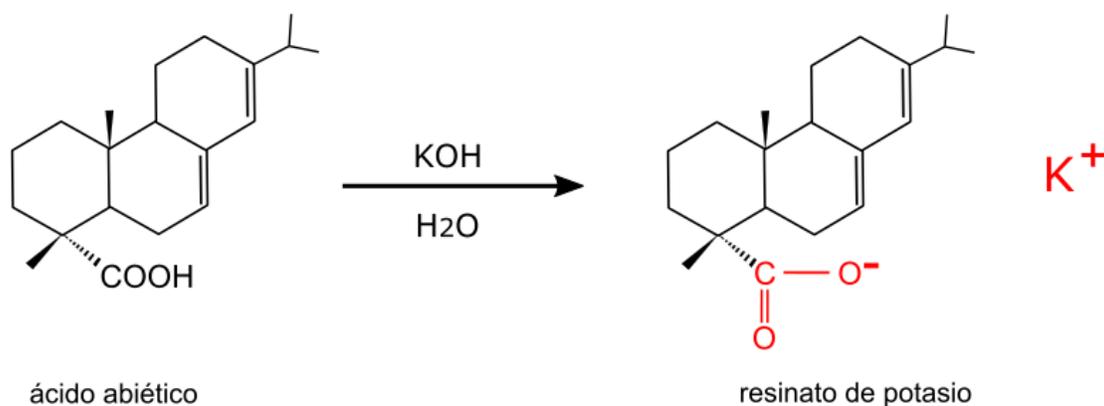


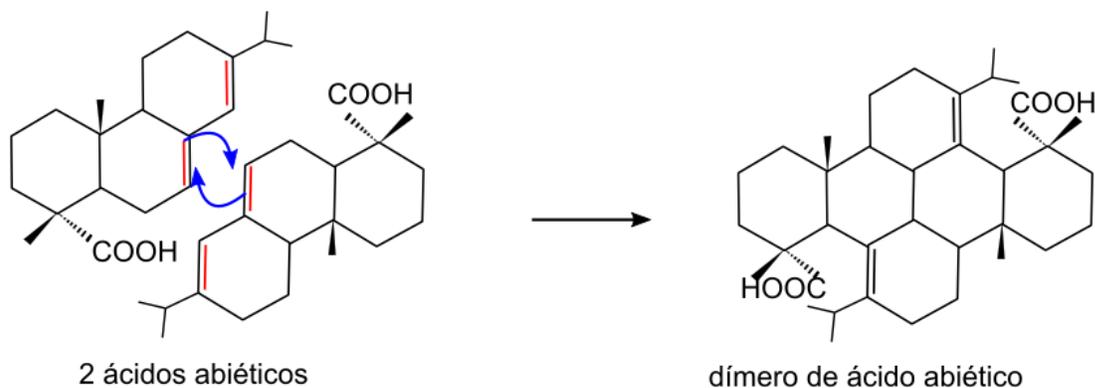
Figura I-17. Reacción de saponificación de la colofonia con hidróxido de potasio

2.3.4.7. Formación de anhídridos y nitruros

Los anhídridos se obtienen por un reflujo de ácido resínico en ácido acético anhidro, mientras que los nitruros se preparan con una reacción de amoníaco con colofonia a alta temperatura que genera nitrilos, los cuales se pueden convertir en aminas de colofonia (Abdel-Raouf et al., 2018).

2.3.4.8. Dimerización/polimerización

El sistema de dobles enlaces conjugados favorece las reacciones de polimerización, en la colofonia estas reacciones se producen gracias a los dobles enlaces conjugados en los anillos de los ácidos resínicos. Las moléculas de ácidos resínicos se hacen reaccionar entre sí vía catálisis ácida lo que da lugar a un dímero, que es la unión de dos moléculas iguales. La reacción de dimerización se puede controlar, por lo tanto, se pueden encontrar diferentes niveles de dimerización. La dimerización reduce la tendencia de la colofonia a cristalizar, incrementa su peso molecular y su temperatura de reblandecimiento (Eastman, 2018; Karlberg, 2000; Mitchell et al., 2018). Un esquema del proceso de dimerización de los ácidos resínicos se presenta en la Figura I-18.



Modificado de (Eastman, 2018)

Figura I-18. Dimerización de ácidos resínicos.

En la Tabla I-6 se muestran un resumen de las aplicaciones de las colofonias modificadas.

Tabla I-6. Aplicaciones de la colofonia y colofonias modificadas.

Tipo de modificación	Aplicación
Colofonia no modificada	Emulsionante, lacre, aislante, impermeabilización, tackifier, soldadura, cera depilatoria, cosméticos
Hidrogenación	Pinturas, barnices, adhesivos, goma de mascar, emulsionantes
Desproporción	Tinta de impresión, adhesivos, aislantes
Reacción de Diels-Alder	Lacas, tintas de impresión, barnices, esmaltes, soldadura
Esterificación	Adhesivos, tintas de impresión, pinturas, barnices, goma de mascar, cera depilatoria, señalización vial
Saponificación	Jabones y detergentes, resinatados, síntesis de cauchos, encolado de papel
Formación de Anhídridos y Nitruros	Encolado del papel
Dimerización	Barnices, adhesivos, tintas, termoplásticos

(Karlberg, 2012; Marilys, 2013; Yadav et al., 2016)

Como se puede ver en la Tabla I-6 la colofonia y sus derivados se usan en amplia gama de aplicaciones que van desde cosmética, los adhesivos, hasta la industria del papel, industrial eléctrica, o industria de alimentos. Además, las propiedades y la capacidad de modificación de la colofonia y sus derivados los convierten en candidatos interesantes en otras áreas, sobre todo en aquellas que demandan el uso de recursos naturales y renovables que puedan reemplazar a los productos basados en recursos fósiles. En este sentido, la colofonia y sus derivados pueden ser usados como aditivos en termoplásticos biodegradables, ya que su naturaleza amorfa y su comportamiento termoplástico facilitaría su incorporación tanto en los métodos de procesamiento convencionales y no

convencionales de polímeros, sin necesidad de realizar cambios o modificaciones en los procesos.

3. Métodos de procesamiento de polímeros termoplásticos

Una de las características de los plásticos es su facilidad de procesamiento. Los termoplásticos pueden ser moldeados tanto por métodos como convencionales (extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión y conformado al vacío) como por métodos no convencionales (manufactura aditiva, procesos electrohidrodinámicos) (Hill, 2005).

3.1. Métodos convencionales de procesamiento de polímeros termoplásticos

3.1.1. Extrusión

La extrusión es un proceso en el que un material se hace pasar a través de un orificio para producir una forma deseada por la aplicación de una fuerza, generada por un pistón o un tornillo giratorio (Blackburn & Szymiczek, 2021). En los termoplásticos se usa material en forma de polvos, gránulos, escamas o combinaciones de estas formas, y el proceso se realiza con un plastificador (tornillo en espiral que gira dentro de un barril calentado) ya que para que el polímero fluya es necesario que el proceso se lleve a cabo en estado fundido (Ebnesajjad, 2003; Rosato et al., 2004). La extrusión es la técnica más usada para procesar termoplásticos, sin embargo, mediante su aplicación generalmente se obtienen productos semiacabados o intermedios, que requieren un procesamiento adicional para convertirse en productos utilizables (Rosato et al., 2004).

3.1.2. Moldeo por inyección

El moldeo por inyección es la segunda técnica de procesamiento más usada en los termoplásticos (Rosato et al., 2004). La técnica consiste en alimentar gránulos de polímero a un tornillo de Arquímedes caliente dentro de un barril. En el tornillo el polímero se convierte en un fluido con baja viscosidad. Luego, con el movimiento del tornillo el polímero se fuerza mecánicamente (inyecta) dentro de un molde cerrado con la forma del objeto deseado. Posteriormente el molde se enfría, y cuando el plástico se solidifica, el molde se abre y se extrae la pieza terminada (Bandyopadhyay et al., 2015; Ebnesajjad, 2003; Hill, 2005).

3.1.3. Moldeo por compresión

En la técnica de moldeo por compresión, gránulos del polímero se calientan en un molde abierto, cuando el polímero se convierte en una masa viscosa, el molde se cierra mediante la aplicación de presión y el exceso del polímero es expulsado entre las mitades del molde, luego el molde se deja enfriar para extraer la pieza formada. Es una técnica relativamente sencilla y barata, sin embargo, requiere mayor mano de obra y tiempo que el moldeo por inyección (Hill, 2005).

3.1.4. Conformado al vacío

La técnica de conformado al vacío consiste en emplear presiones negativas o vacío para darle forma a un material. En el proceso se emplea una lámina de plástico que se calienta con radiación infrarroja sobre su temperatura de transición vítrea, la lámina se coloca sobre un molde con la forma del objeto deseado, y se aplica vacío para acoplar el material al molde. Aunque es un método sencillo existen restricciones sobre la complejidad del molde que se puede usar (Hill, 2005).

3.2. Métodos no convencionales de procesamiento de polímeros termoplásticos

3.2.1. Manufactura aditiva

La manufactura aditiva, también es conocida como: impresión tridimensional (3D), fabricación en capas, creación rápida de prototipos o fabricación sólida de forma libre (Bandyopadhyay et al., 2015). Es una técnica de procesamiento de materiales, cuya precursora es la estereolitografía que fue patentada en 1986 por Charles Hull, y que se basa en el principio de que un objeto está constituido por un número finito de capas (Dai et al., 2019). La tecnología de esta técnica consiste en trasladar un modelo sólido digitalizado en un objeto físico, sin el uso de máquinas de corte o fundición (Parandoush & Lin, 2017). El objeto físico en 3 dimensiones se forma a través de la combinación de secciones transversales bidimensionales de un espesor finito en una secuencia de adición capa por capa (Gibson et al., 2010; Hofmann, 2014). El objeto obtenido después de la manufactura aditiva puede requerir un post-procesamiento dependiendo de las propiedades finales que se deseen. Este post procesamiento puede incluir: curado, recocido, pintura u otros (Dizon et al., 2018).

Aunque la técnica de manufactura aditiva no es una técnica nueva, las patentes relacionadas con los dispositivos y los procesos de manufactura aditiva no permitían el acceso a esta tecnología a todos los sectores. Sin embargo, a partir de la década pasada la manufactura aditiva se generalizó, debido principalmente a que las primeras patentes de la técnica expiraron, lo que permitió un desarrollo masivo de dispositivos de impresión 3D y llevó a su innovación y a la reducción de costos de los equipos (Stansbury & Idacavage, 2016). La evolución de la impresión 3D ha permitido que el mercado de la manufactura aditiva se extienda no solo a industrias variadas sino también a aulas universitarias, librerías públicas, laboratorios e incluso a hogares (Ngo et al., 2018; Stansbury & Idacavage, 2016).

La manufactura aditiva es una técnica de procesamiento altamente versátil que permite crear objetos de formas complejas con múltiples componentes y modificar los modelos digitales con mucha facilidad, en menos tiempo y a menores costos en relación de las técnicas de procesamiento convencionales, ya que no tiene el costo adicional de la fabricación de moldes o herramientas que presentan otras técnicas (X. Wang et al., 2017;

T. Yao et al., 2019). Estas características la hacen útil para la fabricación de objetos personalizados lo que es ventajoso en la producción comercial y muy útil en campos como la medicina o la biomedicina, donde se requieren implantes médicos únicos para cada paciente (Ngo et al., 2018). Además, la técnica maximiza el uso de las materias primas y no genera desechos (X. Wang et al., 2017; T. Yao et al., 2019).

Un resumen de las principales técnicas de manufactura aditiva se presenta en la Tabla I-7.

Tabla I-7. Resumen de principales técnicas de manufactura aditiva.

Técnica	Siglas	Descripción	Material	Aplicaciones
Estereolitografía	SLA	Los materiales fotosensibles se solidifican mediante la aplicación de luz UV	Termoplásticos / resina con monómeros foto activos	Prototipado Biomedicina
Moldeado por deposición fundida	FFF/FDM	El material se funde y es extruido por una boquilla de impresión	Termoplásticos, Alimentos	Prototipado rápido Juguetes Piezas compuestas avanzadas
Fusión por lecho de polvo	SLS, SLM, 3DP	Los polvos se fusionan y solidifican con una fuente de energía, láser en SLS y SLM, y aglutinante para unir los polvos en 3DP	Polvos finos compactos, metales y aleaciones, polímeros (SLS o SLM) cerámicas y polímeros (3DP)	Biomedicina Electrónica Aeroespacial Estructuras livianas Intercambiadores de calor
Manufactura de objetos laminados	LOM	Los materiales se funden mediante un rodillo calefactor	Papel, cerámica, metales, Compuestos poliméricos	Fabricación de papel Industrias de fundición Electrónica Estructuras inteligentes
Deposición directa de energía	DED	El material se funde con una fuente de energía y al mismo tiempo que se deposita en una boquilla	Metales y aleaciones en polvo, cerámicas, polímeros	Aeroespacial reequipamiento Reparar revestimiento biomédica
Impresión de inyección de tinta y creación de contornos	3D INKJET	deposition of liquid materials or solid suspensions	tinta o pasta, cerámica, hormigón y tierra	Biomedicina Grandes estructuras edificios

(Dizon et al., 2018; Gu et al., 2015; Ngo et al., 2018; Stansbury & Idacavage, 2016)

3.2.1.1. Moldeado por deposición fundida

La técnica de moldeado por deposición fundida (FDM) es la técnica de manufactura aditiva más popular y usada para procesar polímeros termoplásticos (Ligon et al., 2017). La FDM sigue el principio de la extrusión convencional. El polímero en forma de filamento (1.75 y 3.0 mm de diámetro) se alimenta a un cabezal de extrusión caliente donde se funde y se hace pasar por una boquilla para depositarlo en una plataforma en forma de una capa bidimensional que se deposita sobre otra capa, previamente extruida, hasta crear un objeto tridimensional (Dizon et al., 2018). La temperatura de calentamiento del cabezal debe ser la apropiada para cada polímero, en polímeros cristalinos de estar sobre la temperatura de fusión para y en polímeros amorfos sobre la temperatura de transición vítrea (Ligon et al., 2017).

El proceso de extrusión y deposición de las capas bidimensionales es controlado por un ordenador que divide al objeto en capas y envía la señal al cabezal para que se mueva de acuerdo con las coordenadas que se requieran para darle forma a la capa, después de la disposición de una capa, el cabezal se acopla a una nueva posición para imprimir la siguiente capa del objeto (Bandyopadhyay et al., 2015; Ligon et al., 2017)

Aunque la técnica está enfocada a polímeros termoplásticos puros, el equipo tiene una alta tolerancia por lo que se han desarrollado mezclas poliméricas con nuevas propiedades para ser usadas en impresión 3D (Dizon et al., 2018), por ejemplo, se ha investigado sobre el uso de materiales reciclados (Stansbury & Idacavage, 2016) o de mezclas de termoplásticos con rellenos, fibras, colorantes u otros aditivos. No obstante, la ventana de procesamiento de la FDM es muy estrecha y por lo tanto debe poner atención con la compatibilidad de las mezclas y materiales con respecto a su reología, temperatura de procesamiento y la velocidad de impresión (Ligon et al., 2017).

3.2.2. Procesos electrohidrodinámicos

Un proceso electrohidrodinámico es un proceso que utiliza un campo electro de alta potencia para cargar eléctricamente un chorro de solución polimérica (fluido) con el objetivo de fabricar micro o nano partículas (Anu Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014; Jaworek et al., 2009). El funcionamiento de un proceso electrohidrodinámico se basa en el principio

establecido por Rayleigh en 1882 sobre la capacidad de un campo eléctrico para deformar la superficie de una gota de agua (Qian et al., 2011). El proceso comienza cuando se aplica un campo eléctrico a una solución mantenida dentro de un capilar. En la punta de la aguja se genera una gota de solución polimérica, dentro de la cual comienzan a moverse las cargas de la aguja metálica, generando una fuerza electrostática, conocida como fuerza de Coulomb (Bock et al., 2011). Al mismo tiempo, la fuerza de Coulomb compete con la tensión superficial de la gota, lo que provoca la distorsión de la superficie esférica de las gotas y la formación de un estrechamiento progresivo conocido como cono de Taylor (Bhardwaj & Kundu, 2010; Bock et al., 2011; Haider et al., 2018; G. Liu et al., 2017). Cuando el campo eléctrico alcanza un valor crítico, las fuerzas electrostáticas superan la tensión superficial, el cono colapsa y la gota se rompe (Bock et al., 2011). El proceso de electrohilado (electrospinning) se produce cuando el polímero fluye en la dirección del campo formando un chorro (Bhardwaj & Kundu, 2010; Haider et al., 2018; G. Liu et al., 2017). Mientras que, la electropulverización (electrospraying) se produce cuando el chorro se desestabiliza dando lugar a micro y nano gotas, que son atraídas hacia una superficie puesta a tierra (Khan et al., 2017). La energía aplicada evapora el solvente y las esferas o las fibras se contraen y solidifican, facilitando la deposición de estas en el colector donde liberan su carga eléctrica (Jaworek, 2007; Jaworek & Sobczyk, 2008).

El equipo comúnmente utilizado para realizar electrohilado y electropulverizado es el mismo y consta de cuatro componentes principales, que se muestran a continuación:

- Fuente de alto voltaje (1-30 kV)
 - Aguja de acero inoxidable
 - Bomba de jeringa
 - Recolector metálico con conexión a tierra, que puede ser una placa plana o un tambor giratorio.
- (Anu Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014; Haider et al., 2018)

En la Figura I-19 se presenta la configuración del equipo que se utiliza para realizar los procesos de electrohilado o electropulverizado.

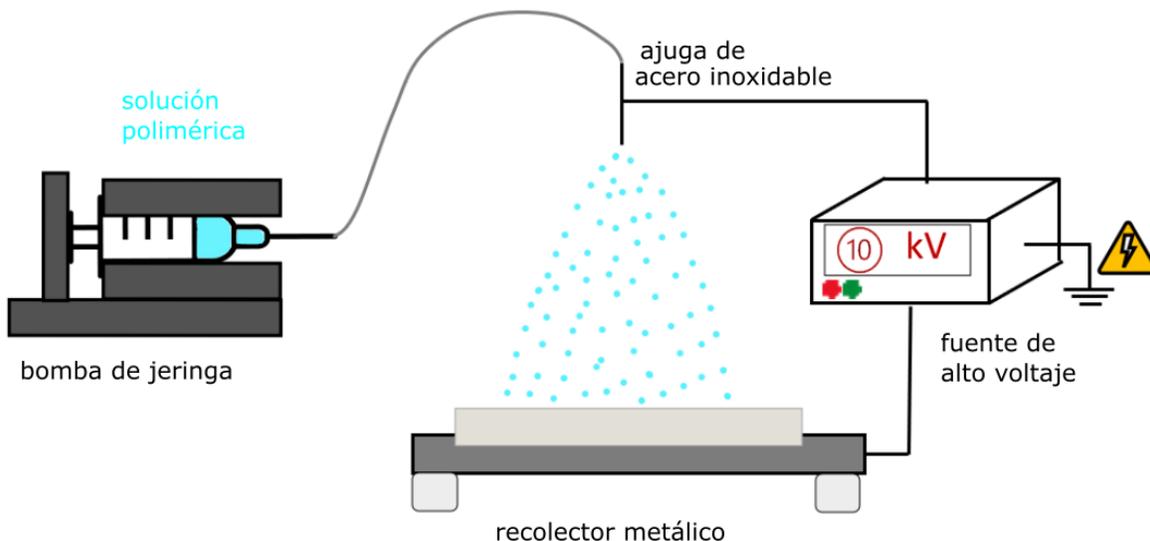


Figura I-19. Configuración típica del equipo de electrohilado/electrospulverizado

Aunque estas dos técnicas se consideran tecnologías hermanas hay aspectos que las diferencian, entre estos el más relevante es la concentración de la solución polimérica (Anu Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014; Bock et al., 2011). Cuando la concentración de la solución polimérica es alta se produce un alargamiento del chorro lo que permite una evaporación rápida del disolvente, de manera que en el recolector se deposita fibra orientada al azar formando un no tejido. Mientras que cuando la concentración de la solución es baja el chorro se desestabiliza dando lugar a la formación de gotas, que se contraen y solidifican con la evaporación de solvente, facilitando la formación de esferas que se depositan en el colector (Anu Bhushani & Anandharamakrishnan, 2014).

3.2.2.1. Parámetros de control

3.2.2.1.1. *Parámetros de control de la solución*

En la solución polimérica la viscosidad, la concentración y el peso molecular definen la diferencia entre un proceso de electrospulverizado o electrohilado, ya que dependiendo de estos se producirá la desestabilización del cono de Taylor o en el estrechamiento uniaxial del chorro. Estos tres parámetros están estrechamente relacionados entre sí, de manera

que un parámetro puede ayudar a controlar los otros (Bhardwaj & Kundu, 2010; Haider et al., 2018)

En general, para determinar la posibilidad de realizar electrohilado o electropulverizado en una solución, se controla la viscosidad de la solución ya que esta es una combinación entre la concentración y también depende del solvente empleado. La viscosidad indica entonces el grado de enredo de las cadenas del polímero en la solución, de forma que para realizar electrohilado se requieren soluciones con baja viscosidad para permitir el flujo adecuado de las cadenas y por consiguiente la formación de una fibra continua y lisa, mientras que para realizar electropulverizado se requiere trabajar con soluciones más diluidas para que su viscosidad baje aún más, de esta forma las cadenas no se enredarán, lo que permitirá la formación de gotas o esferas (G. Liu et al., 2017).

Sin embargo, es necesario tener en cuenta que, dentro de cada proceso y cada solución polimérica, la forma y tamaño óptimo de los productos obtenidos no se puede predecir a partir de los parámetros del líquido, tan solo se puede tener una idea a partir de resultados experimentales (Jaworek, 2007). Porque los rangos de viscosidad para trabajar con cada polímero u oligómero son diferentes (Zhenyu & Ce, 2015).

3.2.2.1.2. *Parámetros del proceso*

Voltaje aplicado: El voltaje aplicado es un factor importante para el proceso ya que de este dependerá la formación del cono de Taylor en el extremo de la aguja y en consecuencia la generación de fibras o esferas. Los procesos de electropulverizado o electrohilado solo se pueden llevar a cabo después de que se alcanza un valor umbral de voltaje. Generalmente, los valores altos de voltaje generarán un campo eléctrico más fuerte y por lo tanto se producirán un mayor estrechamiento del cono de Taylor lo que dará lugar a fibras más delgadas y también una evaporación rápida del solvente. Si el voltaje se sigue incrementando, las grandes fuerzas eléctricas originadas desestabilizarán el chorro convirtiéndolo en pequeñas gotas lo que aumentará la probabilidad de producir fibras perladas o esferas (Bhardwaj & Kundu, 2010; G. Liu et al., 2017).

Caudal de la solución: El caudal de la solución polimérica tiene efecto en la velocidad del chorro producido y en la velocidad de evaporación del solvente. Los caudales bajos son más deseables en procesos de electrohilado porque facilitan la evaporación del solvente y

aportan más tiempo para que se dé una polarización, si los caudales son altos se pueden producir estructuras perladas ya que no se aporta el tiempo suficiente para que el solvente pueda evaporarse (Bhardwaj & Kundu, 2010; Zhenyu & Ce, 2015). Si los caudales son demasiado bajas se producirá un electropulverizado porque el chorro no podrá formar fibras continuas.

Distancia de la aguja al recolector: La distancia entre la punta de la aguja y el recolector metálico es un factor que puede afectar a la morfología obtenida en el proceso y a los tamaños de partícula o del diámetro de la fibra. Cuando la distancia es alta se favorece al proceso de electropulverizado, mientras que menores distancias facilitan el electrohilado. No obstante, si la distancia entre la aguja y el recolector es muy pequeña, el solvente no tendrá suficiente tiempo para evaporarse y se obtendrán fibras con enredos o con perlas (Zhenyu & Ce, 2015). En general la aguja se coloca desde 7 a 30 cm del recolector (Bock et al., 2011). Cabe mencionar que el efecto de la distancia entre la aguja y el colector no es tan significativo como los otros parámetros mencionados (Bhardwaj & Kundu, 2010).

3.2.2.1.3. *Parámetros ambientales*

Los parámetros ambientales como la humedad y la temperatura pueden afectar la morfología y tamaño de las estructuras formadas mediante los procesos electrohidrodinámicos. La Temperatura, por un lado, tiene una relación inversa con la viscosidad de la solución, de manera que un incremento en la temperatura disminuye la viscosidad de la solución dando lugar a la formación de fibras más finas o de esferas. Por otro lado, la humedad puede afectar a la velocidad de evaporación del solvente, por ejemplo, en un ambiente con baja humedad el solvente se evaporará con mayor rapidez, mientras que en un ambiente con alta humedad la evaporación del solvente tomará más tiempo y por lo tanto se formarán estructuras más gruesas (Zhenyu & Ce, 2015).

Debido a que el chorro de solución polimérica se encuentra eléctricamente cargado, la manipulación de los parámetros de los procesos electrohidrodinámicos, tanto los parámetros del proceso (Jaworek, 2007; Jaworek & Sobczyk, 2008) como los parámetros de la solución (Qian et al., 2011) permiten, en cierto grado, el control del tamaño de las partículas y obtener micropartículas con una distribución de tamaño uniforme (Bock et al.,

2011). No obstante, aunque las técnicas electrohidrodinámicas son muy simples de llevar a cabo, la optimización del proceso puede llegar a ser muy compleja debido al elevado número de parámetros que se deben manejar (Bock et al., 2011). Además, es necesario tener en cuenta que, dentro de cada proceso y cada solución de polímero, la forma y el tamaño óptimos de los productos obtenidos no se pueden predecir a partir de los parámetros del líquido. Solo es posible tener una idea a partir de los resultados experimentales de cada sistema (Jaworek, 2007; Zhenyu & Ce, 2015).

4. Estado del arte

4.1. Aplicaciones de colofonia y sus derivados como reemplazo de derivados del petróleo

Las materias primas fósiles no renovables (petróleo crudo y gas natural) corresponden al 90 % materias primas para la industria química, de las cuales la mayor parte se transforman en polímeros. Sin embargo, la producción en masa y la limitación de fuentes no renovables ha dirigido la atención hacia los productos naturales renovables como resinas, cauchos, aceites, polisacáridos para usarlos como materias primas en la producción de materiales poliméricos o para reemplazar los materiales sintéticos que se usan en su producción (Favvas et al., 2015).

El incremento en interés de uso de materiales renovables durante los últimos años ha llevado a la revalorización de productos agroindustriales y forestales (A. Singh et al., 2020). La colofonia y sus derivados han ganado un campo de estudio de los materiales poliméricos, como aditivos, estabilizantes, compatibilizantes o plastificantes, sobre todo en el área de empaque y embalaje de alimentos (Aldas, Ferri, et al., 2020; de La Rosa-Ramírez et al., 2020; Moustafa, el Kissi, et al., 2017).

La colofonia y sus derivados son materiales naturales biodegradables, biocompatibles, con alta disponibilidad y bajo costo (Abdel-Raouf et al., 2018; Satturwar et al., 2003). Su estructura de anillos de hidrofenantreno le proporcionan rigidez mientras que sus características vidriosas le proporcionan un comportamiento termoplástico, estas

particularidades lo convierten en un material prometedor para el desarrollo de mezclas con biopolímeros o para la formación de películas o recubrimientos (Yadav et al., 2016; H. Zhang et al., 2018).

A continuación, se presenta una revisión breve de los nuevos usos de la colofonia como reemplazo de derivados del petróleo.

4.1.1. Excipientes farmacéuticos

La colofonia tiene características deseadas en el campo de la formación de películas y encapsulación de sustancias como, por ejemplo, es biocompatible, biodegradable, amigable ambientalmente y no es tóxica (Pratapwar & Sakarkar, 2015; Satturwar et al., 2003). Además, la estructura química de los ácidos que componen la colofonia puede modificarse químicamente, lo que permite que la colofonia tenga una mayor accesibilidad química que otros materiales naturales (Abdel-Raouf et al., 2018). Estas características hacen que la colofonia y sus derivados tengan potencial como excipientes farmacéuticos y podría usarse como aglutinante; formador de películas para gránulos, tabletas y pellets; matriz en formulaciones de tabletas; agente encapsulante o como agente de liberación sostenida y controlada de fármacos (Kumar & Gupta, 2013; Pratapwar & Sakarkar, 2015).

Pathak et al. en 1985 y 1986 estudiaron el uso de la colofonia y de ésteres de colofonia, como el pentaeritritol éster de colofonia, como materiales de recubrimiento de medicamentos (Pathak et al., 1985; Pathak & Dorle, 1986). En 1990 Pathak y Dorle evaluaron el uso de colofonia, un aducto de parafina dura de colofonia y cuatro ésteres de colofonia como aglutinantes anhidros en tabletas para la liberación controlada de aspirina y se evaluaron parámetros farmacéuticos. Los resultados mostraron que los ésteres de colofonia tenían mejores propiedades para ser empleados en el desarrollo de sistemas orales de administración y liberación controlada de fármacos (Pathak & Dorle, 1990).

Sheorey y Dorle en 1990 y 1991 estudiaron la cinética de liberación de fármacos en microcápsulas cuya pared estaba formada por un éster de colofonia (glicerol éster de colofonia) y que habían sido preparadas por el método de evaporación de solvente. Determinaron que la liberación de sustancias estaba determinada por la permeabilidad de

la pared y que seguía una cinética de primer orden (Sheorey & Dorle, 1991; Sheoreyt & Dorle, 1990).

Ramani et al. estudiaron en 1995 el uso de ácido abiético dimerizado (ácido diabético) como material formador de películas para tabletas de diclofenaco de sodio. El estudio demostró que el ácido diabético se puede empelar satisfactoriamente para elaborar películas que tienen resistencia a ácidos y bases y que mantuvieron con éxito la liberación controlada del fármaco durante 24 h (Ramani et al., 1996).

En 2002, Fulzele et al. emplearon colofonia polimerizada como un polímero formador de película para la aplicación en encapsulación y liberación de diclofenaco de sodio. Se prepararon películas por el método de evaporación de solvente y se usaron sebacato de dibutilo y citrato de tributilo como aditivos. Se determinó que el perfil de liberación del fármaco es dependiente de la concentración de los aditivos por lo que el sistema puede ser usado como recubrimiento para el diseño de formas de dosificación de administración oral (Fulzele et al., 2002).

En 2002, Sattuwar et al. evaluaron el uso de polímeros basados en colofonia como recubrimientos en el área farmacéutica, y demostraron ser promisorios en esta área (Satturwar et al., 2002). En 2004, Satturwar et al. realizaron un estudio sobre uso de colofonia polimerizada combinada con polivinilpirrolidona (PVP) y con ftalato de dibutilo para el desarrollo de un sistema transdérmico para la encapsulación de liberación de sustancias. En el estudio se determinó que esa combinación de materiales permite obtener películas flexibles con una alta resistencia a la tracción y un alto alargamiento a la rotura. Además, sus resultados fueron promisorios, de manera que se concluyó que estas películas podían ser evaluados en modelos animales (Satturwar et al., 2004).

Mandaogade et al. en 2002 estudiaron dos polímeros a base de derivados de colofonia como materiales de recubrimiento de película para recubrir pellets de diclofenaco de sodio. Se logró crear recubrimientos en los pellets que no formaban aglomeraciones ni gránulos en tiempo razonables. Se determinó que los dos polímeros empleados permitían una liberación sostenida del fármaco durante 10 h (Mandaogade et al., 2002).

Duan et al. estudiaron en 2008 el uso de un copolímero preparado por polimerización de injerto de éster etílico de colofonia-(2-acriloiloxi) en quitosano como sistema de encapsulación y liberación controlada de fenoprofeno cálcico en jugos gástricos artificiales.

Los resultados mostraron que la liberación controlada de fenoprofeno cálcico del copolímero era mejor que la de quitosano puro (Duan et al., 2008).

En 2009 Lakshmana et al. prepararon microesferas de aclofenaco mediante el método de evaporación de solvente empleando colofonia como polímero y PVA como agente emulsificante. Se estudiaron diferentes relaciones fármaco: polímero y los resultados mostraron que la eficiencia de atrapamiento del fármaco tiene una relación directa con el ratio fármaco: polímero y se determinó un perfil de liberación óptimo para mantener la liberación del fármaco (Lakshmana et al., 2009).

4.1.2. Aditivos en polímeros sintéticos y polímeros biodegradables

En el área de los polímeros, la colofonia y sus derivados se han usado exitosamente como aditivos tanto en polímeros de origen sintético como en polímeros biodegradables, y se ha encontrado que los efectos de la colofonia en estas matrices son diversos y dependen de la matriz polimérica utilizada y del porcentaje de aditivo que se emplee.

En 2017 Arrieta et al. emplearon una matriz policloruro de vinilo (PVC) para fabricar plastisoles, y estudiaron el efecto de la adición de diferentes mezclas de trietilenglicol éster de colofonia (TEGR) con aceite de linaza, con un contenido de total de 50 phr, sobre las características de los plastisoles preparados. Los resultados mostraron que los derivados de colofonia aumentan la viscosidad de los plastisoles, a medida que aumenta su composición en la mezcla con aceite de linaza, mostrando una buena miscibilidad entre los componentes hasta 30 phr de TEGR. En las propiedades ópticas los autores encontraron que el uso de 20 a 30 phr de TEGR proporcionaba un bloqueo a la radiación UV, en la región desde 240 hasta 400 nm, mientras mantenían una buena transparencia en la parte del espectro visible. Los resultados mostraron que el TEGR mejoró la resistencia máxima a tensión y el módulo de Young del material. Finalmente, se encontró que la estabilidad térmica de los plastisoles incrementó con el aumento con contenido de TEGR. Los resultados permitieron concluir que los materiales obtenidos podrían ser usados en la producción de películas para la agricultura debido a su efecto de protección contra la radiación UV que puede prevenir la fotooxidación de las plantas (Arrieta et al., 2017).

En 2020, De La Rosa-Ramírez et al. estudiaron el efecto de diferentes contenidos de colofonia y de un éster colofonia (PEGR) en el comportamiento del políacido láctico (PLA). En el estudio se encontró que la colofonia y el éster de colofonia proporcionaban un efecto lubricante en el PLA, incluso en contenidos bajos (5 phr), que produjo un incremento en el MFI de casi 800 y 200 % (colofonia y PEGR respectivamente) comparado con el valor del PLA puro. El efecto lubricante de los aditivos también se observó en una disminución de la temperatura de transición vítrea del PLA con la incorporación de los aditivos. En la hidrofobicidad del material se observó que la colofonia disminuía la hidrofobicidad del PLA a medida que su contenido aumentaba en la formulación, mientras que PEGR aumentó la hidrofobicidad del PLA. En cuanto a las propiedades térmicas se encontró que el éster de colofonia es efectivo en retrasar la descomposición térmica del PLA en contenidos de 15 phr (de La Rosa-Ramírez et al., 2020).

En 2020 Aldas et al. trabajaron con una matriz de almidón termoplástico comercial (Mater-Bi® NF 866) a la que le adicionaron tres aditivos de colofonia y dos pentaeritritol ésteres de colofonia (etiquetados como UT y LF), en diferentes porcentajes. Los autores observaron que cada uno de los aditivos empleados presentaba un efecto diferente en la misma matriz. LF presentó un efecto cohesivo con los componentes de Mater-Bi® que se demostró con el incremento de 200 % en la tenacidad, además se reportó un aumento en el módulo elástico y en la resistencia la tensión. UT mostró un efecto cohesivo acompañado de un efecto plastificante, lo que se verificó con el incremento en la resistencia al impacto del 100%. Mientras GR tuvo un efecto plastificante sobre la matriz, que permitió disminuir la temperatura de procesamiento del material e incrementar el alargamiento a la rotura en 370 %, resistencia al impacto en 250 % y la tenacidad en 480 %. El estudio muestra la viabilidad de usar colofonia y sus derivados como aditivos naturales en matrices de polímeros biodegradables, como en este caso el Mater-Bi®, permitiendo mantener la sostenibilidad del material en todas sus etapas de producción (Aldas, Ferri, et al., 2020).

Aldas et al. continuaron su trabajo con la matriz de Mater-Bi® NF 866 y con uso de los diferentes aditivos de colofonia en un porcentaje de 15% p/p, y en 2020 presentaron un estudio profundo sobre el efecto de los aditivos empleados en las propiedades microestructurales del Mater-Bi®. Las micrografías obtenidas mostraron que el Mater-Bi® NF 866 está compuesto principalmente por tres fases de polímeros biodegradables: polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT), almidón termoplástico amorfo (TPSa) y almidón termoplástico cristalino (TPSc), y que estas fases presentan baja cohesión que indica una

baja miscibilidad entre las fases. Los investigadores hallaron que la adición de colofonia y sus derivados mejoraron la miscibilidad y/o la solubilidad de los componentes del Mater-Bi® NF 866. La adición de LF mostró un aumento en la miscibilidad entre TPSa y TPSc, mientras que UT favoreció la solubilidad de TPSa en PBAT y la miscibilidad de todos los componentes. Finalmente, la colofonia aumento la solubilidad entre TPSa y TPSc, sin embargo, con este aditivo se observó una separación del PBAT de la fase de TPSa lo que volvió la estructura más rígida, pero a la vez incrementó la elongación a la rotura (Aldas, Rayón, et al., 2020).

En 2021, Aldas et al. utilizaron colofonia como un aditivo natural en mezclas de 80 % p/p PLA y 20 % p/p PBAT (PLA/PBAT) con el objetivo de mejorar la compatibilidad entre estos polímeros. Los materiales se procesaron mediante extrusión y moldeo por inyección y la colofonia se añadió en contenidos de 5, 10, 15 y 20 phr. Mediante un análisis microestructural los investigadores determinaron que el PBAT presenta una baja miscibilidad con el PLA y se distribuye en la matriz en forma de pequeños dominios con formas irregulares de menos de 0.5 μm . Además, se determinó que la adición de colofonia permitía la coalescencia de los dominios de PBAT, y que el contenido de colofonia permitía controlar el tamaño de estos dominios. Los autores hallaron que una concentración de 15 phr de colofonia permitió un incremento en la resistencia al impacto de la mezcla PLA/PBAT en un 80 % de su valor. Por último, la adición de colofonia permitió obtener películas con mayor hidrofobicidad y una mejor barrera al oxígeno, lo que puede ser de interés en la industria del embalaje de alimentos (Aldas, Ferri, et al., 2021).

En resumen, la colofonia y sus derivados han ganado interés como aditivos naturales de polímeros biodegradables ya que permiten una mejora de las propiedades térmicas y mecánicas de los diferentes materiales estudiados y al mismo tiempo permiten mantener la sostenibilidad del producto y del proceso productivo, favoreciendo una economía circular.

4.1.1. Procesos electrohidrodinámicos

La colofonia también se está usando en áreas nuevas e innovadoras, como en el caso de procesamientos por métodos electrohidrodinámicos, que, aunque es un área nueva para este material, los resultados obtenidos muestran un campo promisorio para la colofonia y sus derivados.

En 2011 Baek et al. reportaron por primera vez el uso de colofonia en procesos electrohidrodinámicos, específicamente en electrohilado (en inglés electrospinning) para la formación de fibras de electrohiladas. Los investigadores estudiaron cinco diferentes solventes: acetona, cloroformo, etanol, diclorometano, dimetilformamida y tetrahidrofurano, y se estudiaron diferentes concentraciones de colofonia. Los autores encontraron que dependiendo del solvente se obtenían microestructuras con diferentes formas, y que la uniformidad de las estructuras dependía de la concentración de colofonia en las soluciones. Los resultados mostraron que la combinación para obtener microfibras uniformes y lisas es usando diclorometano como solvente y una concentración de colofonia de 50 a 60 % p/p. Los autores sugieren el estudio de los parámetros del electrohilado para modificar las dimensiones de las microfibras (Baek et al., 2011).

En 2014, Nirmala et al. fabricaron microfibras de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) y colofonia para aplicaciones biomédicas. Se utilizó PCL con 10, 20 y 50 % p/p de soluciones de colofonia para preparar las mallas de nanofibras mediante electrohilado. Se observó que las nanofibras obtenidas estaban orientadas y que la colofonia se había incorporado correctamente en la estructura de estas, además se notó que el aumento de la concentración de colofonia en las formulaciones resultaba en nanofibras con mayores diámetros. El análisis de espectrometría infrarroja de transformada de Fourier (FTIR) reveló que la colofonia y la PCL tenían varios grupos de unión lo que hacía a las nanofibras estables. Finalmente, se investigó la actividad bactericida de las nanofibras y se determinó que la colofonia en un contenido de 50 % p/p mostraba actividad bactericida significativa. Los resultados obtenidos por los autores permiten posicionar a las nanofibras de PCL con colofonia como candidatas en el área de la biomedicina como filtros bactericidas o agentes de cicatrización de heridas (Nirmala et al., 2014).

En 2015 Nirmala et al. realizaron un estudio comparativo entre películas delgadas de colofonia y microfibras que se caracterizaron mediante técnicas morfológicas, estructurales y térmicas. Las películas delgadas de colofonia se obtuvieron mediante la técnica de evaporación de solvente y las microfibras se obtuvieron por el proceso de electrohilado. El estudio permitió una investigación comparativa basada en las alotropías de la colofonia y los resultados fomentan la aplicación de las fibras a base de colofonia electrohiladas para diversas áreas tecnológicas debido a su morfología estructural única (Nirmala et al., 2015).

4.2. Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación

Como punto de partida de una investigación científica es importante realizar una revisión documental de los trabajos previos relacionados con el tema de estudio o dentro del área de estudio que se está abordando. De manera se puede contextualizar la investigación y determinar las tendencias de investigación para establecer un punto de partida y tomar decisiones que permitan establecer los métodos oportunos para la consecución de los objetivos planteados.

4.2.1. Fuentes de información analizadas

Para la recolección y análisis de la información sobre el tema de estudio se realizó una serie de búsquedas en el “Citation Index” conocido como “Web of Science”, que permite el acceso y la consulta a siete bases de datos interrelacionadas, las cuales son:

- Colección principal de Web of Science
- Current Contents Connect
- Derwent Innovation index
- KCI-Korean Journal Darabase
- MEDLINE ®
- Russian Science Citation Index
- SciELO Citation Index

Se seleccionó Web of Science como fuente de información para el estudio del estado del arte debido a la gran cantidad de citas recogidas y a las herramientas de la plataforma que permiten un análisis estadístico eficiente y a la facilidad de obtener datos utilizando diferentes filtros o campos.

4.2.2. Funciones de búsqueda

Para poder recolectar la mayor cantidad de información y delimitarla dentro del área de interés se realizaron cuatro fases de búsqueda. Las dos primeras para demarcar el dominio de la investigación, la tercera fase para determinar el interés en las áreas de trabajo y técnicas de procesamiento que se quiere abordar, y la cuarta fase de búsqueda para establecer la pertinencia y relevancia de la investigación planteada en las áreas de interés.

La búsqueda de información documental se recopiló en el dominio de ciencia y tecnología, con las áreas de investigación en: ciencia de materiales, química, ingeniería, y ciencia de polímeros. Los parámetros de búsqueda ingresados en la Web of Science fueron los siguientes:

- Período de tiempo: 1900-2022
- Dominio de la investigación: “Science and technology”
- Áreas de investigación
 - “Materials Science”
 - “Chemistry”
 - “Engineering”
 - “Polymer Science”

Además de estos filtros, se prefirió como tipo de documento a aquellos enmarcados como “articles”, los cuales permiten acceder a la información más relacionada al tipo de la investigación experimental, realizada en esta tesis doctoral.

Cabe señalar que todas las búsquedas se realizaron en inglés, debido a que este idioma se ha impuesto como la principal lengua de comunicación en la ciencia. Además, la ciencia se divulga en revistas científicas y la gran mayoría de las más relevantes se editan en inglés.

4.2.3. Análisis de la documentación y estudio estadístico por año de publicación

4.2.3.1. Primera fase de búsqueda

La primera fase de búsqueda bibliográfica se orientó a centrar el tema de estudio y demarcar los límites de la investigación, por lo que se investigó de manera general la documentación que genera la búsqueda con palabras claves relacionadas al presente trabajo, las cuales son: biopolímeros, resina de pino, colofonia. De este modo, los términos de búsqueda inicial, en inglés fueron:

- biopolymers
- pine resin
- gum rosin OR colophony

Dado que las palabras “gum rosin” y “colophony” son sinónimos, se utilizó el operador “booleano” OR para determinar el número de artículos que tuvieran al menos uno de los dos términos.

En la Tabla I-8 se reportan los resultados obtenidos de cada término en la primera fase de búsqueda, se puede ver el número de publicaciones desde el año 1900 hasta la actualidad (2022), el número de citas en el mismo intervalo de tiempo y un indicador de impacto que es el h-index. El h-index indica el número h de artículos que tienen como tema el término de búsqueda que han sido citados al menos h veces.

Tabla I-8. Resultados obtenidos de la primera fase de búsqueda.

Término de búsqueda	Total de publicaciones	Total de citas	h-index
Biopolymers	10414	-	-
Pine resin	1485	27459	66
Gum rosin OR colophony	1227	32264	81

Se puede constatar que las investigaciones con el término “biopolymers” tienen un alto interés dentro de las áreas de estudio seleccionadas (“Materials Science”, “Chemistry”, “Engineering” y “Polymer Science”, con un total de dieciocho mil publicaciones, y con una base de datos tan extensa que no resulta factible obtener la tendencia en la investigación,

el total de citas o el h-index. En cuanto a los términos “pine resin” y “gum rosin or colophony” se ha encontrado que el número total de publicaciones es similar en los dos casos, sin embargo, se observa que el número total de citas es mayor en doce mil unidades en el término “gum rosin or colophony” que en “pine resin”, de igual forma el h-index es más alto con el término de búsqueda “gum rosin or colophony”.

En las Figura I-20 y Figura I-21 se puede ver el número total de publicaciones y el número de citas en función de tiempo, desde el año 1900 hasta el 2022.

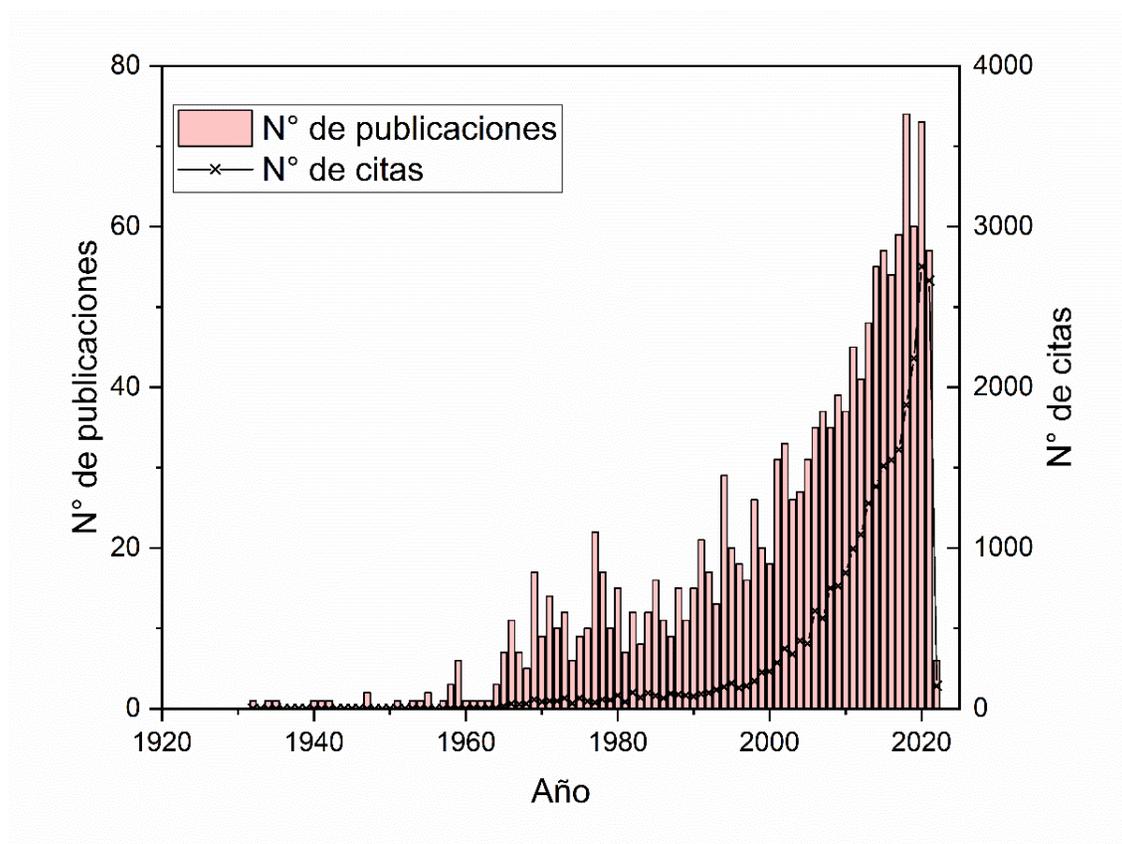


Figura I-20. Análisis estadístico por año de publicación del término “Pine resin”.

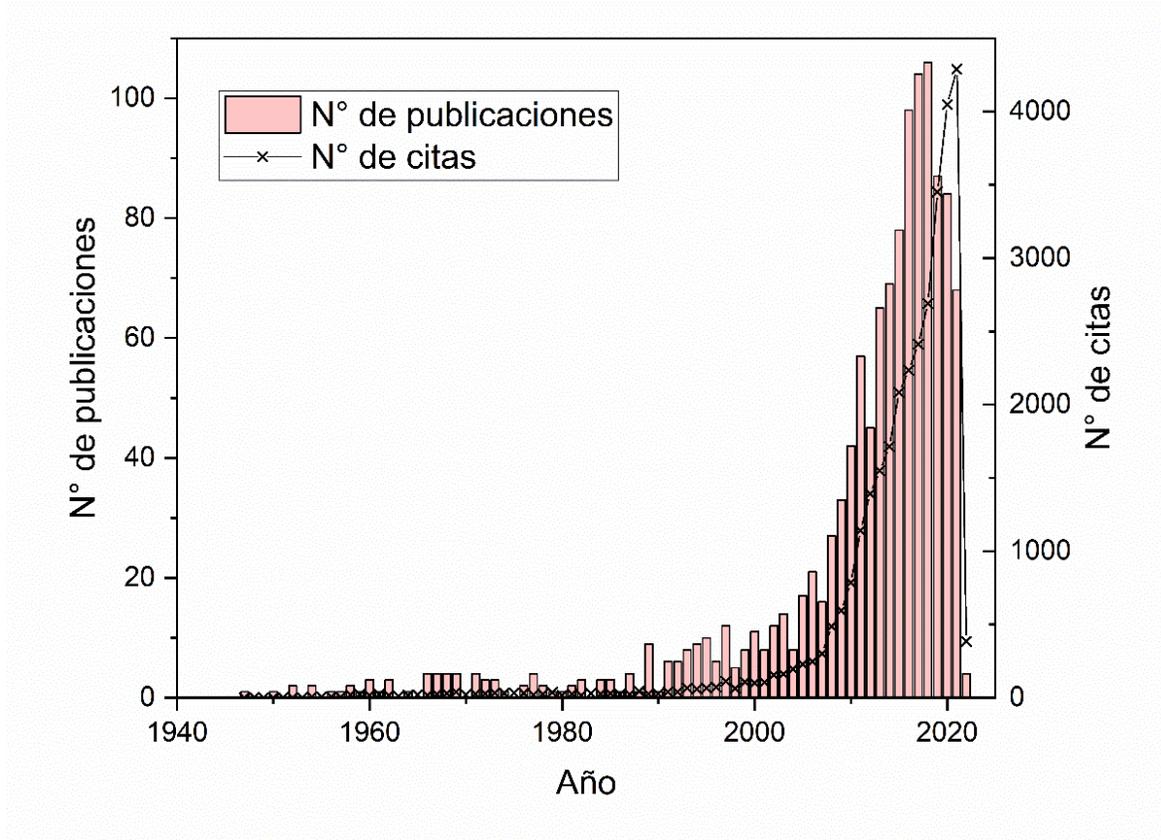


Figura I-21. Análisis estadístico por año de publicación del término “Gum rosin” OR “colophony”.

En la Figura I-20 se observa que, en las áreas de interés, existen publicaciones sobre resina de pino “pine resin” desde 1930, sin embargo, las citas empiezan a aparecer en el año 1970 y que a partir del año 2000 presenta una tendencia exponencial, lo que muestra el interés existente en este término. El mayor número de publicaciones con el término “pine resin” se produce en el año 2017 después de lo que las publicaciones disminuyen. Sin embargo, el número de citas continúa aumentando hasta la actualidad.

Por otro lado, en la Figura I-21 se observa que el término colofonia “gum rosin OR colophony” presenta publicaciones desde 1950 y las citas comienzan a darse en 1990, de igual forma a partir del año 2000 la investigación en esta temática toma una tendencia exponencial, con una pendiente mayor que la del término resina de pino. De igual forma la mayor cantidad de publicaciones con el término “gum rosin OR colophony” se produce en el año 2017 y después disminuye considerablemente. Sin embargo, se observa que el número de citas sigue aumentando hasta la actualidad. Esto indica que el interés en estos

temas ha crecido de forma considerable y que actualmente se encuentran en un grado de apogeo para la investigación.

Los resultados obtenidos indican que el término “pine resin” es un término más general y que engloba a la colofonia “gum rosin or colophony”, ya que como se indicó en el anterior capítulo la colofonia es un componente de la resina de pino, que se obtiene por destilación. Además, se puede deducir que en las áreas seleccionadas los derivados de la resina de pino presentan un mayor interés que la resina de pino en su forma pura para su uso en la ciencia de materiales y en los materiales poliméricos. Es por este motivo que para las siguientes fases de búsqueda bibliográfica el término “pine resin” será descartado y solo se usará el término “gum rosin or colophony”.

4.2.3.2. Segunda búsqueda

Debido a la cantidad de publicaciones con el tema “biopolymers” se refino la búsqueda con la ayuda del operado booleano AND y tres biopolímeros con los que se ha planteado trabajar: poli (ϵ -caprolactona) “polycaprolactone”, poli (butileno adipato co-tereftalato) “Polybutylene adipate terephthalate” y almidón termoplástico “thermoplastic starch”, de manera que los términos de búsqueda quedaron como se indica a continuación:

- Biopolymers AND Polycaprolactone
- Biopolymers AND Polybutylene adipate terephthalate
- Biopolymers AND Thermoplastic starch

Los resultados de la segunda fase de búsqueda se presentan en la Tabla I-9. Se puede ver que al seleccionar biopolímeros específicos se encuentran datos concretos con los que se pueden hacer estudios estadísticos.

Tabla I-9. Resultados obtenidos de la segunda fase de búsqueda

Término de búsqueda	Total de publicaciones	Total de citas	h-index
Biopolymers AND polycaprolactone	182	6351	44
Biopolymers AND Polybutylene adipate terephthalate	9	120	4
Biopolymers AND Thermoplastic starch	153	3852	30

En la Tabla I-9 se puede ver que de los tres biopolímeros seleccionados la poli (ϵ -caprolactona) (PCL) y el almidón termoplástico (TPS) tienen un mayor número de publicaciones, mientras que el poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) presenta solo 9 publicaciones que cumplen con los parámetros de búsqueda. No obstante, el interés en el PCL y en el TPS se verifican con el h-index, y el del PBAT con el número de citas. Esto indica que los artículos publicados se están usando como referencia en investigaciones, lo que sugiere que existe interés en estos biopolímeros y que los trabajos realizados han tenido impacto.

En la Figura I-22 se presenta la tendencia del número de publicaciones y citas de los términos “biopolymers” AND “polycaprolactone” y el año de publicación. Se puede ver que las publicaciones sobre la PCL aumentan de forma considerable a partir del año 2007 y el crecimiento del número de citas sigue la misma tendencia. Se puede ver que actualmente el estudio con PCL actualmente es un tema de interés en las áreas de estudio de esta investigación (“Materials Science”, “Chemistry”, “Engineering” y Polymer Science”).

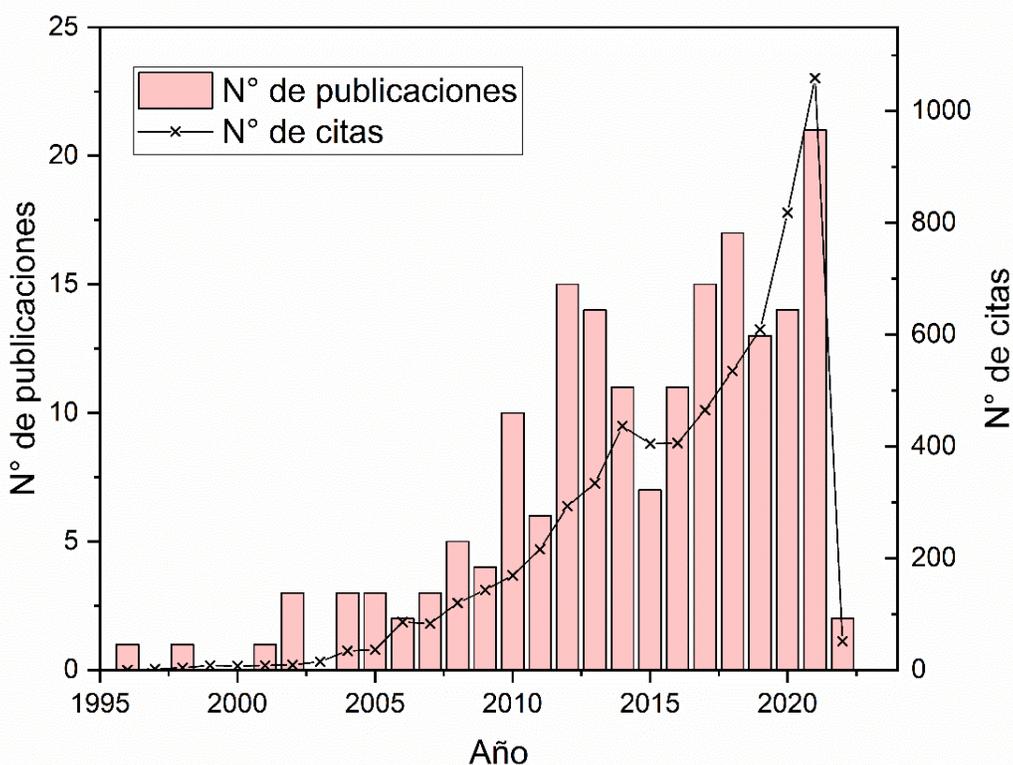


Figura I-22. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Biopolymers AND polycaprolactone.

En la Figura I-23 se presenta el gráfico estadístico de las publicaciones por año del término “biopolymers” AND “polybutylene adipate terephthalate”. En el gráfico se observa que las publicaciones con respecto a este biopolímero son recientes, desde el año 2012, lo que explica el bajo número de publicaciones de este biopolímero. A pesar del bajo número de publicaciones, se puede ver que el número de citas que presentan las publicaciones sobre este tema aumentan con una tendencia exponencial desde el 2013 hasta la actualidad. Esto indica, por un lado, que el estudio sobre el PBAT sirve como base para nuevos trabajos de investigación en las áreas de interés, y por otro lado que el interés en este biopolímero está incrementando en la comunidad científica.

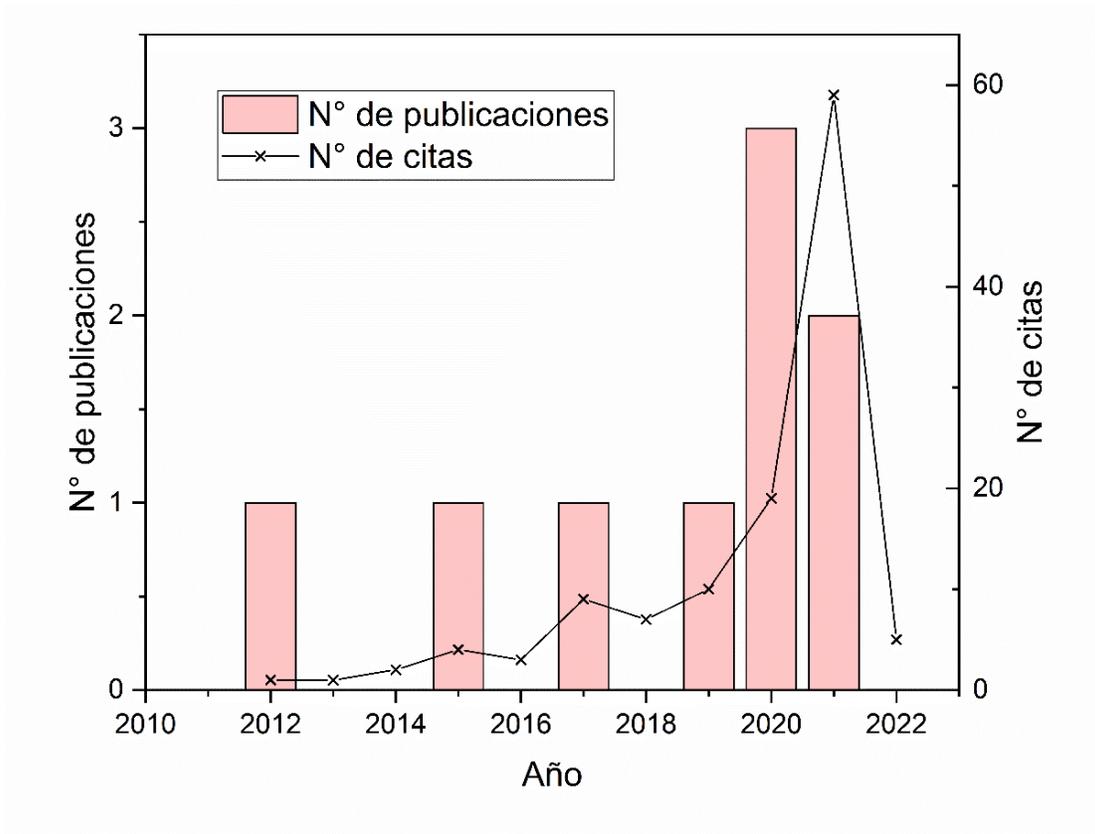


Figura I-23. Análisis estadístico por año de publicación de los términos “Biopolymers” AND “Polybutylene adipate co-terephthalate”.

En número de publicaciones y de citas con respecto al tiempo del término “biopolymers” y “thermoplastic starch” se presenta en la Figura I-24. Se puede ver que existen publicaciones sobre TPS desde 1995, sin embargo, desde el 2007 se observa un aumento importante en el número de publicaciones sobre este tema. El número de publicaciones y el número de citas aumentan de forma exponencial desde el 2007 hasta la actualidad.

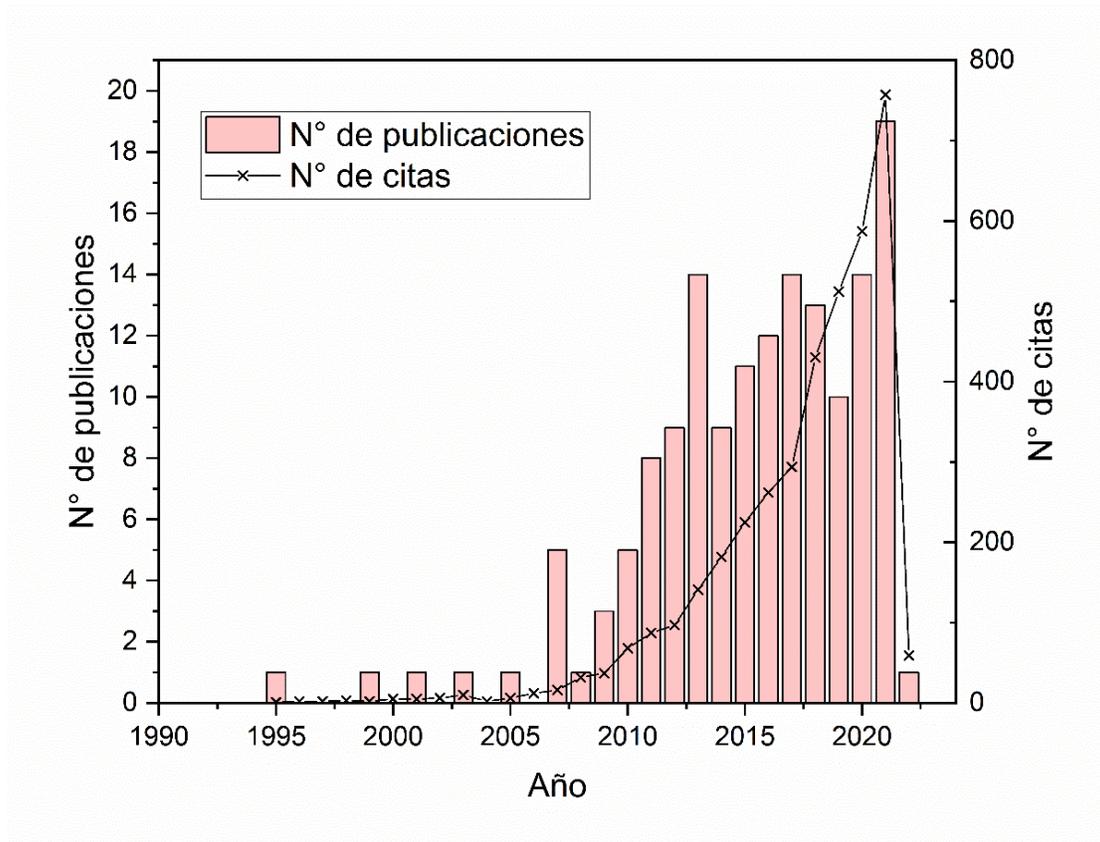


Figura I-24. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Biopolymers AND Thermoplastic starch.

Los resultados de la segunda fase de búsqueda indican que el interés en el estudio de los biopolímeros seleccionados ha incrementado a partir de los años 2000. Además, las tendencias registradas en los gráficos estadísticos, tanto del número de citas como del número de publicaciones, indican que el estudio de estos biopolímeros es un tema de interés actual y con una proyección creciente para el futuro.

4.2.3.3. Tercera búsqueda

La tercera fase de búsqueda sirvió para establecer la pertinencia de los métodos de procesamiento propuestos para la presente investigación que son el procesamiento por extrusión y modelo por compresión, manufactura aditiva o impresión 3D, y electrohilado o electropulverizado. Además, se realizó una búsqueda para determinar el interés en la

colofonia con los biopolímeros. Los términos de búsqueda empleados en esta fase son los siguientes:

- Extrusion and injection moulding AND biopolymers
- (3D-printing OR additive manufacturing) AND biopolymers
- (Electrospinning OR electrospraying) AND biopolymers
- Gum rosin AND biopolymers

En la Tabla I-10 se muestran los resultados de la tercera fase de búsqueda. Se observa que el término extrusión y moldeo por inyección con biopolímeros no tiene tantas publicaciones como los otros términos. Esto puede ser a que el proceso de extrusión y moldeo por inyección es un método usado en mayor medida con polímeros de origen fósil o polímeros convencionales. Aunque el término extrusión y moldeo por inyección con biopolímeros presenta un bajo número de publicaciones es importante utilizar este método como referencia, ya que es un método conocido y es el que se utiliza generalmente a nivel industrial. De hecho, el alto número de citas indica que el término tiene un alto impacto y que las publicaciones se usan como base en nuevos estudios.

Tabla I-10. Resultados obtenidos de la tercera fase de búsqueda

Término de búsqueda	Total de publicaciones	Total de citas	H-index
Extrusion AND injection moulding AND biopolymers	64	1842	19
(3D-printing OR additive manufacturing) AND biopolymers	141	8104	40
(Electrospinning OR electrospraying) AND biopolymers	323	12486	54
Gum rosin AND biopolymers	26	438	12

El término impresión 3D y electrohilado y electropulverizado con biopolímeros presentan un alto número de publicaciones, así como de citas, siendo el electrohilado y electropulverizado el término que tiene un mayor impacto, que se refleja en el número de citas y el h-index. No obstante, los dos temas tienen un alto interés en el área de los biopolímeros.

Finalmente se puede ver que el término de búsqueda “gum rosin” y “biopolymers” tiene pocas publicaciones, así como un menor número de citas, lo que muestra que no hay muchos estudios con que relacionen estos términos, lo que puede mostrar una oportunidad para la investigación.

En la Figura I-25 se presenta el gráfico del número de publicaciones por año de los términos Extrusion AND injection moulding AND biopolymers. Se puede ver que existen publicaciones que contienen estos términos desde el año 2000 y, que desde el año 2007 existe un crecimiento con una tendencia exponencial en el número de publicaciones que contienen estos términos. Se observa, además, que el número de citas sigue la tendencia del número de publicaciones. El incremento en el número de publicaciones de estos términos coincide con el año de incremento en el número de publicaciones de los biopolímeros (2007), lo que corrobora que la técnica de extrusión y modelo por inyección es de interés en el estudio de biopolímeros.

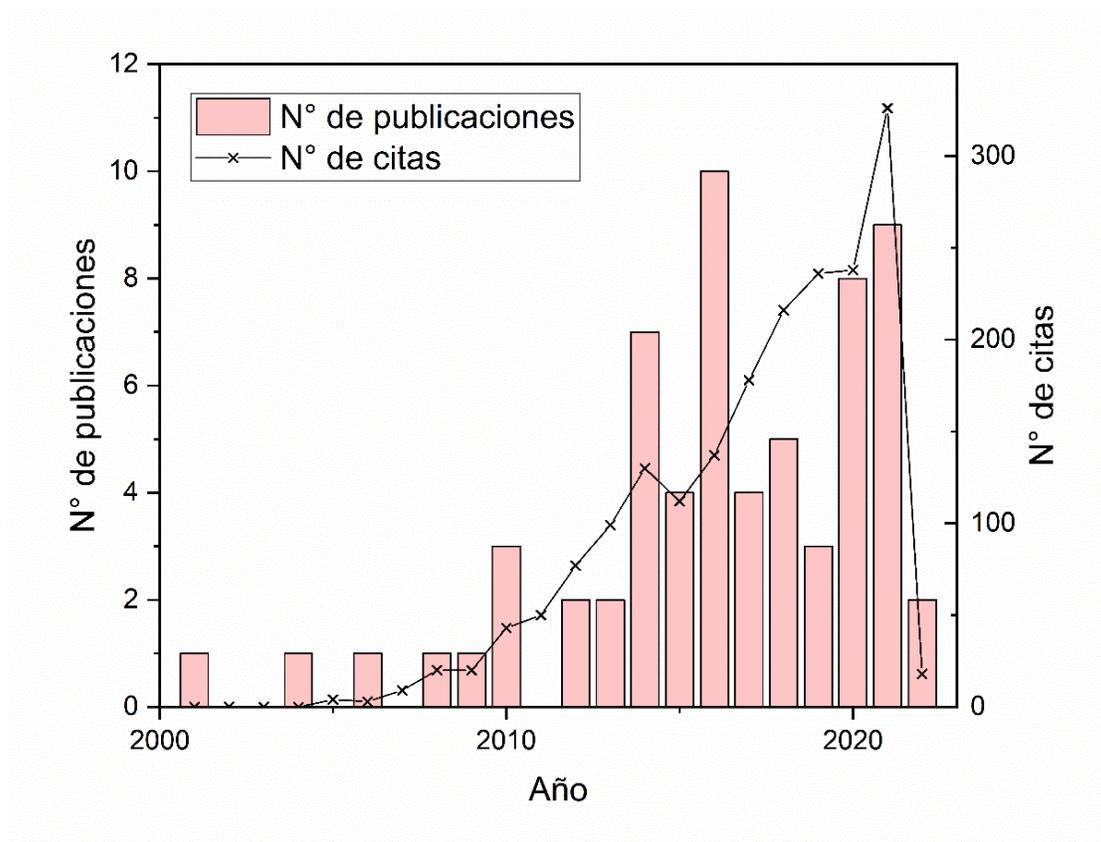


Figura I-25. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Extrusion AND injection moulding AND biopolymers.

El análisis estadístico por año de publicación de los términos (3D-printing OR additive manufacturing) AND biopolymers se presenta en la Figura I-26. Se puede ver que el número de publicaciones que contienen los términos indicados experimenta un incremento en el 2007, sin embargo, la tendencia de crecimiento tanto del número de publicaciones como del número de citas es mucho más pronunciada que con los términos extrusion AND injection moulding AND biopolymers, lo que puede indicar que hay un mayor interés en el estudio de los biopolímeros con la técnica de impresión 3D.

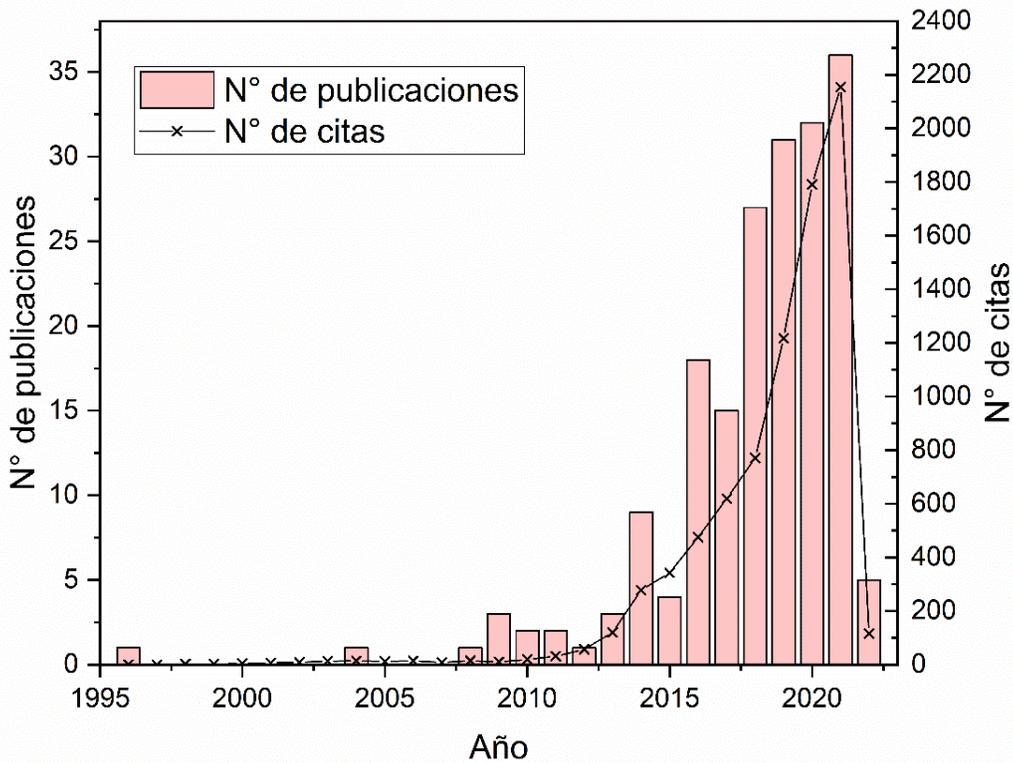


Figura I-26. Análisis estadístico por año de publicación de los términos (3D-printing OR additive manufacturing) AND biopolymers.

En la Figura I-27 se muestra el estudio estadístico por año de los términos electrospinning OR electrospraying AND biopolymers. Al igual que los términos anteriores de esta fase de búsqueda, se observa que el aumento en número de publicaciones empieza en 2007 y que sigue una tendencia de crecimiento exponencial.

La relación entre los tres términos de búsqueda analizada es la palabra biopolymers (biopolímeros) y por lo tanto se puede deducir que el interés en el tema de los biopolímeros

ha producido un aumento en las diferentes técnicas de procesamiento de polímeros, técnicas que pueden ser convencionales como la extrusión o el moldeo por inyección o técnicas innovadoras como la impresión 3D o el electrohilado o electropuvelizado. Los gráficos estadísticos sugieren que el interés creciente en el estudio de los biopolímeros ha dado lugar a un incremento en el interés en otras áreas, lo que es favorable para la investigación ya que esto permite abrir nuevos campos de investigación.

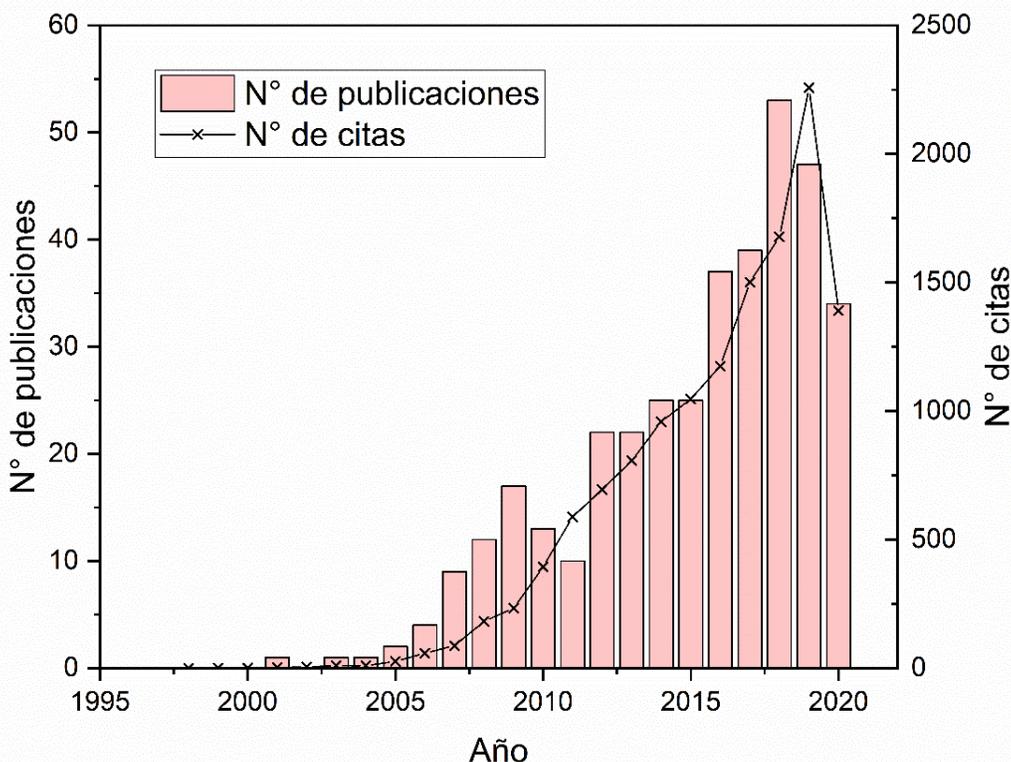


Figura I-27. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Electrospinning OR electrospaying AND biopolymers.

Finalmente, en la Figura I-28 se presenta el estudio estadístico del número de publicaciones por año de los términos gum rosin AND biopolymers. Se puede ver que la primera publicación con los dos términos se presenta en 2010 y que a partir de esta fecha se han realizado estudios constantes que relacionan estos dos términos. El número de publicaciones no alto como en los otros términos alcanzan un máximo de 4 publicaciones por año. Sin embargo, la falta de investigación en este tema es beneficioso para esta investigación ya que se puede ver que es un campo de interés poco explorado y por lo tanto

se requieren estudios para determinar el efecto de la colofonia en el campo de estudio de lo biopolímeros.

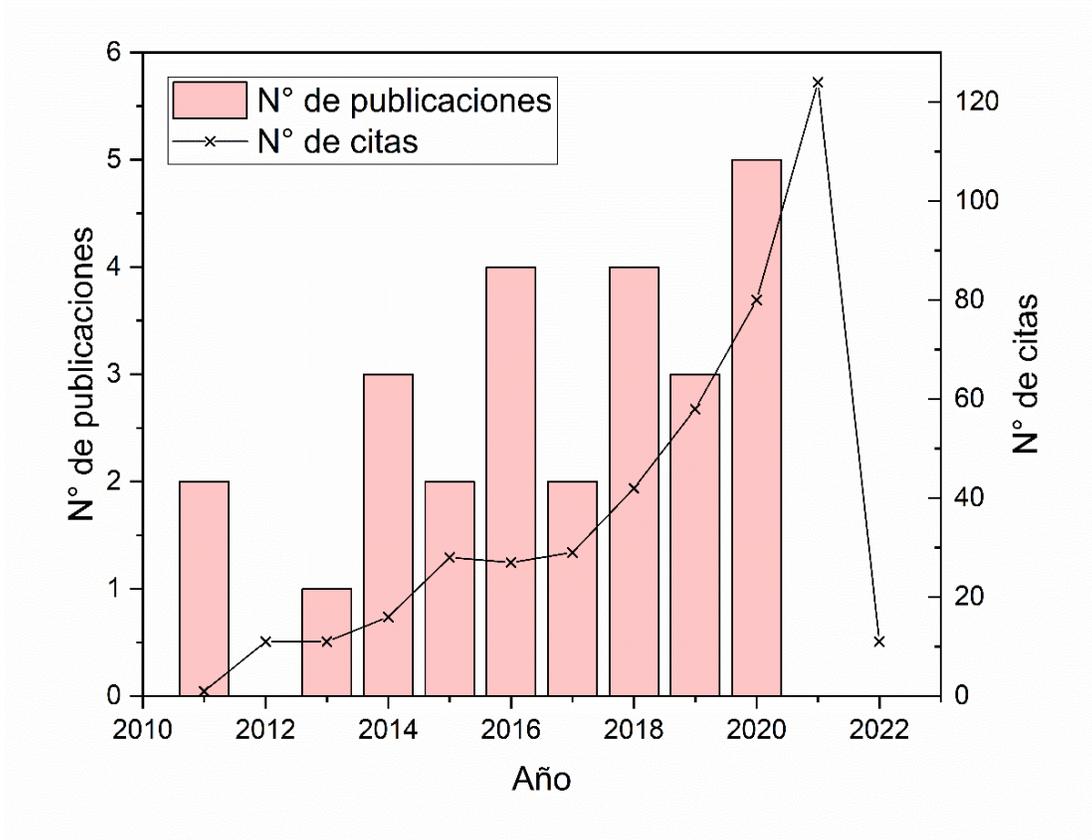


Figura I-28. Análisis estadístico por año de publicación de los términos Gum rosin AND biopolymers.

4.2.3.4. Cuarta búsqueda

Para determinar la relevancia de realizar un estudio sobre el uso de colofonia en diferentes áreas de procesamiento de polímeros y biopolímeros como extrusión, impresión 3D y electrohilado o electropulverizado, se realizó una cuarta fase de búsqueda, con los siguientes términos:

- Extrusion AND injection moulding AND Gum rosin
- 3D-printing AND Gum rosin
- Electrospinning AND Electrospraying AND Gum rosin

Los resultados de esta última fase de búsqueda se presentan en la Tabla I-11. Se puede ver que los términos presentan pocas publicaciones, y en el caso de la impresión 3D no existen datos.

Tabla I-11. Resultados obtenidos de la cuarta fase de búsqueda

Término de búsqueda	Total de publicaciones	Total de citas	h-index
Extrusion AND injection moulding AND Gum rosin	3	43	3
(3D-printing OR additive manufacturing) AND gum rosin	No hay datos	No hay datos	No hay datos
Electrospinning OR electrospaying AND gum rosin	No hay datos	No hay datos	No hay datos

Las investigaciones realizadas con estos términos son recientes para el término extrusion AND injection moulding AND gum rosin, en Web of Science la primera publicación de este tema es “Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic” de Aldas et al. y se registra en 2020, sin embargo, en otros buscadores se ha encontrado una publicación previa, en 2017, de Arrieta et al. titulada “Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC”, las dos publicaciones se mencionan en el acápite anterior.

Para el término electrospinning AND electrospaying AND gum rosin Web of Science no presenta registros, sin embargo, una búsqueda sobre gum rosin permitió determinar que una publicación sobre estos métodos se registra en 2011 con la publicación titulada “Electrospun cross linked rosin fibers” de Baek et al.

Los resultados del estudio estadístico por año sugieren, por un lado, que existe un naciente interés de investigación de la colofonia como aditivo en polímeros biodegradables con una tendencia creciente. Por el otro lado, en aplicaciones no convencionales como manufactura aditiva (impresión 3D) o procesos electrohidrodinámicos los datos sugieren que existe un campo de investigación no explorado para desarrollar nuevos estudios sobre el uso de colofonia y sus derivados.

II.OBJETIVOS

1. Objetivos

1.1. Objetivo general

Aditivar materiales biodegradables mediante el uso de derivados de colofonia.

1.2. Objetivos específicos

- Caracterizar la colofonia en términos de propiedades térmicas y microestructurales.
- Desarrollar y caracterizar materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable y como aditivo la colofonia y sus derivados.
- Desarrollar y caracterizar formulaciones de termoplástico biodegradable de alto rendimiento medioambiental con el empleo de colofonia y sus derivados como aditivo.
- Definir, implementar y validar a escala de laboratorio una metodología alternativa como el electrospraying para implementación de colofonia a una matriz polimérica.
- Optimizar los parámetros de electrospraying de la colofonia en términos de voltaje, distancia y caudal de la solución.

2. Planificación de la investigación

Para lograr los objetivos trazados en esta tesis doctoral el trabajo se ha estructurado en cuatro bloques que se explican a continuación y cuyo esquema se presenta en la Figura II-1:

Bloque I. Caracterización de la colofonia

Capítulo 1. Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas

Bloque II. Desarrollo y caracterización de materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable y como aditivo colofonia y sus derivados

Capítulo 2. Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección

Capítulo 3. Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en policaprolactona (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D)

Bloque III. Desarrollo y caracterización de materiales termoplásticos utilizando como base un polímero biodegradable de alto rendimiento ambiental y como aditivo colofonia y sus derivados

Capítulo 4. Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión

Bloque IV. Optimización e implementación del proceso de electrospraying para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas

Capítulo 5. Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas

Capítulo 6. Optimización del proceso de electrospulverización para obtener microesferas de colofonia

Capítulo 7. Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar laminas bicapa

Capítulo 8. Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas quirúrgicas

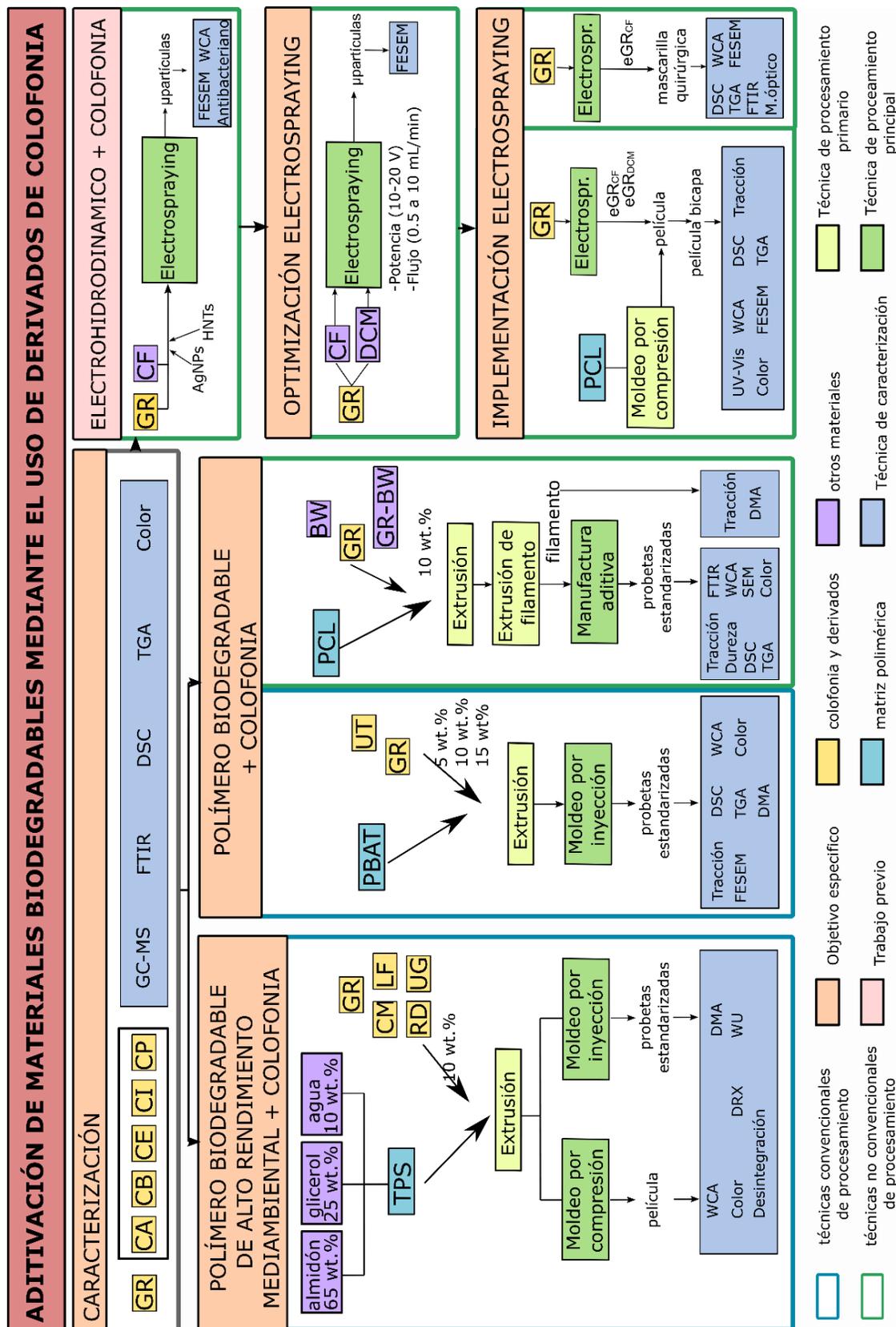


Figura II-1. Esquema de planificación de la investigación

III. MATERIALES Y MÉTODOS

1. Materiales

Los materiales utilizados en esta tesis doctoral se detallan a continuación

En el estudio de la caracterización de la colofonia se emplearon las siguientes colofonias comerciales:

1. Colofonia suministrada por Aldrich Chemistry (Mostoles, España), etiquetada como CA.
2. Colofonia de Brasil, proporcionada por Luresa Resinas S.L (Segovia, España), etiquetada como CB.
3. Colofonia de España, surtida por Industrial Resinera Valcan S.A (Cuenca, España), etiquetada como CE.
4. Colofonia de Indonesia, suministrada por United Resins (Figueira da Foz, Portugal), etiquetada como CI.
5. Colofonia de España, del pino marítimo de la región de Segovia, etiquetada como CP.

Las propiedades de las colofonias empleadas se presentan en la Tabla III-1 y una imagen de cada colofonia se muestra en la Figura III-1

Tabla III-1. Propiedades de las diferentes colofonias estudiadas

Colofonia	Etiqueta	Punto de reblandecimiento (°C)	Número ácido
Colofonia Sigma-Aldrich	CA	76	167
Colofonia de Brasil	CB	76	167
Colofonia de España, Cuenca	CE	-	-
Colofonia de Indonesia	CI	81	188
Colofonia de España, Segovia	CP	-	-

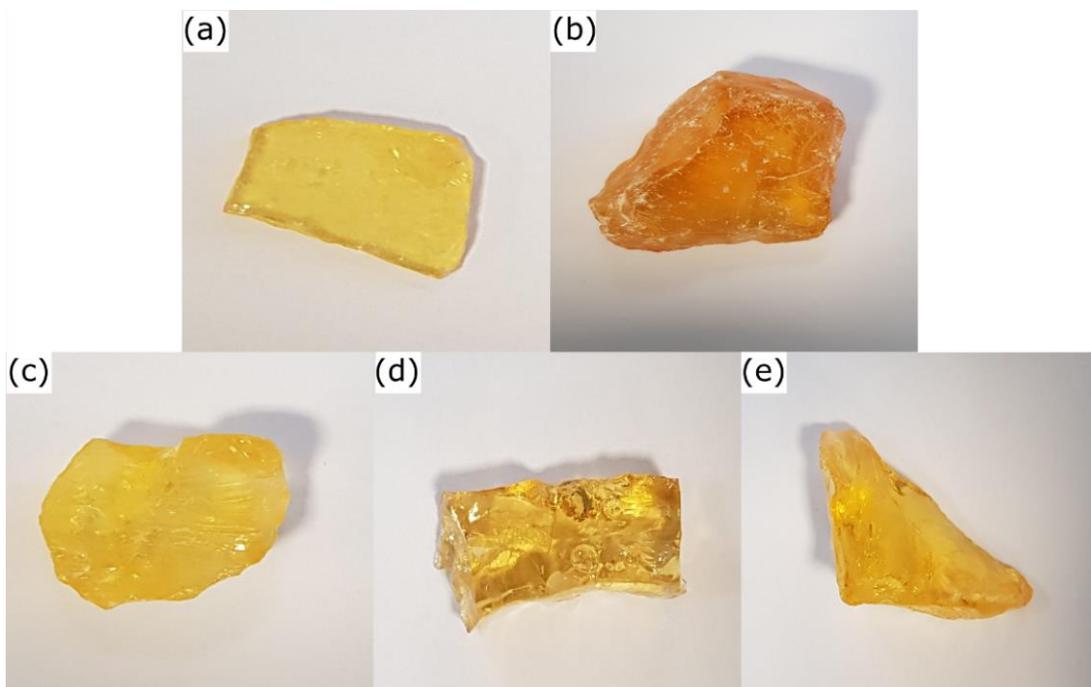


Figura III-1. Fotografías de las colofonias (a) CA, (b) CB, (c) CE, (d) CI, y (e) CP

El estudio de la aditivación de colofonia y derivados en matrices poliméricas mediante técnicas convencionales de procesamiento se dividió en dos partes

En la primera parte se analizó el efecto de colofonia y derivados como aditivo para mejorar la procesabilidad del PBAT. Para este estudio se empleó poli (butilen adipato-co-tereftalato) (PBAT) de la marca Biocosafe™ de Xinfu Pharmaceutical Co. Ltd (Zhejiang, China) que tiene una densidad de $1,25 \text{ g/cm}^3$ y un índice de fluidez (MFI) de 6 g/10 min a $190 \text{ }^\circ\text{C}$. Como aditivos se utilizaron dos derivados de resina de pino como aditivos, colofonia y pentaeritritol éster de colofonia. La colofonia con punto de reblandecimiento de $76 \text{ }^\circ\text{C}$ y número ácido 167, etiquetada como GR, fue suministrada por Sigma-Aldrich (Mostoles, España). El pentaeritritol éster de colofonia (Unik Tack P100) con punto de reblandecimiento de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y número ácido 15, etiquetada como UT, fue proporcionada por United Resins (Figueira da Foz, Portugal). Las imágenes de los materiales se presentan en la Figura III-2.



Figura III-2 (a) PBAT, (b) colofonia y (c) pentaeritritol éster de colofonia

En la segunda parte del estudio se analizó el efecto de colofonia y cuatro derivados de colofonia como aditivos para la elaboración de películas de TPS para empaqueo de alimentos se emplearon materiales para la preparación de almidón termoplástico y aditivos para el este polímero.

Para la elaboración de almidón termoplástico se empleó almidón de maíz de grado alimenticio con un contenido de 27 % de amilosa proporcionado por Cargill (Barcelona, España). Como plastificantes se usaron agua destilada en un contenido de 10 % p/p y glicerol en un contenido de 25 % p/p. El glicerol con un 99 % de pureza se obtuvo de Panreac (Barcelona, España).

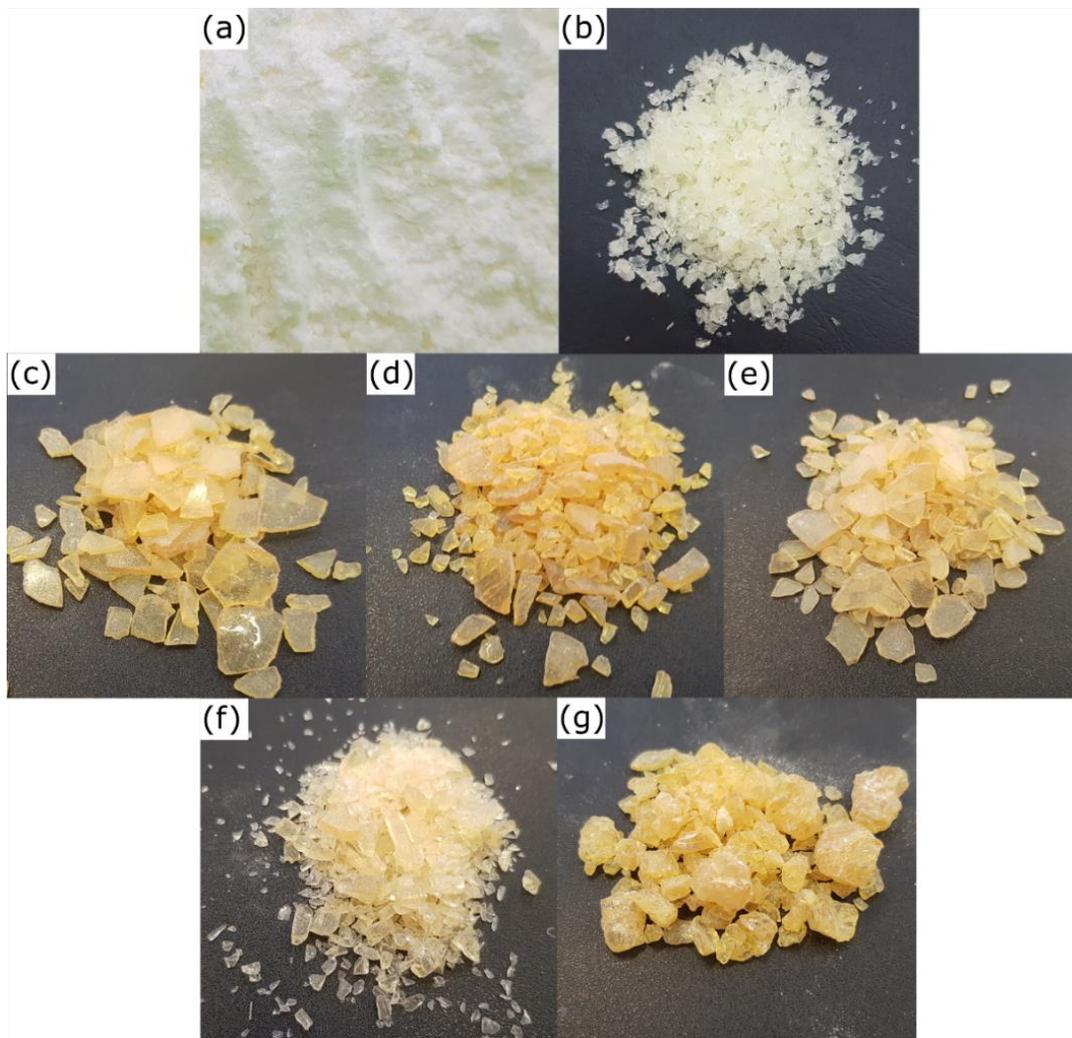
Posteriormente se procesó el TPS con la colofonia y cuatro derivados de colofonia que se añadieron en un contenido de 10 % p/p de a formulación de almidón termoplástico. La colofonia y los derivados de colofonia empleados se enlistan a continuación, y sus propiedades se presentan en la Tabla III-2..

1. Colofonia suministrada por Sigma-Aldrich (Mostoles, España).
2. Colmodif R-330 obtenida de Luresa Resinas S.L. (Segovia, España): colofonia modificada con anhídrido maleico.
3. Lurefor 125 resin suministrada por Luresa Resinas S.L. (Segovia, España): pentaeritritol éster de colofonia.
4. Residis 455 suministrada de Luresa Resinas S.L. (Segovia, España): colofonia desproporcionada.
5. Unik Gum G88 proporcionado por United Resins (Figueira da Foz, Portugal): glicerol éster de colofonia.

Tabla III-2. Propiedades de la colofonia y los derivados de colofonia empleados como aditivos del TPS

Aditivo	Etiqueta	Punto de reblandecimiento (°C)	Número ácido
Colofonia	GR	76	167
Colmodif R-330	CM	123	252
Lurefor 125	LF	125	11,9
Residis 455	RD	74,6	157
Unik Gum G88	UG	87	7

En la Figura III-3 se presentan imágenes de los materiales usados para preparar el almidón termoplástico y de los aditivos de colofonia y derivados de colofonia usados.

**Figura III-3. (a) almidón, (b) TPS, (c) GR, (d) CM, (e) UG, (f) LF, y (g) RD**

En la aditivación de colofonia en matrices poliméricas mediante técnicas no convencionales de procesamiento se realizaron dos trabajos, uno para el análisis de colofonia como aditivo en procesos de manufactura aditiva y otro para procesos electrohidrodinámicos.

En el estudio de colofonia como aditivo en manufactura aditiva se utilizó como matriz poli (ϵ -caproalctona) Capa™ 6800 de grado comercial de Perstorp UK Ltd. (Warrington, Reino Unido), con una densidad de 1,15 g/cm³ y un índice de fluidez (MFI) de 2-4 g/10 min (160 °C, 2,16 kg). Como aditivos se emplearon colofonia y cera de abeja. La colofonia (GR) fue suministrada por Luresa Resinas S.L. (Segovia, España). La cera de abeja (BW) fue adquirida a través de un apicultor profesional del Depósito Municipal de Abejas de Alcoy (Alcoy, España). La cera de abeja tenía un punto de fusión de 63 °C. Fotografías de los materiales se presentan en la Figura III-4.

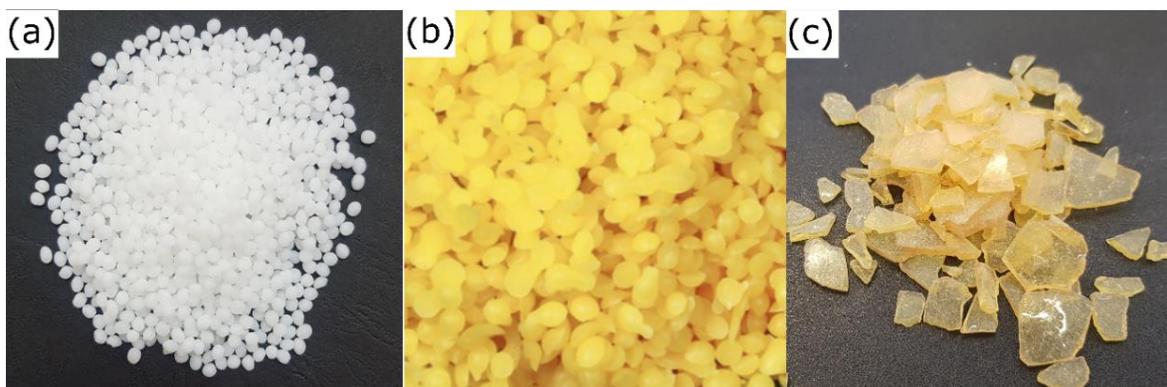


Figura III-4. a) PCL, b) BW y c) GR

En el estudio de colofonia en procesos electrohidrodinámicos, se realizaron tres etapas, un estudio previo, la optimización del proceso y la implementación en matrices poliméricas.

Para el estudio previo se utilizó colofonia (GR) fue suministrada por Luresa Resinas S.L. como matriz, y como carga se emplearon nanopartículas de plata (AgNPs) (número CAS 7440-22-4) y nanotubos de haloisita (HNTs) (número CAS 1332-58-7) que se obtuvieron de Sigma-Aldrich (Darmstadt, Alemania). Como disolvente se empleó cloroformo suministrado por Panreac (Barcelona, España) con densidad 1,325 g/cm³ a 20°C y 99,8% de pureza.

En la optimización del proceso del proceso de electrospaying se utilizó colofonia de grado comercial proporcionada por Sigma-Aldrich (Mostoles, España). Como solventes se usaron cloroformo (CF) y diclorometano (DCM). El cloroformo fue suministrado por Panreac (Barcelona, España) y tenía una densidad de $>1,48 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 99,8% de pureza, el diclorometano fue provisto por Sigma-Aldrich (Madrid, España) y tenía una densidad de $1,325 \text{ g/cm}^3$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y 99,8% de pureza.

Para la fabricación de la capa exterior de la película bicapa se emplearon micropartículas de colofonia obtenidas con los parámetros optimizados y para la capa interior se empleó poli (ϵ -caprolactona) Capa™ 6800 suministrada por Perstorp UK Ltd. (Warrington, Reino Unido). Y para el recubrimiento de mascarillas quirúrgicas se empleó colofonia (GR) de Sigma-Aldrich (Mostoles, España) y como solvente se empleó cloroformo de Panreac (Barcelona, España). Las mascarillas empeladas fueron mascarillas quirúrgicas comerciales de tres capas homologada por la norma UNE 0064.

2. Técnicas de caracterización de materiales poliméricos

Las propiedades de los polímeros, como en todos los materiales, en general dependen de tres factores que están interrelacionados entre sí: (i) propiedades intrínsecas, (ii) propiedades de procesamiento y (iii) propiedades del producto. Las propiedades intrínsecas se refieren a la sustancia, son inherentes al polímero y presentan reproducibilidad en sus medidas, además son las que permiten que el polímero se procese de una u otra manera de forma eficaz. Las propiedades de procesamiento son las que se añaden al material durante su transformación (e.g. forma, orientación), y en los polímeros estas propiedades tienen una influencia decisiva ya que su estructura física es muy sensible a las condiciones de procesamiento y puede variar de forma considerable para una misma estructura química. Mientras que las propiedades del material plástico son el resultado de la combinación de las propiedades intrínsecas con las propiedades del procesamiento del polímero, como son las fuerzas cohesivas, la densidad de empacamiento molecular, la cristalinidad, la movilidad molecular, la morfología, fenómenos de relajación, y, que en conjunto determinan el comportamiento del material plástico (Krevelen & Nijenhuis, 2009).

El conocimiento de las propiedades intrínsecas del polímero, los parámetros de procesamiento y la evaluación de las propiedades del producto después del procesamiento son vitales para determinar el comportamiento del material, seleccionar las mejores condiciones de procesamiento y predecir una aplicación adecuada para el producto final (Krevelen & Nijenhuis, 2009). En este contexto los métodos de análisis y caracterización de polímeros son esenciales para obtener información de cuándo y cómo puede fallar el material para realizar control de calidad y caracterizar aspectos de la respuesta del material a estímulos mecánicos, térmicos o químicos, o para conocer su estructura (Bergström, 2015). Con este fin existen diversas técnicas de caracterización de materiales poliméricos, sin embargo, en este capítulo se presentará las más comunes y útiles.

2.1. Técnicas de caracterización mecánica

Los materiales poliméricos deben soportar cargas mecánicas en algún momento durante su procesamiento y a lo largo de su vida en servicio, por lo que la caracterización mecánica es importante para la selección del método de procesamiento, un diseño rentable del producto, una adecuada elección del material a usar en base a sus prestaciones, y para dar una garantía de seguridad del producto final (Campo, 2008).

Las técnicas de caracterización mecánica permiten determinar el efecto de la aplicación de cargas externas en las propiedades físicas del material. En los materiales poliméricos, la respuesta ante una aplicación de carga dependerá del tipo de polímero y el método de procesamiento. Generalmente, la aplicación de carga produce una deformación, que puede ser pequeña o grande, o incluso puede ocasionar una rotura de la pieza (Bergström, 2015; L. McKeen, 2012a).

2.1.1. Ensayo de tracción

En los materiales poliméricos la forma más común para caracterizar la respuesta mecánica del material consiste en cargar mecánicamente una muestra del material y medir la fuerza resultante y el desplazamiento producido. El ensayo más básico y el más importante para determinar este comportamiento es el ensayo de tracción, en el cual la

muestra de material se somete a un esfuerzo de tracción a lo largo de su eje longitudinal y se alarga con una velocidad de extensión constante hasta que se rompe o hasta que el esfuerzo o deformación alcanzan un valor determinado, como resultado se obtiene la curva esfuerzo (σ) vs. deformación (ϵ) (Bergström, 2015; Campo, 2008; International Standards Organization, 2012a).

A partir de la curva esfuerzo vs. deformación se puede cuantificar el comportamiento de un material para una aplicación determinada mediante los siguientes parámetros: i) la tensión y ii) la deformación en cada punto, iii) el límite elástico, iv) la resistencia máxima a la tracción, v) el porcentaje de elongación, vi) la fractura, vi) la tenacidad y vii) el módulo de elasticidad (Bergström, 2015; Campo, 2008; L. McKeen, 2012a). Es conveniente que la aplicación que se pretenda dar al producto plástico presente las condiciones de carga o esfuerzo en la región elástica (antes del límite elástico), donde la deformación es proporcional a la tensión (Campo, 2008). En la Figura III-5 se presenta la curva esfuerzo vs. deformación del PVC.

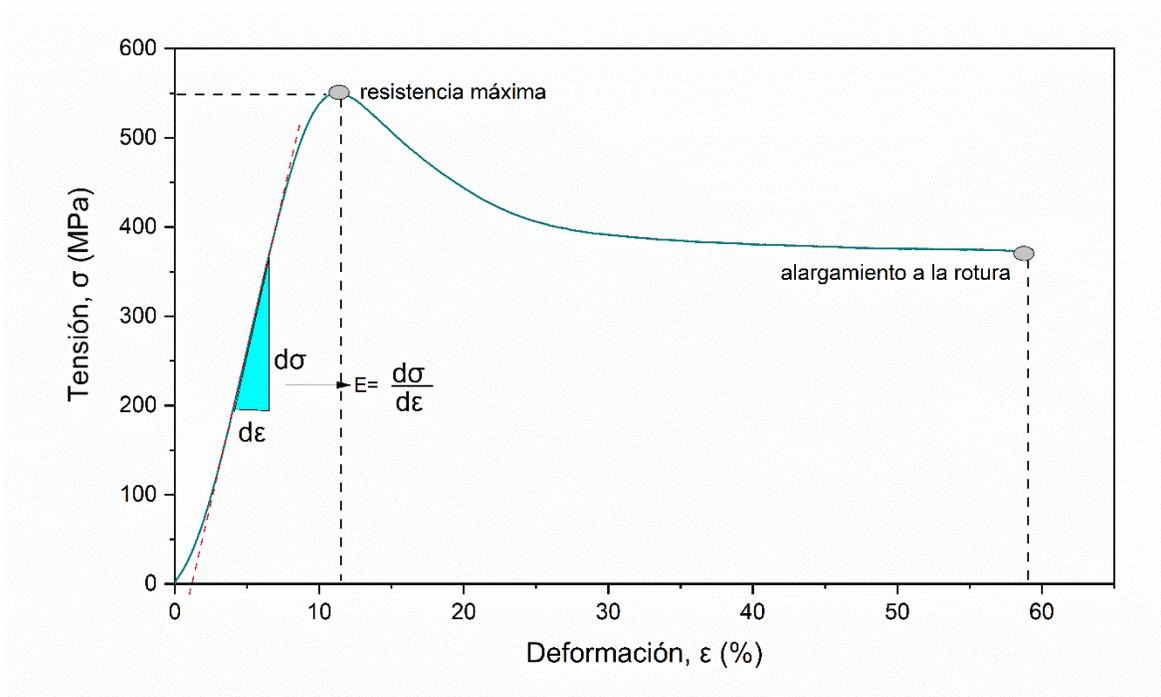


Figura III-5. Curva esfuerzo vs. deformación del PVC

En los materiales poliméricos las propiedades mecánicas están dominadas por su naturaleza viscoelástica, y por lo tanto la respuesta que presentan ante un estímulo de carga depende de la estructura del material, de la velocidad de deformación y de la

temperatura, siendo la temperatura de servicio uno de los factores que tienen una mayor influencia en la respuesta mecánica del polímero. En general, los polímeros a temperaturas inferiores a la temperatura de transición vítrea (T_g) se comportan como sólidos que al deformarse lo suficiente sufren una deformación viscoelástica. A temperaturas cercanas a la transición vítrea (T_g) tienen un comportamiento coriáceo o gomoso. Por lo tanto, la variación de la temperatura cambiará la rigidez (Módulo de Young) del material (Bergström, 2015). A temperaturas superiores a la T_g y a la temperatura de fusión (T_m) los polímeros se comportan como líquidos viscosos si no están entrecruzados, gomoso si el material está débilmente entrecruzado y viscoelástico rígido si el polímero está altamente entrecruzado o reticulado. El comportamiento a tracción de los materiales poliméricos puede ser: frágil (e.g. poliestireno), rígido y resiliente (e.g. policarbonato), rígido y tenaz (e.g. poliestireno de alto impacto), o blando y tenaz (e.g. elastómeros) (L. McKeen, 2012a). En la Figura III-6 se pueden ver ejemplos de las curvas esfuerzo vs. deformación de materiales poliméricos con diferente comportamiento a tracción.

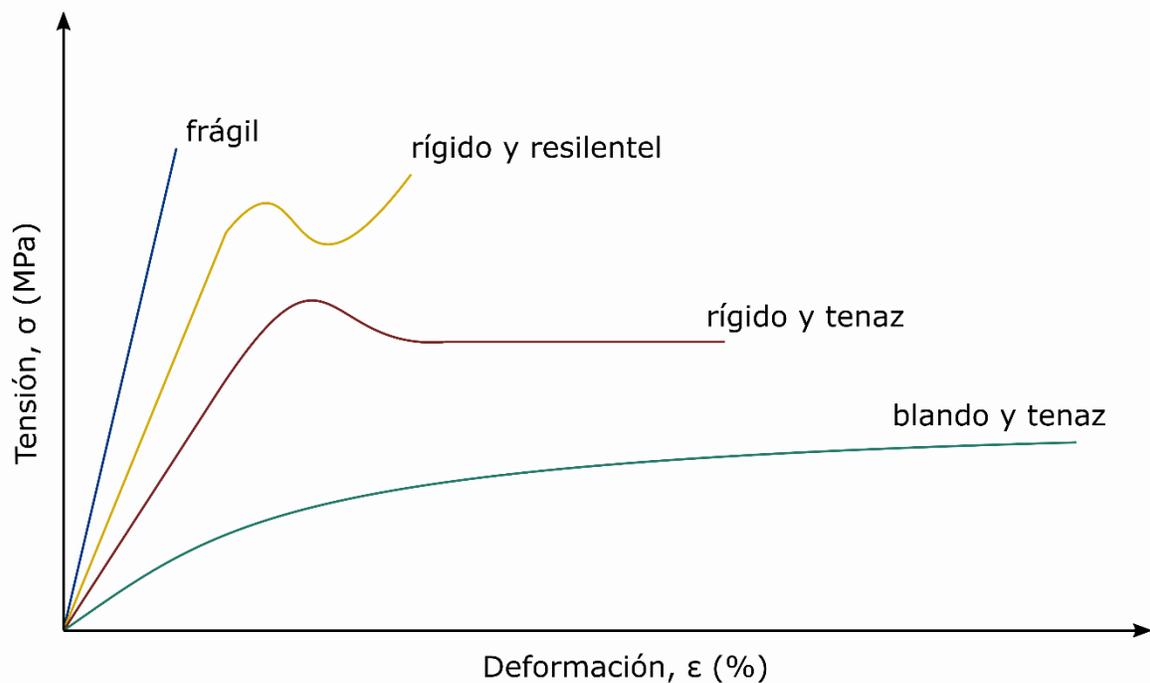


Figura III-6. Curva esfuerzo vs. deformación con el comportamiento a tracción de diferentes materiales poliméricos.

2.1.2. Ensayo de impacto

Los ensayos esfuerzo vs. deformación aportan información valiosa para caracterizar los materiales poliméricos, sin embargo, se realizan a una velocidad cuasi estática, y, en muchas aplicaciones reales los polímeros están expuestos a cargas de impacto rápido como caídas, colisiones o golpes. Por lo tanto, para conocer el comportamiento del producto y su rendimiento en condiciones de servicio uno de los ensayos más críticos es el ensayo de resistencia al impacto (Bergström, 2015; Campo, 2008).

La resistencia al impacto es una medida de la energía que es capaz de absorber un material al soportar una carga mecánica repentina y se mide como energía de impacto o tenacidad. La energía de impacto es difícil de definir y de medir ya que es el resultado del aporte de diferentes parámetros como geometría, modo de carga, velocidad de impacto, propiedades del material y el entorno del ensayo (L. McKeen, 2012a; Perkins, 1999). En los plásticos existen diferentes técnicas para determinar la resistencia al impacto, pero los métodos más comunes son los ensayos Charpy e Izod que se realizan usando una máquina de péndulo (Bergström, 2015). El ensayo consiste en dejar caer un péndulo con una velocidad elevada y nominalmente constante hacia una probeta de material y romperlo mediante una sola oscilación; la energía absorbida por la probeta se determina mediante el principio de conservación de la energía, y se calcula con la diferencia entre la energía potencial del péndulo antes y después del golpe (Bergström, 2015; International Standards Organization, 2010).

2.1.3. Ensayo de dureza

La dureza es la capacidad de la capa superficial del material de resistir la deformación elástica, plástica o destrucción debida a la acción de penetración de un indentador (P. Smith, 2007). La dureza es uno de los parámetros más medidos y reportados en los plásticos, debido a la facilidad del ensayo y a que puede realizarse en cualquier pieza con un tamaño adecuado (Ainbinder & Laka, 1966). En los materiales poliméricos la dureza de penetración es inversamente proporcional a la penetración y depende del módulo elástico y de las propiedades viscoelásticas del material. No obstante, la información que proporciona la dureza en los materiales poliméricos no siempre se correlaciona con otras

propiedades del material, por lo que este ensayo no se considera un ensayo principal y no se recomienda usarlo de forma aislada (Bergström, 2015).

Las medidas de dureza en un material dependen de la fuerza aplicada sobre el material, la duración de aplicación de fuerza, de la forma, tamaño y el tipo de indentador, por lo que se desaconseja la conversión de una escala de dureza a otra (Bergström, 2015; International Standards Organization, 2003). Los métodos más comunes para medir dureza en materiales poliméricos son el ensayo de dureza Shore y el ensayo de dureza Rockwell (Bergström, 2015).

El ensayo de dureza Shore se realiza en un durómetro y es el ensayo preferido para elastómeros, poliolefinas, flouropolímeros y polímeros de vinilo, la dureza Shore se mide en dos escalas, A para materiales suaves y D para materiales duros. El tipo e indentador y la carga aplicada dependerán de la escala usada en el ensayo. La dureza en los materiales poliméricos varía con el tiempo debido a su naturaleza viscoelástica, por lo que es común reportar el valor de dureza Shore junto con el tiempo de ensayo (Bergström, 2015).

2.2. Técnicas de caracterización térmica

Los materiales poliméricos están expuestos a cambios de temperatura que pueden afectar a su estructura durante su producción, procesamiento y su vida útil, por lo que la caracterización térmica es vital en el desarrollo y manufactura de materiales poliméricos (Blanco & Siracusa, 2021; Menczel & Prime, 2008). La información de las propiedades mecánicas permite conocer las propiedades físicas del material, realizar un control de calidad del producto, conocer su historia térmica, elegir una aplicación en diversos ambientes, diseñar un proceso, y desarrollar nuevos materiales (Menczel & Prime, 2008).

Las técnicas de análisis térmico miden el cambio en una propiedad física del material en función del tiempo o la temperatura, mientras la muestra se somete a uno o varios ciclos de temperatura programada en una atmósfera específica. Las técnicas de análisis térmico más usadas son la calorimetría diferencial de barrido y el análisis termogravimétrico (Chartoff & Sircar, 2005).

2.2.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica muy usada para el análisis térmico debido a su simplicidad, rapidez y disponibilidad. El DSC permite determinar de forma cuantitativa las transiciones térmicas que sufre un material mientras se somete a un programa de temperatura controlado (A. Müller & Michell, 2016; Redfern, 2017).

El principio del método del DSC se basa en que todos los materiales que pasan por un cambio de estado o se someten a una reacción química, liberan o absorben energía como parte de la transición (Bergström, 2015). Para medir las diferencias de energía durante estas transiciones, el calorímetro diferencial de barrido se diseña para mantener iguales las temperaturas de la muestra y la referencia (generalmente un crisol vacío). El horno se calienta con un flujo de energía lineal. Cuando el material, con una determinada capacidad calorífica (C_p), pasa por una transición térmica existirá una diferencia de temperaturas (ΔT), entre la muestra y la referencia que será proporcional a la energía absorbida o liberada por la muestra, que el equipo compensará inmediatamente con el suministro de una cantidad equivalente de flujo de calor hacia la muestra o la referencia para que ambas mantengan la misma temperatura. De esta forma la energía suministrada por el equipo es igual al cambio de entalpia de la muestra durante la transición (Bergström, 2015; Chartoff & Sircar, 2005; Kodre et al., 2014). Si la transición térmica es exotérmica el calor fluirá hacia la referencia y si es endotérmica fluirá hacia la muestra, y se registrarán como pico en la curva flujo de calor vs. temperatura entregado por el equipo (Chartoff & Sircar, 2005).

La curva calorimétrica flujo de calor vs. temperatura obtenido del análisis DSC permite determinar las transiciones térmicas de primer y segundo orden. En las transiciones térmicas de primer orden, como la fusión o la cristalización del material, la curva DSC presenta un pico endotérmico o exotérmico, cuya área puede asociarse con los cambios de entalpia durante la transición térmica. Mientras que, en las transiciones térmicas de segundo orden, como la transición vítrea o T_g , la curva DSC presenta una discontinuidad o inflexión (A. Müller & Michell, 2016). Los picos endotérmicos que se observan en la curva DSC se deben al aumento en los grados de libertad de las moléculas durante la fusión, por lo que requieren energía del medio en el que se encuentran. En tanto que, los picos exotérmicos se deben a un ordenamiento molecular y reducción de grados de libertad,

como en la cristalización o en reacciones químicas exotérmicas, como el curado de un material (Braga et al., 2012). En la Figura III-7 se presenta la curva calorimétrica flujo de calor vs. temperatura del PLA con sus principales transiciones térmicas.

En los polímeros semicristalinos, la curva DSC proporciona la siguiente información: temperatura de transición vítrea (T_g), temperatura de cristalización (T_c), temperatura de cristalización en frío (T_{cc}), temperatura de fusión (T_m), entalpia de fusión (ΔH_m) y entalpía de cristalización (ΔH_{cc}). Mientras que porcentaje de cristalinidad (X_c) no se obtiene directamente de la curva DSC, sino que se debe calcular a partir de la siguiente ecuación: (A. Müller & Michell, 2016).

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{f \times \Delta H_m^0} \times 100$$

Ecuación 1

Donde, ΔH_m es la entalpia experimental de fusión, ΔH_{cc} es la entalpia experimental de cristalización en frío f es la fracción en peso del polímero y ΔH_m^0 es la entalpía de fusión teórica para una estructura de polímero 100 % cristalina (Ferri et al., 2016).

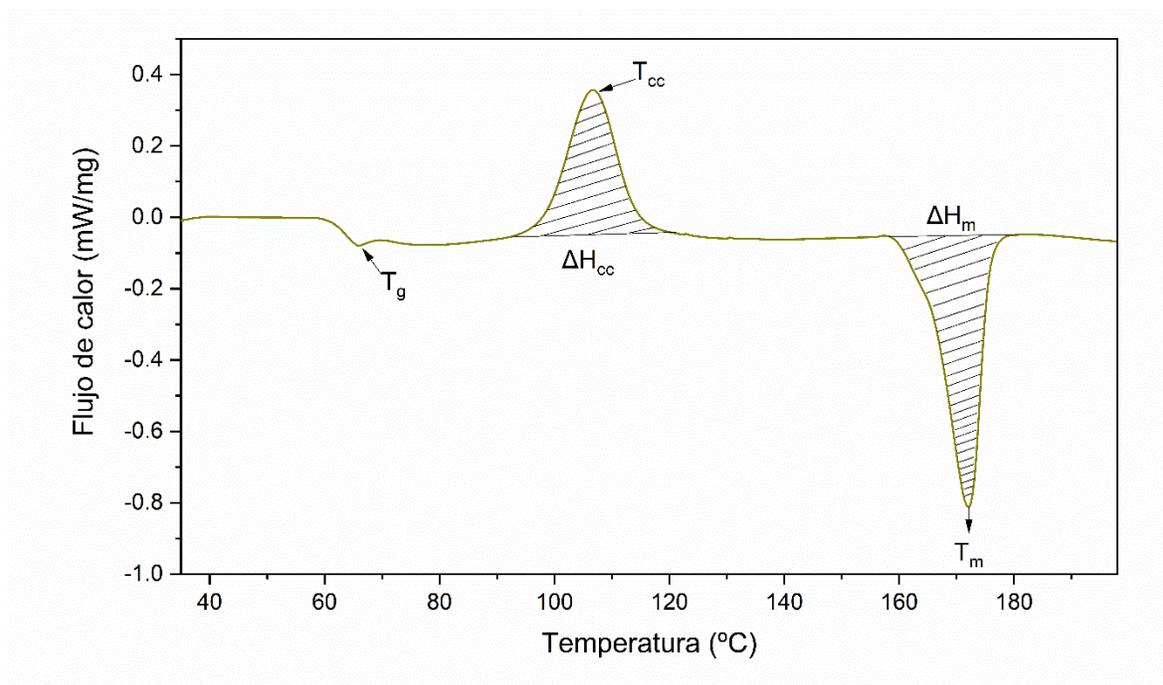


Figura III-7 Curva calorimétrica del PLA con las diferentes transiciones térmicas

El análisis de las transiciones térmicas de los polímeros permite conocer su estructura, y predecir su comportamiento y aplicaciones. Los polímeros pueden tener su estructura amorfa, cuando no poseen ninguna zona cristalina y tiene propiedades parecidas a las de vidrio debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g) y propiedades elastoméricas sobre su temperatura de transición vítrea. La estructura de los polímeros puede ser semicristalinos cuando están compuestos por regiones tanto amorfas como cristalinas, siendo las regiones cristalinas las que determinan su fluencia, grado de deformación plástica, propiedades mecánicas, respuesta viscoelástica, permeabilidad y absorción de agua, mientras que en las regiones amorfas se produce la difusión de moléculas pequeñas. Los polímeros semicristalinos no presentan un punto de fusión definido (T_m), pero exhiben un rango de temperaturas en las que cambia de estado sólido elástico a líquido viscoso. A diferencia de otros materiales los polímeros no pueden ser 100 % cristalinos (Hill, 2005).

2.2.2. Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es una técnica de análisis térmico que permite determinar los cambios en la masa de una muestra cuando esta se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada (Prime et al., 2009).

El TGA se realiza en una termobalanza cuyos principales componentes son una micro balanza y un horno programable electrónicamente, el equipo mide el peso inicial de la muestra a temperatura ambiente y registra de forma continua el cambio de peso de la muestra mientras se desarrolla el programa de temperatura, que puede ser isotérmico o no isotérmico (Chartoff & Sircar, 2005; Redfern, 1963). El resultado del análisis es una curva termogravimétrica que se puede presentar de forma integral (TG) o de forma diferencial (DTG). La curva TG presenta la masa relativa o absoluta vs. la temperatura o el tiempo, mientras que la curva DTG es la derivada de la TG y no presentan nueva información, pero si facilita la evaluación visual del proceso (Redfern, 2017; Vyazovkin, 2012).

En los polímeros el TGA se usa para determinar i) la estabilidad térmica, ii) análisis composicional (contenido de solventes, humedad, materia inorgánica), iii) cinética de la descomposición térmica y cinética de curado, y aunque menos usado vi) identificación de polímeros por su patrón de descomposición (Bergström, 2015; Prime et al., 2009). El equipo

puede realizar el análisis desde temperatura ambiente hasta más de 1000 °C, aunque en polímeros no se requieren temperaturas mayores de 800 °C. En los polímeros entre la temperatura ambiente y los 300 °C la pérdida de masa puede deberse a humedad, solventes residuales, aditivos u oligómeros. Entre los 100 y 250 °C la pérdida de masa se atribuye a productos de reacción como agua y formaldehído (curado de resinas fenólicas y amínicas). Finalmente, a temperaturas sobre los 200 °C hasta los 800 °C se forman volátiles resultantes de la escisión de la cadena del polímero (Prime et al., 2009).

En la Figura III-8 se presenta la curva TG y DTG de la colofonia. En estas curvas se puede determinar la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) que es la temperatura a la cual la muestra pierde un 5 % de su masa inicial, y la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) que se determina en el punto mínimo de la curva DTG.

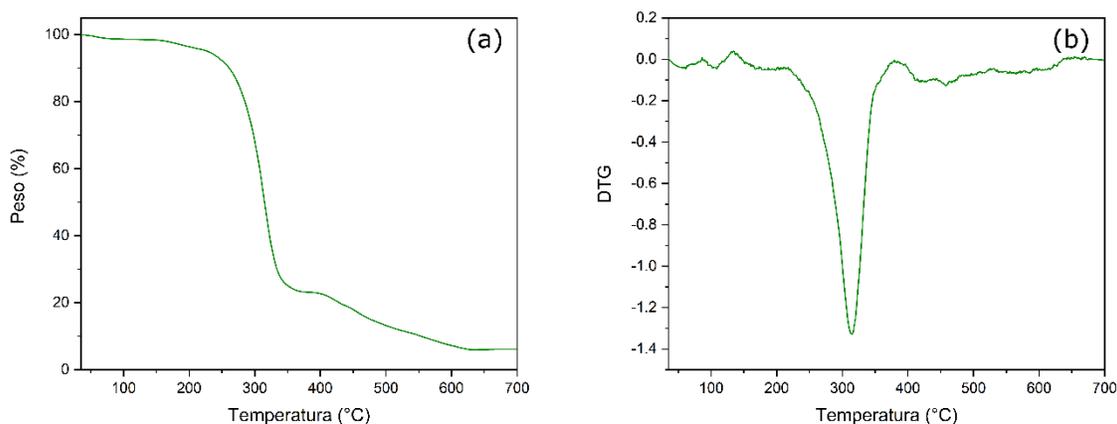


Figura III-8. Curva (a)TG y (d) DTG de la colofonia

2.3. Tecnicas de caracterización mecánico-dinámica

Los materiales poliméricos por su estructura macromolecular y su naturaleza viscoelástica presentan una amplia gama de comportamientos, y asimismo su comportamiento cambia rápidamente cuando se someten a variaciones en el entorno de carga, tiempo y temperatura (Bergström, 2015). Por lo tanto, una caracterización dinámico-mecánica es de gran importancia para predecir el comportamiento en futuras aplicaciones, ya que generalmente los productos estarán expuestos a cambios en su entorno de carga y temperatura, ya sea por su uso o de manera accidental (Dunson, 2017; K. Menard, 2006).

2.3.1. Análisis mecánico dinámico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA), también conocido como análisis térmico mecánico dinámico (DMTA), análisis termomecánico dinámico e incluso reología dinámica, es una técnica de análisis cuyo objetivo es medir las propiedades viscoelásticas de los materiales bajo la aplicación de una carga oscilatoria con un programa de temperatura y tiempo controlado (Foreman, 2008; K. P. Menard, 2008). El DMA es una técnica fácil de usar, altamente sensible, y muy útil para obtener una gran cantidad de información que se puede usar en todos los materiales poliméricos (Bergström, 2015).

El principio de la técnica consiste en que cuando a un material viscoelástico se aplica una carga dinámica σ_0 en un tiempo t , con una frecuencia de oscilación " ω ", se produce un esfuerzo sinusoidal $\sigma_{(t)}$ como se muestra en la Ecuación 2.

$$\sigma_{(t)} = \sigma_0 \sin(\omega t) \quad \text{Ecuación 2}$$

Este esfuerzo sinusoidal produce como respuesta una deformación sinusoidal, $\varepsilon_{(t)}$, con una diferencia entre las ondas sinusoidales de tensión y deformación conocida como ángulo de fase (δ) que dependerá del material, de la temperatura y del tiempo de aplicación de la carga.

$$\varepsilon_{(t)} = \varepsilon_0 \sin(\omega t - \delta) \quad \text{Ecuación 3}$$

Cuando la carga dinámica se aplica a un material elástico puro, este usa la energía almacenada para recuperar su forma después de la deformación, así la diferencia de fases entre las ondas sinusoidales de la carga y la deformación será 0° ; cuando la carga se aplica a un material viscoso puro, el material disipará la energía mecánica para prevenir la rotura (amortiguación), por lo tanto, la diferencia de fases será 90° ($\pi/2$). Sin embargo, cuando la carga se aplica a materiales viscoelásticos, como los polímeros, la respuesta que presentan es mixta, con un componente elástico y otro viscoso, de modo que, las ondas sinusoidales de la carga y la deformación del material tendrán un retraso entre ellas que se mide con el ángulo de fase (δ) (Bergström, 2015; Dunson, 2017; Foreman, 2008).

Las diferencias entre las fases de las ondas sinusoidales de carga y deformación junto con las amplitudes de las ondas sirven para determinar los parámetros fundamentales

de los materiales como la viscosidad dinámica y compleja, fluencia, relajación, temperaturas de transición, módulo complejo (G^*), que se descompone en módulo de pérdidas (G'') relacionado con amortiguación y el módulo de almacenamiento (G') relacionado con la elasticidad y $\tan(\delta)$ que se obtienen como la relación entre G' y G'' , como se muestra en la Ecuación (Dunson, 2017).

$$G^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = G' + G'' \quad \text{Ecuación 3}$$

El estudio de los parámetros del DMA permite realizar una caracterización oportuna y efectiva de los polímeros en diferentes ámbitos, por ejemplo:

- Obtener parámetros de rendimiento como grado de curado, absorción del sonido, resistencia al impacto (Foreman, 2008),
- Realizar un mapeo del "espectro viscoelástico", que muestra los cambios de módulo dependientes de la temperatura (y el tiempo) de duro/rígido a blando/gomoso
- Estudiar la separación de fases de mezclas de polímeros o copolímeros.
- Comparación de propiedades mecánicas de diferentes polímeros (calidad, análisis de fallas, calificación de nuevos materiales)
- Determinación de los efectos del envejecimiento físico, el entrecruzamiento o el poscurado sobre las propiedades mecánicas y la T_g
- Evaluar los cambios en el rendimiento impartidos por rellenos inorgánicos y/o aditivos de procesamiento
- Predecir el comportamiento de los polímeros en un rango de tiempo o frecuencia más amplio utilizando algunas pruebas DMA estratégicas (Dunson, 2017)

2.4. Técnicas de caracterización de superficie

Existen diferentes técnicas que permiten caracterizar la topología superficial y la estructura de los polímeros, y entre las más usadas se encuentran las técnicas microscópicas que permiten visualizar las estructuras que no se pueden observar a simple vista (Pereira-da-silva & Ferri, 2017).

2.4.1. Microscopía óptica

La microscopía óptica es la técnica de caracterización superficial más común que se usa actualmente debido a que los microscopios ópticos que son baratos, robustos y no son invasivos con el objeto observado. Los microscopios ópticos usan luz visible, en el rango de 400 nm (azul) a 700 nm (rojo), para iluminar y magnificar la imagen de una muestra (Inkson, 2016; Pereira-da-silva & Ferri, 2017).

Aunque existen diferentes tipos de microscopios ópticos, que pueden ser más o menos avanzados, el objeto más pequeño que puede observar depende de los mismos parámetros fundamentales que son: la magnificación y la resolución. La magnificación se refiere a cuánto se puede agrandar una imagen respecto a su tamaño original y la resolución hace referencia a la mínima distancia en la que dos puntos que están separados pueden ser distinguidos como puntos separados (Carter & Shieh, 2015). La resolución de un microscopio óptico (d) está controlada por la difracción, que depende de la apertura numérica del sistema óptico (A_N) y la longitud de onda de la luz (λ), de acuerdo con la Ecuación 4:

$$d = \frac{\lambda}{A_N} \qquad \text{Ecuación 4}$$

La A_N depende del ángulo en que la luz entra incide en el objeto y del índice de refracción del medio en el que está trabajando el objeto (1,0 para el aire, 1,33 para el agua y hasta 1,55 para los aceites). Mientras que λ afecta la amplitud de la apariencia de un solo punto de luz, las longitudes de ondas más cortas aparecen más nítidas mientras que las longitudes de onda largas son más dispersas por lo que el poder de resolución disminuye.

En un microscopio óptico la magnificación se puede aumentar de forma ilimitada con el uso de múltiples lupas, sin embargo, la resolución está limitada al espectro de luz visible cuya mínima longitud de onda es 400 nm, y por lo tanto un microscopio óptico no puede resolver detalles menores que 0,2 μm (Bergström, 2015; Carter & Shieh, 2015; Inkson, 2016).

2.4.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM) es una de las técnicas de caracterización superficial más importantes para la caracterización de materiales poliméricos y para cualquier material que soporte el vacío. La técnica del SEM permite obtener un estudio detallado de la superficie de la muestra pudiendo proporcionar información sobre la topografía superficial, la estructura cristalina, la composición química y el comportamiento eléctrico del material (Carter & Shieh, 2015; Vernon-Parry, 2000).

El SEM consiste en hacer un barrido con un haz de electrones finamente colimado en la superficie de una muestra, de modo que cuando los electrones interactúan con los átomos de la superficie se producen diferentes tipos de señales que al ser procesadas se transforman en imágenes topográficas de alta resolución de la superficie de la muestra (Bergström, 2015; Carter & Shieh, 2015; Pereira-da-silva & Ferri, 2017). Cuando un haz de electrones interactúa con la superficie de una muestra las principales señales emitidas son: electrones secundarios, electrones retrodispersados y rayos X (Inkson, 2016). Los electrones secundarios son electrones de baja energía que se producen en la superficie de la muestra y son la señal más común que se detecta para generar la imagen, mientras que los electrones retrodispersados de alta energía y los rayos X, se emiten debajo de la superficie de la muestra y proporcionan información sobre la composición del material (Carter & Shieh, 2015).

Para realizar el análisis SEM se requiere que la muestra sea conductora para mejorar el contraste y la relación señal-ruido, lo que en materiales no conductores como los polímeros se logra recubriendo la muestra con una fina capa de carbono, oro o platino (Carter & Shieh, 2015; Ebnesajjad, 2006).

2.4.3. Ángulo de contacto (WCA)

La humectabilidad es un parámetro importante en los materiales debido a que proporciona información sobre el comportamiento de su superficie (Marmur, 2006). En los materiales poliméricos este parámetro es útil para predecir el comportamiento que tendrán al estar en contacto con diferentes medios (Bogdanova et al., 2012).

La humectabilidad se mide en sistemas sólido-líquido-fluido, pudiendo ser este último otro líquido o un gas. La humectabilidad se puede determinar a partir de la medición del ángulo de contacto (θ), que se define como el ángulo entre la tangente de la interfaz líquido-fluido y la tangente a la interfaz sólida en la línea de contacto entre las tres fases (Marmur, 2006; Yuan & Lee, 2012). La humectabilidad depende de las propiedades superficiales de los componentes del sistema, de las interacciones moleculares entre las sustancias en contacto y además de fuerzas externas como la gravedad, de manera que los valores obtenidos son característicos del sistema sólido-líquido-fluido estudiado (Yuan & Lee, 2012). En general, si un material es hidrófobo, su superficie será menos humectable, y si es hidrófilo su superficie será más humectable, siendo el límite entre estas dos propiedades un ángulo de contacto de 65° . Si $\theta > 65^\circ$, la superficie será hidrófoba, y si $\theta < 65^\circ$, la superficie será hidrófila (Vogler, 1998).

El ángulo de contacto se puede medir por varios métodos, por ejemplo: método de la burbuja cautiva, método de la placa de Wilhelmy, o método de la gota sésil. Uno de los más usados, por su sencillez, es el método de la gota sésil, que consiste en poner una gota de líquido en una superficie sólida con la ayuda de una jeringa micrométrica y una aguja delgada, una vez que la gota se encuentra estable se realiza una medición directa del ángulo tangente en el punto de contacto trifásico (Kwok & Neumann, 1999; Yuan & Lee, 2012).

2.4.4. Color

Un criterio importante que determina la aceptación de un producto es su apariencia visual, que se define en términos de su textura, transparencia, brillo y color, que corresponden a una de la percepción visual humana de las interacciones entre la luz y la materia. De estos parámetros el color es una de las propiedades cuyo mecanismo de percepción humana ha sido mejor estudiado y caracterizado (Simonot et al., 2011).

El color se relaciona con la distribución de la luz en el dominio de longitud de onda visible del espectro electromagnético, pero la percepción de color tiene que ver con los estímulos de la luz en la retina del observador, de manera que el color es una característica bastante subjetiva si solo se usa la percepción visual, por lo tanto, para definir un color con precisión y compararlo, es necesario una caracterización objetiva que se logra mediante el

uso de un equipo que asigna un valor numérico a cada color y lo identifica de forma explícita (Momsen, 2005; Simonot et al., 2011). Esta representación matemática del color se logra mediante un sistema tridimensional no lineal, que está basado en los tres estímulos percibidos por un observador estándar (matiz, saturación y luminosidad) (Simonot et al., 2011; Weatherall & Coombs, 1992).

El sistema cromático CIEL*a*b* es uno de los espacios de color más usados, y permite especificar cualquier color usando las coordenadas rectangulares L*, a* y b* (Atodiresei et al., 2013). El espacio CIEL*a*b* se representa con dos ejes perpendiculares (a* y b*) que indican la tonalidad y mientras que un tercer eje L* perpendicular al plano a*b* señala la luminosidad. Los ejes a* y b* se basan en la percepción de la retina que tiene canales de color opuestos y distinguen el color en términos de rojo y amarillo (saturación), o de sus opuestos verde y azul (ángulo de tono), y por lo tanto un color no puede ser al mismo tiempo rojo y verde o amarillo y azul. Así, cuando a* es positivo indica una coloración roja y cuando a* es negativo indica verde, mientras que b* positivo indica el color amarillo y b* negativo el color azul. El eje L* representa la luminosidad y varía desde 0 a 100 entre negro y blanco perfectos respectivamente (Hernández et al., 2016; Weatherall & Coombs, 1992).

La diferencia de color total (ΔE) se puede determinar como una comparación numérica de cada color de la formulación con el color del estándar y se calcula utilizando la Ecuación 5.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^{*2} + \Delta b^{*2} + \Delta L^{*2}}$$

Ecuación 5

2.5. Caracterización química

La caracterización química en materiales se realiza generalmente mediante técnicas espectroscópicas. Las técnicas espectroscópicas estudian los espectros y la dependencia de una propiedad física en la frecuencia. Los espectros espectroscópicos se pueden obtener mediante absorción o transmisión de la señal, y a partir de ellos se puede identificar sustancias o grupos funcionales (Bergström, 2015).

2.5.1. Espectrometría infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

La espectrometría infrarroja es una técnica de análisis que estudia las interacciones de la luz infrarroja con la materia y sirve para determinar las moléculas o grupos funcionales presentes en la muestra analizada y sus concentraciones (B. Smith, 2011). La espectrometría infrarroja se basa en que cuando las moléculas interactúan con la radiación infrarroja se produce un cambio en su estado vibracional, que es característico de cada grupo funcional, y se detecta como interferencias en longitudes de ondas específicas del espectro electromagnético (Braga et al., 2012; Koenig, 1983).

Existen varios tipos de espectrómetros infrarrojos pero los más usados son los espectrómetros infrarrojos de transformadas de Fourier (FTIR) por su mayor velocidad y relación señal-ruido en contraste con los infrarrojos dispersivo (Koenig, 1983; B. Smith, 2011). En el FTIR se produce una onda de interferencia a partir de un haz de luz proveniente de una fuente IR que se encarga de suministrar radiación monocromática en la región de infrarrojo cercano (2800 a $4\ 000\text{ cm}^{-1}$) e infrarrojo medio (4000 a 200 cm^{-1}). Esta onda de interferencia pasa a través de la muestra e interactúa con ella lo que produce una modificación de la onda, cuya señal es detectada por un sensor y enviada a un ordenador para transformarla con el algoritmo de la transformada de Fourier en una imagen digital conocida como espectro de infrarrojos (Faix, 1992; Stuart, 2015).

Un espectro infrarrojo es un gráfico de la medida de la intensidad de la luz infrarroja absorbida o transmitida por el material vs alguna propiedad de la luz como la longitud de onda o el número de onda (B. Smith, 2011). En Figura III-9 se presenta el espectro infrarrojo del TPS.

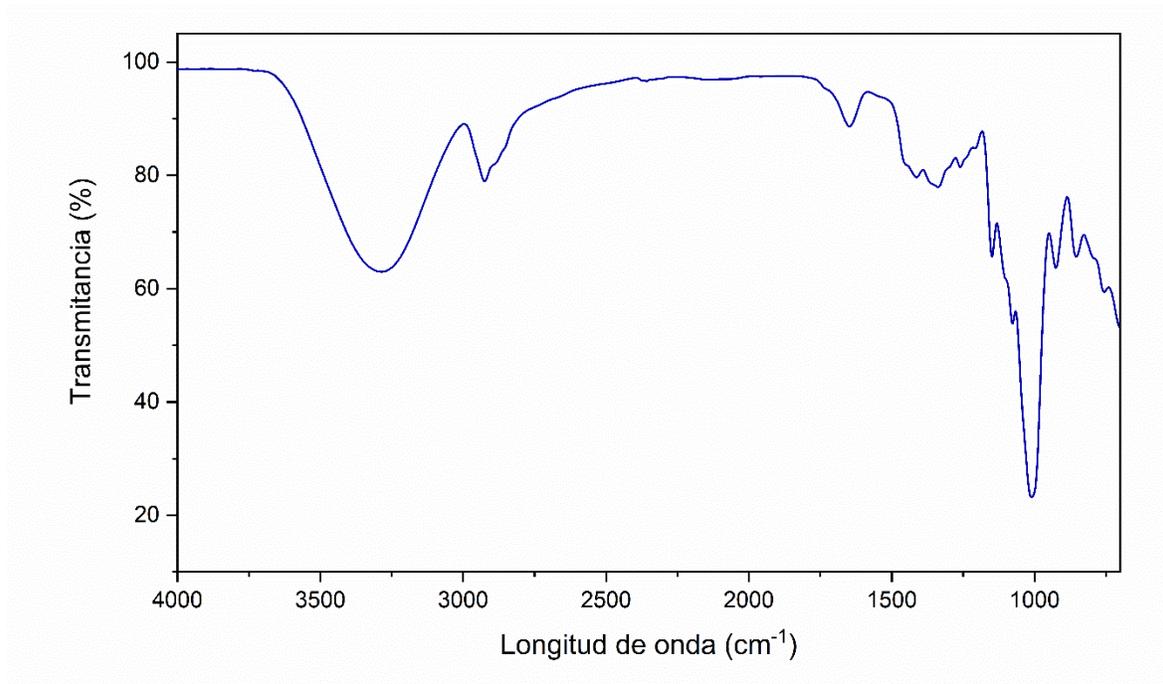


Figura III-9. Espectro Infrarrojo de transformada de Fourier del TPS

3. Procedimientos y métodos específicos

3.1. Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas

3.1.1. Caracterización química

La caracterización química se llevó a cabo mediante una cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) y una espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR).

La cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) se realizó en un espectrómetro de masas Agilent 5977A, con analizador de cuadrupolo de baja resolución, con cromatógrafo de gases (Agilent 7890B) para columnas capilares (split/splitless, pulsed

split y pulsed splitless) e interfaz GC-MS. Se tomaron muestras de 3 a 4 mg de colofonia en tubos de ensayo separados y se disolvieron con 0,5 mL de cloroformo. La temperatura de interfase fue de 280 °C, se usó el modo: Split 40:1; y se trabajó con helio como gas circulante. El caudal inicial fue de 1 mL/min con flujo constante. La temperatura inicial fue de 60 °C y se mantuvo durante 5 min. Luego, las muestras se calentaron hasta 300 °C con una tasa de 10 °C/min y se mantuvieron a 300 °C durante 10 minutos. El volumen de inyección fue de 3 µL. La columna capilar apolar era una 19091S-433U HP-5MS UI (30m - 0,25 mm - 0,25 mm; apolar), fenilmetilsiloxano al 5%, Agilent. Los resultados de las muestras se analizaron utilizando el programa “Qualitativo” de Agilent.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) se realizó en modo de transmitancia, en un Perkin Elmer - Spectrum BX (Beaconsfield, Reino Unido). Los espectros infrarrojos se obtuvieron utilizando el método de gránulos de KBr. Cada muestra se evaluó en la región del infrarrojo medio de 4000 a 600 cm^{-1} , con 32 escaneos y 4 cm^{-1} de resolución.

3.1.2. Caracterización térmica

La caracterización térmica de las colofonias se realizó mediante una calorimetría diferencia de barrido (DSC) y un análisis termogravimétrico (TGA).

El DSC se realizó en un DSC 821 de Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza). El ciclo térmico consistió en un primer calentamiento de -40 °C a 170 °C, seguida de un ciclo de enfriamiento de 170 °C a -40 °C y un segundo calentamiento de -40 °C a 250 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento en todos los ciclos fue de 10 °C/min y las pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min. Las curvas de calentamiento primera y segunda se informan junto con la temperatura de transición vítrea de cada muestra.

El TGA se realizó en un analizador térmico Linseis TGA 1000 (Selb, Alemania). Las muestras se calentaron en un ciclo dinámico de 30 °C a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Se utilizó una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min. La temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se determinó al 5% de pérdida de

peso, mientras que la temperatura máxima de degradación (T_{max}) se determinó a partir del máximo en la primera derivada de la curva TGA.

3.1.3. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie se realizó en términos de color. El color se determinó en cada colofonia en un colorímetro Color-orflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA). La prueba se realizó bajo el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ y se determinaron los coeficientes L^* , a^* y b^* . También se evaluó el índice de amarillamiento (YI) y las diferencias totales de color. Se reportó el valor medio de 10 mediciones y la desviación estándar.

3.2. Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección

3.2.1. Preparación de formulaciones de PBAT-resina

Las formulaciones a base de resina de PBAT se prepararon mezclando 5, 10 y 15% p/p de derivados de resina de pino (GR y UT) en la matriz polimérica de PBAT. Se obtuvieron seis formulaciones. Antes de la mezcla, los materiales se acondicionaron de la siguiente manera: el PBAT se secó durante la noche a 40 °C (Carbonell-Verdu et al., 2018), mientras que GR y UT se secaron a 50 °C durante 24 h en una estufa de circulación de aire (Aldas, Ferri, et al., 2020). En primer lugar, las formulaciones se procesaron en una extrusora de doble husillo (Dupra S.L., Castalla, España), con un perfil de temperatura de 180, 170, 160, 150 °C (desde la alimentación hasta la tolva) a 50 rpm. Posteriormente, los materiales a base de resina PBAT obtenidos se trituraron para reducir su tamaño y obtener granza. La granza de los materiales se moldeó por inyección en una máquina de moldeo por inyección Sprinter-11, Erinca S.L. (Barcelona, España) para obtener probetas de caracterización mecánica, con un perfil de temperatura de 160, 140, 130 °C (desde la

alimentación matriz hasta la tolva). Antes de la caracterización, las probetas moldeadas por inyección se acondicionaron a 25 °C y 50 ± 5 % de HR durante 24 h.

3.2.2. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de las probetas de PBAT-resina y PBAT se realizó mediante sus propiedades de tracción y dureza Shore D.

Las propiedades de tracción de formulaciones a base de resina PBAT se evaluaron en una máquina de ensayo universal Ibertest Elib 30 de SAE Ibertest (Madrid, España) a temperatura ambiente, según ISO 527-1(International Standards Organization, 2012a). Los ensayos se realizaron con una celda de carga de 5 kN y una velocidad de 500 mm/min. Se usaron probetas en forma de haltera tipo “1BA” (80 mm × 10 mm × 4 mm) según ISO 527-2 (International Standards Organization, 2012b). Los parámetros determinados fueron el módulo de Young (MPa), elongación a la rotura (%) y la resistencia a la tracción (MPa). Los módulos de Young se calcularon a partir de la pendiente inicial de las curvas de tensión-deformación (rango de deformación de 0,05 % a 0,25 %). El ensayo de dureza se realizó en durómetro Shore D 673-D por Instruments J. Bot S.A. (Barcelona, España) en probetas de forma rectangular con dimensiones: 80 ± 2,0 × 10 ± 0,2 mm² y 4 ± 0,2 mm de espesor. Se probaron cinco especímenes para cada formulación y se reportaron la media y la desviación estándar de cada propiedad mecánica.

3.2.3. Caracterización térmica

Para determinar los parámetros térmicos de las formulaciones de PBAT-resina y en el PBAT se utilizaron pruebas de calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétricos (TGA).

El análisis DSC, se realizó en muestras de 5 a10 mg, bajo un caudal de nitrógeno de 30 mL/min a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, en un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo 821 (Mettler Toledo, Schwerzenbach, Suiza). Se utilizó un programa de temperatura de tres etapas: calentamiento de 25 a 260 °C; enfriamiento a -50

°C; y recalentamiento a 300 °C. Se registraron la temperatura de fusión y la temperatura de cristalización.

El análisis de TGA se llevó a cabo en un analizador termogravimétrico TGA PT1000 de Linseis (Selb, Alemania). Las muestras (15-20 mg) se escanearon desde 35 °C hasta 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con una caudal de 30 mL/min. La temperatura de degradación inicial ($T_{5\%}$) y final ($T_{90\%}$) se reportó como la temperatura a la cual el material pierde el 5% y el 90% de su masa inicial, respectivamente. Además, la temperatura máxima de la tasa de degradación (T_{max}) se determinó en el pico de la primera derivada de la curva TGA (DTG).

3.2.4. Caracterización mecánico-dinámica

El análisis térmico mecánico dinámico (DMTA) se llevó a cabo en DMA1 Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza) en un modo de cantiléver. Se utilizaron probetas de $20 \pm 2,0 \times 4,5 \pm 0,2$ mm² con un espesor medio de $1 \pm 0,2$ mm. Las probetas se sometieron a un barrido de temperatura de -100 a 80 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, a una frecuencia de 1 Hz con una deformación máxima por cortante ($\% \gamma$) de 0,1%. El módulo de almacenamiento dinámico (G') y el factor de pérdida ($\tan(\delta)$) se midieron en función de la temperatura. La temperatura de relajación principal ($T\alpha$), asociada a la temperatura de transición vítrea de las muestras, se determinó como la temperatura al máximo del pico de $\tan(\delta)$ que se muestra en las curvas de $\tan(\delta)$ versus temperatura.

3.2.5. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie de las formulaciones de PBAT-resina y el PBAT se llevó a cabo mediante una microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), ensayos de humectabilidad y medida de color.

La microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) se llevó a cabo en un microscopio Zeiss Ultra 55 a 1 kV sobre la superficie de criofractura de las muestras. Luego, las muestras se montaron en casquillos de aluminio con cinta adhesiva de doble

cara y se recubrieron con una capa de aleación de oro y paladio para mejorar la conducción. Las muestras se mantuvieron en cámara de vacío antes del análisis.

La humectabilidad de la superficie se determinó a través del ángulo de contacto con el agua (WCA) en la superficie de las muestras PBAT-resina mediante el método de gota sécil. Al menos seis gotas de agua ($\approx 1,5 \mu\text{L}$) se depositaron al azar sobre la superficie de la muestra con una jeringa de precisión a temperatura ambiente y el ángulo de contacto del agua se midió ocho veces para cada gota a temperatura ambiente usando un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania).

El color de la superficie de cada formulación se midió con un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, EE. UU.). La prueba se realizó bajo el espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ y se realizaron 10 mediciones en cada muestra. Además, la diferencia de color total (ΔE) se obtuvo como una comparación numérica de cada color de la formulación con el color del estándar (tomado PBAT como estándar).

Todos los datos se analizaron estadísticamente en el software OriginPro 8 de OriginLab (Northampton, MA, EE. UU.). Las diferencias significativas se evaluaron con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey utilizando un análisis de varianza de una vía (ANOVA). La comparación de todas las diferencias por pares entre las medias de los niveles de los factores se muestra en cada tabla y/o figura.

3.3. Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en poli(ϵ -caprolactona) (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D)

3.3.1. Preparación y caracterización del filamento

Los filamentos para la impresión 3D se formularon con un 10 % en peso de la siguiente manera: (1) PCL con un 10 % en peso de colofonia, etiquetada como PCL-GR; (2) PCL con 10 % en peso de cera de abejas, etiquetada como PCL-BW; (3) PCL con 5 %

en peso de colofonia y 5 % en peso de cera de abejas, etiquetar como PCL-GR-BW. Además, la PCL pura se evaluó como referencia. Las formulaciones preparadas y el PCL puro se procesaron en una extrusora de doble husillo co-rotante Dupra S.L (Castalla, España) a 10 rpm con un perfil de temperatura de 40, 60, 70 y 80 °C (desde la tolva hasta la matriz). El material resultante se molió en gránulos. Para obtener el filamento requerido para el proceso de impresión 3D, los gránulos se procesaron en una extrusora de filamentos modelo EX2 de Filabot (Barre, PA, EE. UU.). La temperatura utilizada en el proceso fue de 80 °C con boquilla de 2,95 mm de diámetro para PCL, PCL-GR y PCL-GR-BW; ya 90 °C con boquilla de 3,95 mm de diámetro para PCL-BW. Los filamentos se enfriaron en un baño de agua. El diámetro de los filamentos obtenidos fue constante entre 2,80 y 3,00 mm.

Los filamentos (FS) se caracterizaron mediante un ensayo de tracción mecánica según el método de ensayo estándar ISO 527. Se utilizaron muestras cilíndricas de 8 mm de longitud y 2,8–3,0 mm de diámetro. El ensayo se realizó en una máquina de ensayo universal Elib 30 SAE Ibertest (Madrid, España). En todas las muestras de prueba se utilizó una celda de carga de 5 kN y una velocidad de cruceta de 50 mm/min [43,44]. Para cada material, se evaluaron cinco muestras. Como resultado se reportó el promedio y la desviación estándar de las mediciones. El análisis estadístico se realizó con el software OriginPro 8 de OriginLab (OriginLab, Northampton, MA, EE. UU.). Las diferencias significativas se evaluaron con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey utilizando un análisis de varianza de una vía (ANOVA).

3.3.2. Caracterización reológica y pruebas de impresión

El proceso de impresión 3D se realizó en una impresora 3D BCN3D (Barcelona, España), con una boquilla de 0,6 mm de diámetro. Se utilizó un patrón de relleno rectilíneo tanto para las capas interiores, como para las capas inferior y superior, con un 100% de relleno. Se requirieron 52,2 cm de filamento por cada muestra de cada formulación. Las temperaturas de la cama y de la boquilla se definieron en pruebas de impresión, con el fin de obtener muestras impresas uniformes. Al principio, la temperatura de la boquilla se fijó en 80 °C, que era la temperatura final obtenida de las curvas de calorimetría diferencial de barrido (DSC). Se realizó un examen visual para evaluar la calidad de los objetos impresos. En aquellos objetos que presentaban defectos estructurales, la temperatura de la boquilla

se incrementó gradualmente hasta que no hubo irregularidades. La temperatura del lecho se fijó en 40 °C para todas las muestras, mientras que la temperatura de la boquilla varió según la formulación de la siguiente manera: 80 °C para PCL, 110 °C para PCL-GR, 90 °C para PCL-GR-BW, y 150 °C para PCL-BW. Además, se realizó una prueba de reometría oscilatoria de placas paralelas en un reómetro AR-G2 de TA Instruments (New Castle, DE, EE. UU.) para estudiar el comportamiento reológico de las muestras a las temperaturas de impresión. La prueba se realizó a dos temperaturas diferentes: 80 °C (temperatura DSC final) y temperatura de impresión previamente seleccionada en cada formulación. La frecuencia angular varió entre 100 y 0,01 rad/s y la tensión de corte máxima (γ) se fijó en el 1 %. Se reportó la evolución de los módulos de almacenamiento (G') en función de la frecuencia angular (ω), ya que el módulo de almacenamiento está relacionado con la capacidad del material para mantener su forma después del proceso de impresión (Huang, 2018).

3.3.3. Caracterización de los especímenes obtenidos por impresión 3D

Los filamentos obtenidos previamente se utilizaron para imprimir en 3D las muestras estándar según ISO 527. Se compararon las propiedades mecánicas entre los filamentos (FS) y las muestras de prueba estándar (STS). Los parámetros de prueba fueron los mismos utilizados para la caracterización mecánica FS.

3.3.4. Caracterización térmica

La caracterización térmica de los materiales (PCL-GR, PCL-GR-BW y PCL-BW) se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y temperatura de flexión de carga (HDT).

El (DSC) se llevó a cabo en un calorímetro DSC 821 de Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza). La muestra utilizada pesó entre 5 y 6 mg. El ciclo térmico consistió en dos calentamientos: un primer calentamiento de -50 a 120 °C, seguido de un paso de enfriamiento a -50 °C, y un segundo calentamiento de -50 a 250 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento de todos los ciclos fue de 10 °C/min y las pruebas se realizaron

en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min. La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se determinaron como el pico del segundo calentamiento y la curva de enfriamiento, respectivamente.

El TGA se realizó en un TGA PT1000 de Linseis (Selb, Alemania), utilizando una muestra entre 15 y 20 mg. El calentamiento se realizó a una velocidad de 10 °C/min de 30 a 700 °C en una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min. La temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se determinó a partir de la curva TGA a la temperatura a la que el material pierde el 5 % de su masa inicial. Asimismo, se reportó la temperatura final de degradación ($T_{90\%}$), en la cual el material pierde el 90 % de su masa inicial. Además, la temperatura máxima velocidad de degradación (T_{max}) se determinó en el mínimo de la primera derivada de la curva TGA (DTG).

La Temperatura de flexión bajo carga (HDT) se determinó en un VICAT/HDT DEFLEX 687-A2 de Metrotec SA (San Sebastián, España). El HDT se evaluó según la norma ISO 75, siguiendo el método A, utilizando una fuerza de 3,2 N y una velocidad de calentamiento del baño de 120 K/h. Las dimensiones de las muestras STS fueron: $80 \pm 2,0 \times 10 \pm 0,2 \text{ mm}^2$ y $4 \pm 0,2 \text{ mm}$ de espesor (International Standards Organization, 2013a, 2013b). Se ensayaron cinco muestras de cada material y se reportó el promedio y la desviación estándar de las mediciones. Las diferencias estadísticas en las propiedades térmicas se evaluaron mediante el análisis de varianza de una vía (ANOVA), al 95% de confianza, como se mencionó anteriormente. Las diferencias estadísticas en las propiedades térmicas se evaluaron mediante el análisis de varianza de una vía (ANOVA), al 95% de confianza.

3.3.5. Caracterización mecánica

La caracterización mecánica de las probetas (STS) se realizó mediante ensayos de tracción y de dureza Shore D.

La caracterización de tracción de las probetas estándar se realizó en las mismas condiciones utilizadas para la caracterización de filamentos (FS). Adicionalmente, se determinaron las propiedades de flexión del STS de acuerdo con la norma ISO 178, utilizando una celda de carga de 5 kN y a una velocidad de 50 mm/min (International

Standards Organization, 2011). Se analizaron cinco muestras para cada formulación y se reportó el promedio y la desviación estándar.

La dureza Shore D de las muestras STS se determinó utilizando un durómetro, modelo 673-D, S.A, Instruments J. (Barcelona, España), según la norma ISO 868. Las medidas se tomaron en 20 posiciones diferentes en cada muestra, con una separación de al menos 6.0 mm entre cada medida (International Standards Organization, 2003). Se informó el promedio y la desviación estándar. Todos los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente en las mismas condiciones mencionadas anteriormente.

3.3.6. Caracterización mecánico-dinámica

El análisis mecánico-dinámico (DMTA) se llevó a cabo en DMA1 Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza). Las dimensiones de las muestras utilizadas fueron: $20 \pm 2,0 \times 4,5 \pm 0,2 \text{ mm}^2$ y $1 \pm 0,2 \text{ mm}$ de espesor. Se utilizó un solo modo voladizo en el DMTA con una deformación máxima de $10 \mu\text{m}$. Las muestras se expusieron a un barrido de temperatura de -100 a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ con una frecuencia de 1 Hz y la velocidad de calentamiento se fijó en $2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

3.3.7. Caracterización química

La caracterización química se llevó a cabo mediante un análisis de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). El ensayo se realizó en un equipo FTIR Spectrum BX de Perkin-Elmer (Beaconsfield, Reino Unido) junto con un ATR MIRacle™ Pike Technologies (Madison, WI, EE. UU.). Cada muestra se examinó en infrarrojo medio desde 4000 a 600 cm^{-1} , utilizando 20 escaneos y 16 cm^{-1} de resolución.

3.3.8. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie de las STS se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), humectabilidad y medida de color.

El SEM de la superficie criofracturada de cada muestra se realizó en un equipo Phenon SEM de FEI (Eindhoven, Países Bajos), con un voltaje de 5 kV. Previamente, las muestras se recubrieron con una capa de aleación de oro y paladio en un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido) para hacer que la superficie de la muestra sea conductiva.

La humectabilidad se evaluó mediante el ángulo de contacto con el agua (WCA) midiendo el ángulo de contacto estático de una gota de agua destilada en la superficie de las muestras. Las medidas del ángulo de contacto se determinaron utilizando un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania) a temperatura ambiente.

Adicionalmente, el color superficial de cada formulación se determinó utilizando un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, USA), bajo el espacio de color CIEL*a*b*. Se reportaron las coordenadas L*, a* y b*, el índice de amarillamiento (YI) y la diferencia de color total (ΔE).

Para la caracterización de la humectabilidad y el color, se realizaron 10 mediciones en cada muestra; se informó el promedio y la desviación estándar. Mientras que, los datos de caracterización de la superficie se analizaron estadísticamente utilizando los mismos parámetros descritos anteriormente.

3.4. Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión

3.4.1. Preparación de las mezclas TPS-resinas

Para elaborar el TPS primero se realizó una premezcla manual de 65 % p/p de almidón de maíz nativo con 25 % p/p de glicerol y 10 % p/p de agua destilada. La mezcla se colocó en una bolsa de polietileno sellada herméticamente y se dejó en reposo durante

24 h antes del proceso de extrusión para asegurar la homogeneidad del material y permitir la correcta difusión de los plastificantes en la matriz de almidón (Oniszczyk & Janssen, 2009). la mezcla se extruyó en una extrusora de dos husillos co-rotativos, a un perfil de temperatura de 130, 110, 100, 90°C (desde la boquilla hasta la tolva) y 20 rpm. El extrusor utilizado fue de Dupra S.L (Castalla, España) equipado con un diámetro de husillo de 25 mm y una relación L/D de 24. Después del proceso de extrusión, cada resina de colofonia se mezcló en un 10 % p/p con la cantidad correspondiente de TPS y los materiales mezclados se procesaron mediante una segunda extrusión. El TPS puro también se extruyó por fusión por segunda vez para usarlo como referencia. A continuación, los materiales extruidos se granularon. Para la obtención de las probetas para su posterior caracterización se inyectó el material en una máquina de inyección Sprinter-11, Erinca S.L. (Barcelona, España) (perfil de temperatura de 130, 110, 100 °C, de matriz a tolva). Antes y después del procesamiento y la caracterización los materiales se acondicionaron a 25 °C y 50 ± 5 % de humedad relativa.

3.4.2. Caracterización mecánico-dinámica

El análisis mecánico-dinámico (DMTA) se realizó en DMA1 Mettler-Toledo (Schwerzenbach, Suiza) utilizando un modo cantiléver. Para el análisis se utilizaron probetas prismáticas con sección transversal rectangular de $4,5 \pm 0,2 \times 1 \pm 0,2 \text{ mm}^2$ y una longitud de $20 \pm 2.0 \text{ mm}$. El ensayo se realizó con una frecuencia de oscilación de 1 Hz a una velocidad de calentamiento constante de 2 °C/min de -100 a 117 °C, con una deformación máxima de 10 µm. La fuerza estática inicial fue de 1N. Como resultado, se reportan las curvas del módulo de almacenamiento dinámico (G') y el factor de pérdida ($\text{Tan}(\delta)$) en función de la temperatura. Las temperaturas de transición vítrea (T_g) se tomaron como los valores máximos de las curvas $\text{Tan}(\delta)$ vs. ω .

3.4.1. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie se realizó mediante la medida de color de los materiales. Los parámetros de color del espacio de color CIE $L^*a^*b^*$ y el índice de amarilleamiento (YI) se midieron utilizando un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de

HunterLab (Reston, VA, EE. UU.). Se evaluaron cinco puntos diferentes en posiciones aleatorias sobre la superficie de la muestra. Se informaron los valores promedio de cinco coordenadas YI, L*, a* y b* entre la desviación estándar. Además, las diferencias de color totales (ΔE) se calcularon usando TPS como blanco (Atodiresei et al., 2013) y siguiendo la Ecuación (1).

3.4.2. Determinación de la absorción de agua

La absorción de agua se midió utilizando probetas de flexión con un espesor inferior a 26 mm y una longitud de 25 mm \pm 2,0 según la norma ISO 62:2008 (International Standards Organization, 2008). Las mediciones se realizaron sumergiendo las muestras en agua destilada. A intervalos de tiempo regulares, cada muestra se extrajo del tanque de agua, se secó frotando con papel secante y luego se pesó en una balanza analítica AG 245 Mettler-Toledo (Barcelona, España) con una precisión de 0,0001 g. Después de cada medición, las muestras se volvieron a colocar en agua. La absorción de agua (c) se calculó como la diferencia de peso entre la muestra seca inicial (W_0) y el peso de la muestra después de un tiempo de inmersión t (W_t) según la Ecuación 6 (G. Liu et al., 2016).

$$c = \frac{(W_t - W_0)}{W_0} \times 100 \quad \text{Ecuación 6}$$

Se evaluaron tres muestras de cada formulación hasta el peso de saturación (W_s) cuando no se observa aumento de peso adicional con el aumento del tiempo. Las curvas de absorción con los valores medios se reportan.

3.4.3. Difracción de rayos X

Se utilizó XDR para analizar la influencia de los derivados de la resina de pino en la retrogradación del almidón. Las mediciones de difracción de rayos X de gran angular se llevaron a cabo utilizando un difractómetro de rayos X Bruker D8Advance con un detector lineal Lynxeye XE. Los ángulos de dispersión (2θ) cubrieron los rangos de 4° a 50° (θ es el ángulo de Bragg) a una velocidad de 1°C/min. Los análisis se realizaron utilizando una

muestra de 1 mm de espesor con una superficie lisa. Los patrones XRD de las mezclas de resinas TPS se informan en su estado inicial y después de 24 meses de almacenamiento.

3.4.4. Desintegración bajo condiciones de compostaje

El ensayo de desintegración en condiciones de compostaje se realizó siguiendo los parámetros de la norma ISO-20200 para un periodo de degradación termófila (90 días) (International Standards Organization, 2016). El residuo sólido seco se preparó combinando 10 % compost comercial (Mantillo, España), 30% alimento de conejo, 10 % de almidón, 5 % de azúcar, 1 % de urea, 4 % de aceite de maíz y 40 % de aserrín. Luego, se agregó agua a la mezcla para ajustar el contenido final de agua al 55 %. El residuo sólido húmedo se colocó en recipientes de plástico. Las mezclas de TPS-resina se moldearon por compresión a 130 °C para preparar películas cuadradas de 25 cm de lado con un espesor medio de 2 mm. Las muestras se secaron a 40 °C durante 48 h antes de la prueba. Después, las muestras fueron pesadas y colocadas en malla para permitir el acceso de microorganismos y humedad y a la vez facilitar la remoción de la muestra después del tratamiento (Arrieta, López, Rayón, et al., 2014). Las muestras se enterraron a 5 cm de profundidad en el residuo sólido húmedo en el reactor plástico y se incubaron en condiciones aerobias a 58 ± 2 °C en un horno con circulación de aire. Periódicamente el compost se mezcló suavemente y se agregó agua en el reactor para garantizar las condiciones aeróbicas y de humedad relativa en el reactor (International Standards Organization, 2016).

Se tomaron muestras del contenedor en diferentes días de desintegración (1, 4, 7, 14, 21, 28, 49, 63, 77 y 90). Las muestras se lavaron con agua destilada, se secaron en estufa a 40°C por 48 h y se pesaron. El grado de desintegración (D) se calculó normalizando el peso de la masa seca del material de ensayo residual recuperado del tamizado de 2 mm en cada tiempo t (m_r) al valor inicial (m_i), como se indica en la Ecuación 7.

$$D = \frac{m_i - m_r}{m_i} \times 100 \quad \text{Ecuación 7}$$

Se tomaron fotografías de todas las muestras una vez extraídas del medio de compostaje para una evaluación visual.

3.5. Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas

3.5.1. Preparación de las soluciones

Se produjeron microestructuras por electrospulverización y electrohilado. Para el proceso de electrohilado, se prepararon disoluciones de 45 % p/p de colofonia en cloroformo según lo indicado por Baek et al. (Baek et al., 2011), y se añadió 3% p/p de AgNPs. Mientras que las disoluciones para el proceso de electropulverización fueron de 30 % p/p de colofonia en cloroformo y 3% p/p de HNTs. Las disoluciones se agitaron constantemente durante 24 h.

3.5.2. Electrohilado y electropulverización

Las disoluciones se alimentaron a una bomba de jeringa (SringePump, Nueva York, USA). La jeringa se conectó a una aguja metálica con un diámetro interno de 0,4 mm. La distancia a la placa recolectora se fijó en 15 mm para ambas soluciones. Se empleó una fuente de alta potencia (Genvolt, Shropshire, Reino Unido) para generar el campo electrostático. Se utilizó un caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ con un voltaje de 10 kV (voltaje positivo y negativo = 5 kV y -5 kV, respectivamente). Las partículas se recogieron durante 1 hora en una hoja de aluminio, que se colocó sobre la placa recolectora metálica. La colofonia se etiquetó como GR, la mezcla entre las partículas de colofonia y nanopartículas de plata se etiquetó como GR-AgNP, y la mezcla de colofonia con los nanotubos de haloisita se etiquetaron como GR-HNT.

3.5.3. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie se realizó mediante microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM), y humectabilidad.

La morfología de las fibras electrohiladas y de las esferas electropulverizadas se observó utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo. Los análisis se realizaron en un microscopio Zeiss Ultra55 a 1 kV sobre la superficie de las muestras. Antes de los análisis, las muestras se recubrieron con una aleación de oro y paladio en un Sputter Mod Coater EmitechSC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

La humectabilidad se midió en términos de ángulo de contacto con el agua (WCA). Los WCA se midieron mediante el método de gota sésil de agua desionizada en la superficie de las muestras. Se depositaron aleatoriamente al menos seis gotas de agua ($\approx 1,5 \mu\text{L}$) sobre la superficie de la muestra con una jeringa de precisión a temperatura ambiente y se midió el ángulo de contacto del agua ocho veces para cada gota usando un goniómetro óptico EasyDrop–FM140de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania).

3.6. Optimización del proceso de electropulverización para obtener microesferas de colofonia

3.6.1. Optimización del proceso de electropulverización

El proceso del electropulverización de colofonia se optimizó en términos de producción de microesferas de colofonia, su tamaño y morfología variando el voltaje aplicado y el caudal. Se prepararon dos disoluciones de colofonia, una de GR 60 % p/v en diclorometano (GR_{DCM}) y otra de GR 45 % p/v en cloroformo (GR_{CF}). Los disolventes se escogieron de acuerdo con el parámetro de solubilidad. Un disolvente eficaz debe presentar un parámetro de solubilidad (δ) similar al de la sustancia disuelta. El parámetro de solubilidad calculado para el GR fue de $16,0 \text{ MPa}^{1/2}$, mientras que el CF y el DCM tienen unos parámetros de $19 \text{ MPa}^{1/2}$ y $20,2 \text{ MPa}^{1/2}$, respectivamente (Arrieta et al., 2019). Dado que las diferencias entre la solubilidad de la GR y la de ambos disolventes son moderadamente bajas, cabe esperar una buena miscibilidad y solubilidad en ambos disolventes utilizados.

Las disoluciones se mantuvieron en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 h. La electropulverización se realizó utilizando una bomba de jeringa individual

de alta presión programable NE-1010 (Shropshire, Reino Unido) y una fuente de alimentación de alto voltaje de 0–30 kV Genvolt serie 7xx30 (Shropshire, Reino Unido). Cada disolución se introdujo en una jeringa de plástico de 10 mL instalada en la bomba. La jeringa se conectó a través de tubos de politetrafluoroetileno (PTFE) a una aguja de acero inoxidable ($\varnothing = 4,9$ mm) mientras que la punta de la aguja se conectó a la fuente de alimentación. La distancia de trabajo desde la aguja hasta la placa colectora fue de 15 cm. Las microesferas se electropulverizaron durante 40 min y se recogieron en una lámina de papel de aluminio que se colocó sobre la placa de recogida metálica rectangular. El proceso se llevó a cabo a 25 °C y 40 % de humedad relativa.

La morfología de las microesferas obtenidas se analizó mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM), utilizando un microscopio Zeiss Ultra 55 a 1 kV. La densidad de las microesferas y la caracterización de la distribución de tamaños se calcularon utilizando el software ImageJ en las micrografías de los experimentos en los que la electropulverización produjo microesferas de colofonia. Las diferencias significativas se evaluaron con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey utilizando un análisis de varianza de una vía (ANOVA).

3.7. Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar láminas bicapa

3.7.1. Preparación de los sistemas bicapa

Las condiciones para la preparación de sistemas de bicapas PCL-eGR se obtuvieron a partir de la optimización, se escogieron los parámetros en lo que se obtuvo una distribución de tamaño estrecha de microesferas.

La capa interna se preparó mediante la técnica de electropulverización siguiendo las condiciones optimizadas determinadas para la solución de electropulverización de colofonia tanto en diclorometano (DCM) como en cloroformo (CF). Se prepararon soluciones de colofonia y luego se electropulverizaron sobre las películas de PCL durante 4 h. La capa

exterior de PCL se procesó en películas mediante moldeo por compresión a 80 °C en una prensa hidráulica de 10 Tn de Robima SA (Valencia, España) equipada con dos placas calientes de aluminio y un controlador de temperatura de Dupra SA (Castalla, España) utilizando un molde de película (120 × 120 mm²). Los gránulos de PCL se mantuvieron entre las placas a presión atmosférica durante 1 min hasta que se derritieron y luego se sometieron a una presión de 50 MPa durante 1 min y luego se templaron a temperatura ambiente durante 4 min más.

Cada solución de formación de GR se procesó mediante un proceso de electropulverización. Para la solución de electropulverización de colofonia preparada con DCM se utilizó un caudal de 1 µL/min y con un voltaje aplicado de 10 kV (voltaje positivo y negativo = 5 kV y -5 kV, respectivamente), la película bicapa obtenida se etiquetó como PCL-eGR_{DCM}. Para la solución de colofonia con CF se utilizó un caudal de 5 µL/min y un potencial de 10 kV (voltajes positivo y negativo = 5 kV y -5 kV), la película bicapa se etiquetó como PCL-eGR_{CF}. En las condiciones de procesamiento optimizadas, las microesferas de GR se vertieron sobre las películas de PCL para obtener los sistemas bicapa. Las películas bicapa de PCL-eGR se secaron al vacío a temperatura ambiente en un desecador durante 120 h para eliminar los disolventes residuales.

3.7.2. Caracterización química y evaluación visual

La apariencia visual se evaluó mediante inspección visual de PCL puro, GR puro y las bicapas producidas, y se realizó una comparación de los sistemas de bicapas. Los análisis espectroscópicos UV-Vis se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Cary 100 UV-Vis de Agilent technologies (Barcelona, España), en un rango entre 200 y 800 nm para notar los cambios ópticos debido a la capa electropulverizada sobre la película de PCL. Se obtuvieron los espectros de absorción UV-Vis de PCL y de películas bicapa basadas en PCL-eGR.

3.7.3. Caracterización de superficie

La caracterización de superficie de las películas bicapa se llevó a cabo mediante medida de color, humectabilidad y microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM).

Las propiedades de color de la superficie de las películas bicapa se evaluaron en un colorímetro Colorflex-Diff2 458/08 de HunterLab (Reston, VA, EE. UU.). Como referencia se utilizó una película monocapa de PCL. La prueba se realizó bajo el espacio de color CIEL*a*b*. Se reportó el valor medio y la desviación estándar de las coordenadas L*, a* y b*, y el índice de amarilleamiento (YI). Además, se calcularon las diferencias de color totales (ΔE) comparando el lado de las microesferas de la película bicapa con el color de la superficie PCL usando la ecuación 1. Las diferencias estadísticas en estas propiedades se evaluaron mediante el análisis de varianza de una vía (ANOVA), al 95% de nivel de confianza según la prueba de Tukey.

La humectabilidad se determinó mediante el método de gota sésil, con un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania). Se midió el ángulo de contacto con el agua (WCA) del agua desionizada sobre la superficie de las muestras y se reportaron el valor medio y la desviación estándar de 10 puntos. Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente en las condiciones previamente reportadas.

El FESEM se realizó en un microscopio Zeiss Ultra 55 a 1 kV. Antes del análisis, la película monocapa PCL y las películas bicapa ePCL-GR se criofracturaron después de sumergirlas en nitrógeno líquido y luego se sometieron a pulverización catódica con una aleación de oro y paladio en un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

3.7.4. Caracterización térmica

El análisis de las propiedades térmicas de las películas bicapa se realizó mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

Los análisis DSC se realizaron en un calorímetro Mettler DSC821e (Toledo, España) en atmósfera de nitrógeno con caudal de 30 mL/min. Las muestras fueron expuestas a un ciclo térmico de calentamiento de -60 a 120 °C, luego enfriamiento de 120 a -60 °C y un segundo calentamiento de -60 a 250 °C. La velocidad de calentamiento para todos los ciclos fue de 10 °C/min. La temperatura de fusión (T_m) y la temperatura de cristalización (T_c) se informan para la película PCL y las películas bicapa, PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF}.

El TGA se realizó en un TGA PT1000 de Linseis (Selb, Alemania). Las muestras se calentaron en el modo dinámico TGA de 30 a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno con caudal de 30 mL/min. Las temperaturas de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se determinaron al 5% de pérdida de masa, mientras que las temperaturas de máxima tasa de descomposición (T_{max}) se obtuvieron a partir del pico de la primera derivada de la curva TGA (DTG). Ambas temperaturas se reportan para cada película.

3.7.5. Análisis mecánico

Las propiedades mecánicas se determinaron por medio de un ensayo de tracción que se realizó en una película PCL y en películas bicapa PCL-eGR de una longitud inicial de 50 mm y un ancho de 10 mm, de acuerdo con los métodos de prueba estándar ISO 527 parte 3. Los análisis fueron realizados a temperatura ambiente en una máquina universal de ensayos Elib 30 SAE Ibertest (Madrid, España) con una célula de carga de 100 N, a una velocidad de 500 mm/min. Se utilizaron cinco especímenes de cada película. Se reportó el valor medio y la desviación estándar del módulo de Young, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura. Los resultados mecánicos se analizaron estadísticamente al 95% de confianza, como se indicó anteriormente.

3.8. Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas

3.8.1. Deposición de colofonia por electropulverización sobre mascarilla quirúrgica

Se preparó una solución de colofonia de 45 p/v utilizando cloroformo como disolvente. El cloroformo fue seleccionado como solvente ya que ha sido considerado como un solvente efectivo para procesos electrodinámicos debido a su alta tasa de evaporación (punto de ebullición 60 °C) que permite una evaporación efectiva del solvente durante el proceso (Arrieta et al., 2019). La solución se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente durante 24 h. La solución se alimentó a una bomba de jeringa (SringePump, Nueva York, Estados Unidos). La bomba se conectó a una aguja metálica de 0,4 mm de diámetro interno, con una distancia de trabajo de la aguja al plato colector de 15 cm. El sistema estaba conectado a una fuente de alta potencia (Genvolt, Shropshire, Reino Unido). El proceso de electropulverización se realizó en la capa exterior de la mascarilla quirúrgica ya que es la capa encargada de repeler el agua (Tcharkhtchi et al., 2021). Para depositar el recubrimiento de microesferas de colofonia, la mascarilla se colocó sobre la placa colectora del sistema de electropulverización con su capa exterior hacia arriba. Las microesferas se electropulverizaron durante 4 h con un voltaje aplicado de 10 kV (voltaje positivo y negativo = 5 kV y -5 kV, respectivamente), con un caudal de 5 μ L/min.

Después del proceso de electropulverización, las máscaras faciales quirúrgicas se secaron al vacío en un desecador durante 1 semana para eliminar cualquier solvente residual. Las pruebas de uso fueron realizadas por tres voluntarios de nuestro laboratorio. Cada voluntario usó una mascarilla quirúrgica con (M-eGR) y sin (M) microesferas de colofonia durante 3, 6 y 9 horas. En total se evaluaron 18 mascarillas. Durante este tiempo los voluntarios estuvieron realizando las actividades diarias de trabajo en el laboratorio, por ejemplo: preparación y caracterización de materiales, manipulación de materiales, análisis de resultados, redacción de informes, etc. Después de estos tiempos de uso, se caracterizó la capa externa de la máscara para obtener información sobre el comportamiento de las mascarillas quirúrgicas debido a la adición del recubrimiento de microesferas de colofonia.

3.8.2. Caracterización térmica

La caracterización térmica de las mascarillas se llevó a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) y análisis termogravimétrico (TGA).

El DSC se realizó en un DSC 821 de Mettler-Toledo Inc. (Schwerzenbach, Suiza). El ciclo térmico constó de un primer calentamiento desde 25 °C a 220 °C, seguido de un ciclo de enfriamiento de 220 °C a 25 °C y un segundo calentamiento de 25 °C a 400 °C. La velocidad de calentamiento y enfriamiento en todos los ciclos fue de 10 °C/min y las pruebas se realizaron en atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min.

El TGA se realizó en un TGA PT1000 de Linseis (Selb, Alemania). Las muestras se calentaron de 30 a 700 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL/min. La temperatura de degradación inicial ($T_{5\%}$) y final ($T_{90\%}$) se determinó al 5 % y 90 % de su pérdida de masa inicial, respectivamente. Adicionalmente, se determinó la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) en el mínimo (pico) de la primera derivada de la curva TGA (DTG).

3.8.3. Caracterización química

La caracterización química de las mascarillas con y sin microesferas de GR se realizó mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier de reflectancia total atenuada (FTIR-ATR). El análisis se realizó en un Perkin Elmer Spectrum BX (sistema FTIR) acoplado con un ATR Pike MIRacle™ (Beaconsfield, Reino Unido). Los análisis se realizaron en el rango de 4000–700 cm^{-1} con una resolución de 16 cm^{-1} y 20 escaneos.

3.8.4. Caracterización de superficie

La morfología de la capa exterior de la máscara facial se estudió mediante microscopía óptica de transmisión en un microscopio óptico Nikon eclipse LV100 bajo luz transmitida. Se elaboró una distribución dimensionada del espacio entre las fibras en la capa exterior de las mascarillas utilizando el software ImageJ en las imágenes microscópicas.

El efecto del revestimiento de microesferas de GR sobre la microestructura y la hidrofobicidad de la máscara facial se analizó a las 0, 3, 6 y 9 horas de uso mediante microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FESEM) para ver los cambios en la microestructura, así como por mediciones de humectabilidad para medir el ángulo de contacto con el agua de la superficie de la máscara facial.

El análisis FESEM se realizó utilizando un microscopio Zeiss Ultra 55, operando a 1 kV. Antes del análisis, las muestras se montaron en trozos de aluminio con cinta adhesiva de doble cara y se recubrieron con una capa de aleación de oro y paladio para mejorar la conducción con un Sputter Mod Coater Emitech SC7620, Quorum Technologies (East Sussex, Reino Unido).

La humectabilidad de la superficie de la capa exterior de la mascarilla quirúrgica se determinó mediante el ángulo de contacto con el agua (WCA) mediante el método de gota sésil. Se depositaron aleatoriamente seis gotas de agua ($\approx 1,5 \mu\text{L}$) sobre la superficie de la muestra con una jeringa de precisión a temperatura ambiente ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) y el ángulo de contacto del agua se midió ocho veces para cada gota usando un goniómetro óptico EasyDrop-FM140 de Kruss Equipments (Hamburgo, Alemania). Las diferencias significativas en el ángulo de contacto con el agua se evaluaron estadísticamente con un nivel de confianza del 95 % según la prueba de Tukey usando un análisis de varianza (ANOVA) de una vía usando el software OriginPro2015.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1. Caracterización comparativa de colofonias para su uso como aditivos sustentables en matrices poliméricas

1.1. Caracterización química

Las moléculas de mayor abundancia en las muestras de colofonia obtenidas por cromatografía de gases se muestran en la Figura IV-1. De estas moléculas El ácido pimárico, el ácido palústrico y el ácido abiético son isómeros estructurales entre sí. Mientras que el pregn-14-ene (5.beta.), 13.beta.-methyl-13-vinyl podocarp-7-en-3-uno, y el ácido androst-16-ene-17-carboxílico (5.alpha) son derivados estructurales de las tres primeras moléculas.

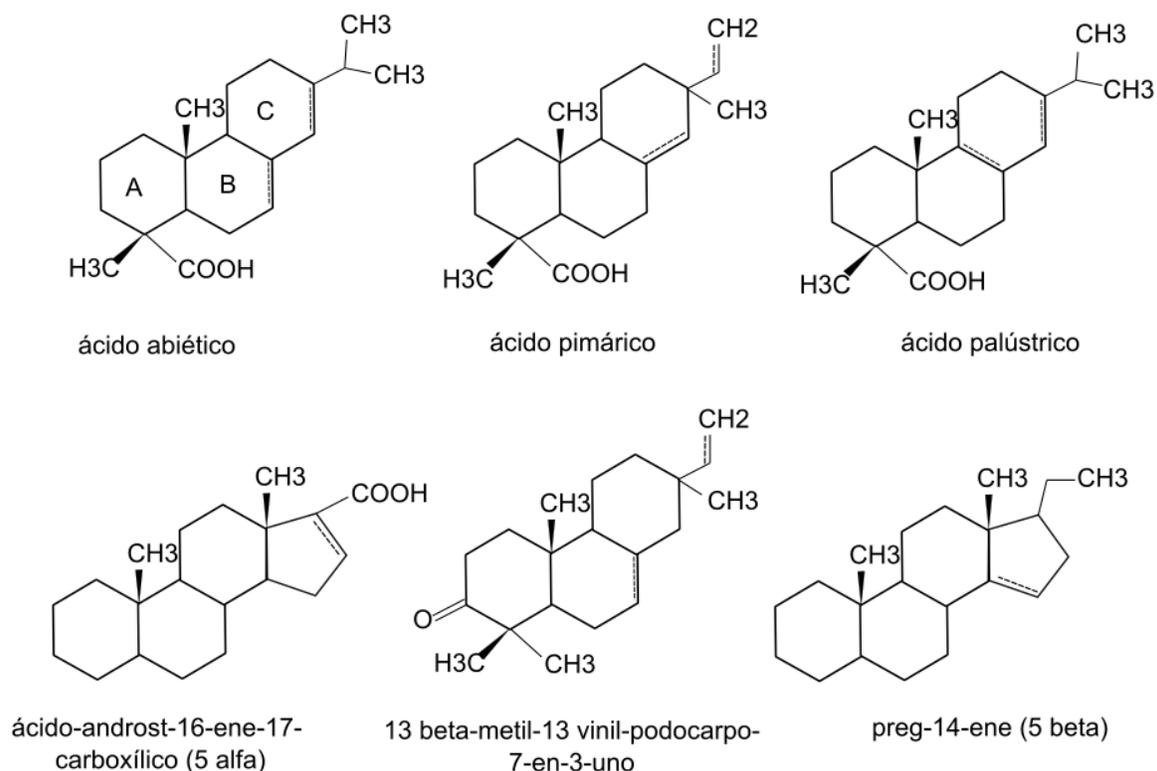


Figura IV-1. Estructura química de las moléculas de interés con mayor abundancia en las muestras.

Debido a la presencia de isómeros estructurales y para garantizar la correcta identificación de las moléculas, fue necesario aplicar una espectrometría de masas, con el software de deconvolucion y hacer un estudio detallado de los patrones de fragmentación para poder diferenciar sus estructuras con alta calidad. En la Tabla IV-1 se presentan los iones de cualificación m/z utilizados en esta investigación.

Tabla IV-1. Patrones de fragmentación para los compuestos de interés.

	Pregn-14-ene, (5.beta.)-	Ácido Androst- 16-ene, 17- carboxílico	Ácido pimárico	Ácido palústrico	Podocarp-7-en- 3-one, 13.beta.- metil-13-vinil-	Ácido abiético
	C ₂₁ H ₃₄	C ₂₇ H ₃₄ O ₃	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	C ₂₀ H ₃₀ O	C ₂₀ H ₃₀ O ₂
Ion cualificador (m/z)	79	91	93,1	91,1	67	91,1
	91	107	105	105,1	79	105,1
	107	121	119,1	121,1	91	121,1
	123	135	121,1	131,1	105	131,1
	133	145	131	133,1	119	135,1
	147	190	133,1	185,1	131	213,2
	161	241	185,1	239,2	145	241,2
	187	257	241,2	241,2	159	259,2
	201	287	287,2	287,2	171	287,2
	243	302	302,2	302,2	187	302,2
	257				201	
	271				215	
					229	
					243	
					257	
				271		

Con la información de los patrones de fragmentación de la Tabla IV-1 se ha determinado que el ácido abiético presenta una fragmentación dominada por m/z = 259 y m/z = 241, los cuales se deben a una fragmentación por pérdida del grupo funcional carboxilo y por una apertura del anillo A por una reacción retro-Diels Alder, respectivamente. El ion de m/z 241 experimenta fragmentaciones sucesivas para producir los iones m/z 213, 199, 185, 171, 157, 143, 129 y 128. La mayor estabilidad de los iones más abundantes en el espectro de masas del ácido abiético está asociada con el doble enlace de los anillos B. El ácido abiético y el ácido palústrico solo difieren por la localización de sus dobles enlaces en C7-C8 y C8-C9. La estructura del ácido pimárico, presenta ausencia de doble enlace en el anillo B, como se observa en la Figura IV-1. Esto permite que la fragmentación sea diferente que en ácido abiético y palústrico, llevando a la formación de fragmentos importantes en m/z 121, 120, 105 y 91. Una vía posible para la formación de estos fragmentos implica la formación de ion intermedio en m/z = 239, el cual es formado por una reacción de Diels Alder, este fragmento solo puede formarse por la ausencia del doble

enlace en el anillo B y la presencia de un doble enlace en C8 en el anillo C. Los fragmentos en m/z 121 y 120 son específicos del doble enlace en C8 = C14 y, por lo tanto, proporcionan información estructural valiosa. La degradación del ion con m/z 257 genera fragmentos característicos como m/z 242, 227, 215, 201 y 187 y otros relacionados que presentan m/z de 173, 161, 147 y 133. El ácido palústrico posee respectivamente dos dobles enlaces en el anillo C, tal como lo muestra la Figura IV-1. Sus espectros muestran picos intensos correspondiente a los fragmentos m/z 241. La formación de estos y de los siguientes fragmentos muy probablemente involucre el mecanismo de ruptura del anillo A y la posterior generación de iones, sin llegar a ocurrir la fragmentación de los anillos B y C.

En la Tabla IV-2 se listan los componentes más significativos de cada una de las muestras de interés. El ácido pimárico, el ácido palústrico y el ácido abiético fueron los compuestos con mayor abundancia. El ácido pirámico y el ácido abiético, mostraron un tiempo de retención similar, Tr = 26,0 min, mientras que el ácido palústrico mostró un Tr = 26,67 min.

Tabla IV-2. Compuestos de mayor trascendencia en la caracterización tiempo y área de retención.

Tr (min)	Fórmula empírica	Compound name	% area				
			CB	CI	CE	CA	CP
6.693	C ₁₀ H ₁₆	Tricyclo[2.2.1.0(2,6)]heptane, 1,3,3-trimethyl-	0	0	0	0	11,28
15.356	C ₁₅ H ₂₄	Naphthalene, 1,2,3,5,6,7,8,8a-octahydro-1,8a-dimethyl-7-(1-methylethenyl)-, [1R-(1.alpha.,7.beta.,8a.alpha.)]-	0	0	0,75	0	0
23.639	C ₂₁ H ₃₄	Pregn-14-ene, (5.beta.)-	1,02	0	0,5	0,48	0
24.121	C ₂₀ H ₃₀ O	Podocarp-7-en-3-one, 13.beta.-methyl-13-vinyl-	2,07	1,12	0,59	0	0
24.517	C ₃₁ H ₃₃ NO ₂	Benzoic acid, 4-(4-pentylcyclohexyl)-, 4'-cyano[1,1'-biphenyl]-4-yl ester	0	0	0	0,52	0
24.852	C ₂₀ H ₃₀ O	4,14-Retro-retinol	1,26	0	0	0	0
25.041	C ₂₂ H ₁₈ O ₅	Phthalic acid, 4-methoxyphenyl 3-methylphenyl ester	0	0,66	0,56	0,39	0
25.05	C ₂₇ H ₃₄ O ₃	Androst-16-ene-17-carboxylic acid, (5.alpha.)	5,37	0	0	0	0
26.005	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Pimaric acid	81,7	0	0	0	0
26,022	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Abietic acid	0	0	95,77	96,47	87,29
26,358	C ₁₆ H ₁₄ O ₃	Isoparvifuran	0	0	0	0	0
26,667	C ₂₀ H ₃₀ O ₂	Palustric acid	4,97	97,54	0	0	0

En la Figura IV-2 muestra el porcentaje de las moléculas de interés con mayor abundancia en cada colofonia. CA, CE, CI y CP contienen principalmente ácidos tipo

abietano, mientras que CB está constituido por una mezcla de ácidos de tipo abietano y pimarano. CE y CA contienen 96% de ácido abiótico como componente principal, pero difieren en el tipo y contenido de compuestos minoritarios. CI contiene 98% de ácido palústrico. CP tiene ácido abiótico como componente principal, con una concentración de 87%. CB está constituido por un 5% de ácido palústrico y un 82% de ácido pimárico. Estos resultados sugieren que CA, CE, CP y CI pueden ser modificados químicamente más fácilmente que CB ya que presentan un doble enlace conjugado en su estructura (El-Ghazawy et al., 2015). Sin embargo, esta reactividad puede hacerlos susceptibles a la oxidación del aire convirtiéndolos en compuestos alérgicos (Karlberg, 2012).

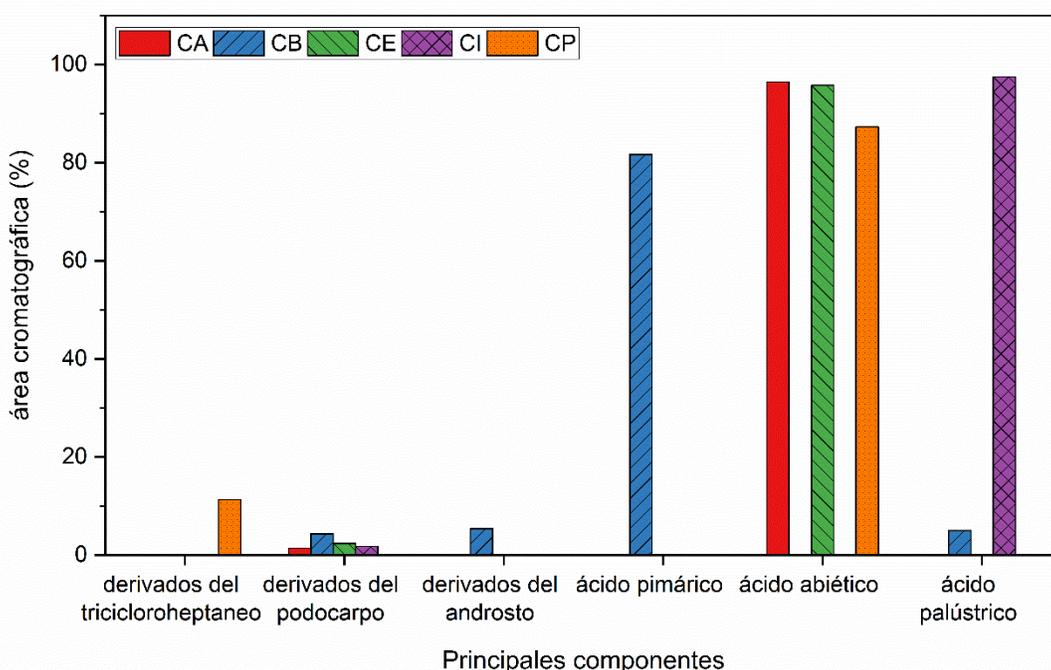


Figura IV-2. Moléculas de interés con mayor abundancia en las muestras de interés.

Los espectros infrarrojos de las cinco colofonias estudiadas se presentan en la Figura IV-3. Para el análisis, los espectros se dividieron en cuatro zonas de la siguiente manera: (1) la región OH ubicada entre 3700 y 3200 cm^{-1} ; (2) la región carbonilo que se encuentra entre 1800 y 1550 cm^{-1} ; (3) la región CH ubicada entre 3200 y 2400 cm^{-1} y (4) la región de la huella digital ubicada entre 1550 y 600 cm^{-1} (Azémard et al., 2014; Correa et al., 2018; Kizil et al., 2002).

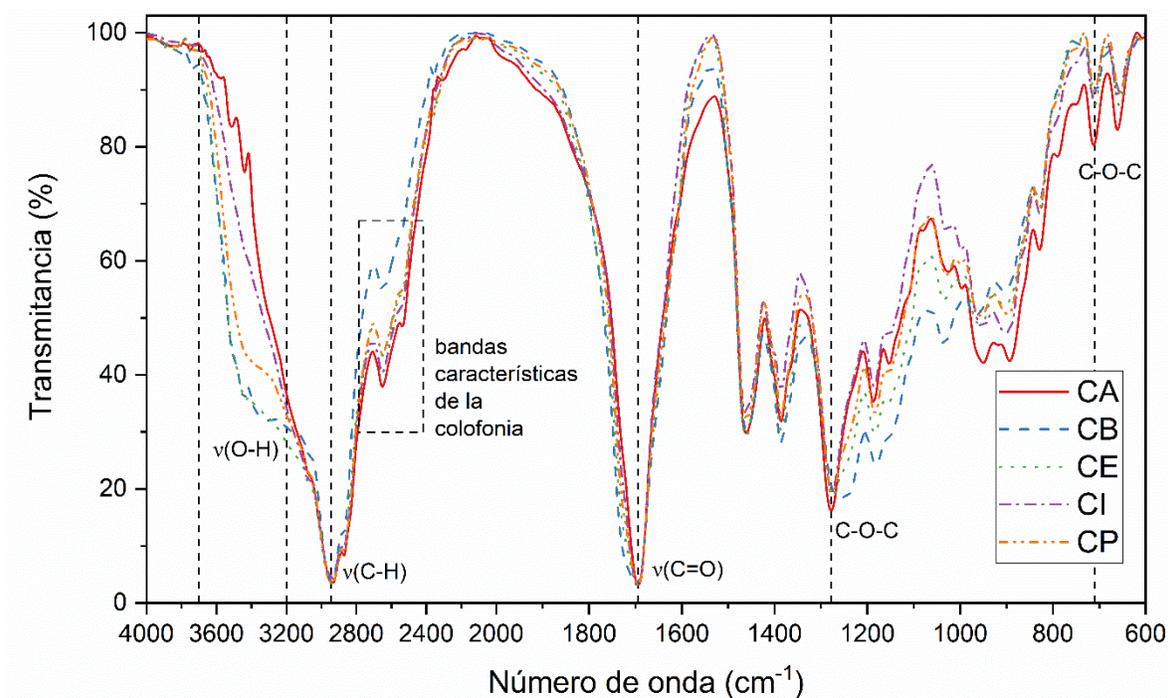


Figura IV-3. Espectros de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) de colofonias de diferentes orígenes.

La banda correspondiente a un enlace de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ del grupo funcional -COOH se presenta como un hombro a 3336, 3376 y 3378 cm^{-1} en CB, CP y CE respectivamente. En CI y CA este pico es menos notorio y se encuentra como una inflexión a 3402 cm^{-1} y 3332 cm^{-1} respectivamente (Correa et al., 2018). Esto indica que CB, CP y CE contienen humedad (Favvas et al., 2015). En todas las colofonias, un pico con un máximo de 2944 cm^{-1} y un pequeño pico adjunto de 2872 cm^{-1} indican los fuertes modos de vibración de estiramiento C-H del grupo metilo y metileno debido a las estructuras hidrocarbonadas con tres anillos típicas de los diterpenos. Además, en 2652 y 2536 cm^{-1} se encontró una banda ancha de doble estructura que es característica para identificar la colofonia. Esta banda corresponde al estiramiento armónico del grupo carboxilo (Favvas et al., 2015). La banda característica del enlace del ácido carboxílico $\nu(\text{C=O})$ se observa a 1694 cm^{-1} (Cabaret et al., 2018; Correa et al., 2018). Finalmente, en la región de la huella digital, entre 1500 y 600 cm^{-1} , se encuentran las bandas de absorción características de las resinas diterpénicas en 1200 cm^{-1} y 800 cm^{-1} , mientras que las bandas específicas de colofonia están en 1278 (C-O-C) y 712 cm^{-1} (Azémard et al., 2014). Entre 1500 y 1000 cm^{-1} se aprecian, con distinta intensidad en cada colofonia, la presencia de varias bandas

relacionadas con tramos de unión $\nu(\text{C-C})$ de la cadena hidrocarbonada de la colofonia (Correa et al., 2018), y los enlaces tipo $\nu(\text{C=C})$ y $\nu(\text{C-O})$ (Sifontes et al., 2014).

Los picos mencionados son consistentes con la presencia de ácidos resínicos reportados por otros autores (Azemard et al., 2016; Correa et al., 2018; Favvas et al., 2015; Sifontes et al., 2014). Como se ve en la Figura IV-3, los cinco espectros se parecen entre sí ya que la composición química de las colofonias es similar. Sin embargo, las principales diferencias están ubicadas en la región de la huella dactilar que se puede atribuir a la fuente de pino de colofonia, al ácido de resina predominante (Sifontes et al., 2014), y en la predisposición a absorber humedad (enlace de estiramiento $\nu(\text{O-H})$ de las muestras.

1.2. Caracterización térmica

La primera y la segunda curva de calentamiento DSC se muestran en la Figura IV-4. La primera curva de calentamiento determina que las muestras tienen historias térmicas distintas debido a las diferencias relacionadas con las condiciones de procesamiento o almacenamiento (Groenewoun, 2001; Hohne et al., 2019). Estas diferencias se ven en las curvas DSC como un pico endotérmico en la región de transición vítrea, desde 25 °C a 70 °C, lo que se conoce como efecto de entalpía de relajación (marcado entre guiones rojos) (Groenewoun, 2001; Runt & Huang, 2002). El efecto de entalpía de relajación ocurre cuando el material se calienta a sobre su T_g para aliviar el exceso de entalpía asociado con el estrés molecular (Parker, 2000; Runt & Huang, 2002). Este fenómeno indica que las colofonias se han calentado y enfriado rápidamente durante su procesamiento. Por lo tanto, las moléculas se “congelaron” en conformaciones de alta energía (Parker, 2000). Este proceso podría realizarse para lograr colofonia con un alto contenido de un solo compuesto de abietadieno o pimaradieno (Mills & White, 1977).

Se observa que el efecto de relajación en CA, CE y CI se presenta en uno o dos pasos, mientras que en las demás muestras presentan varios picos de exceso de entalpía. La ubicación y la magnitud de este pico está en función del tratamiento térmico y la estructura del polímero (Runt & Huang, 2002).

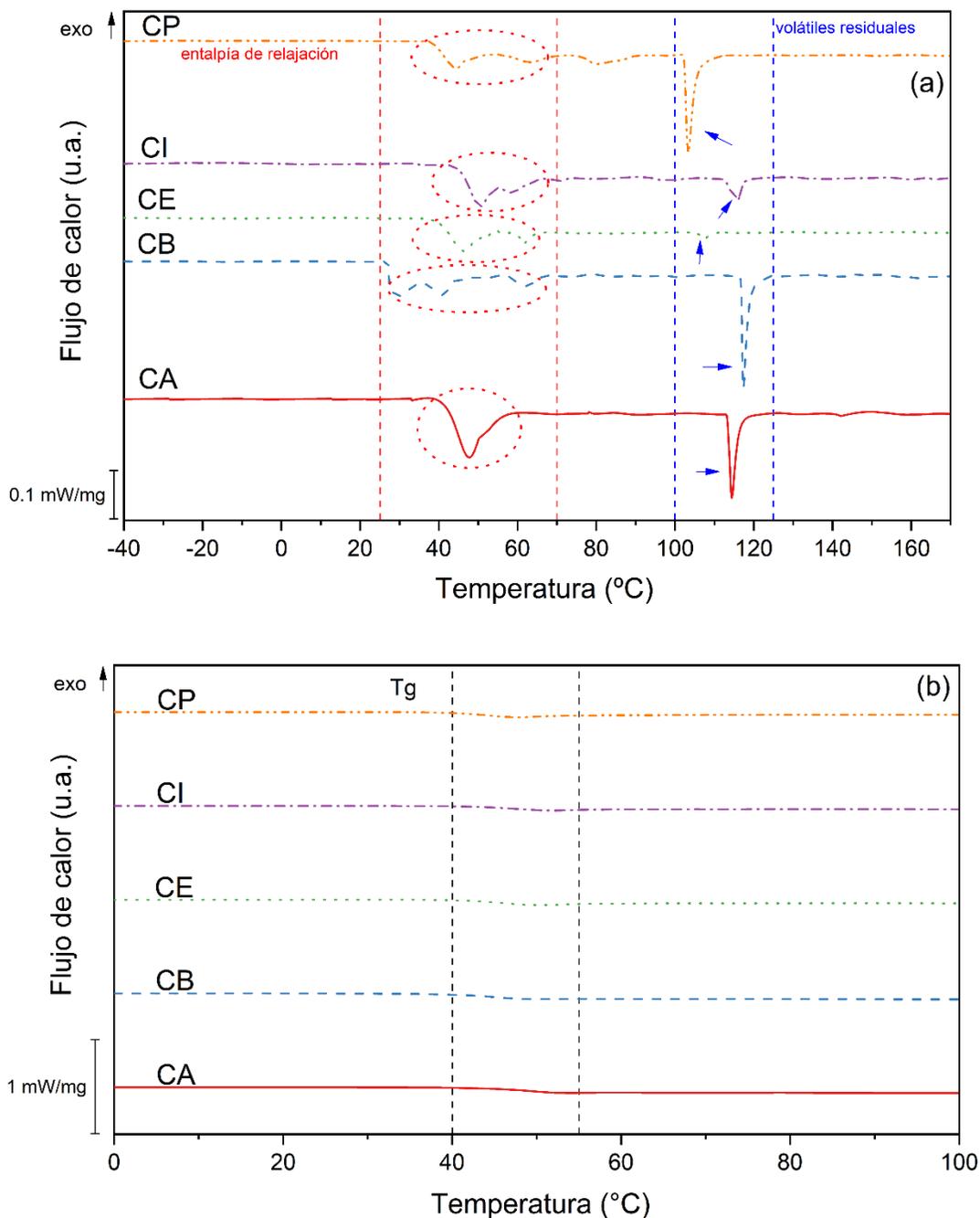


Figura IV-4. Curvas DSC del primer calentamiento (a) y segundo calentamiento (b) de las cinco colofonias estudiadas.

CA presenta el mayor exceso de entalpía en esta región con un valor de 6,30 J/g. Además, aparece un pequeño pico endotérmico entre 100 y 125 °C en la primera curva de calentamiento de todas las muestras (flechas azules). Este pico puede deberse a la

presencia de volátiles residuales y es más pronunciado en CA, CB y CP que en CE y CI. (Hohne et al., 2019).

En la segunda curva de calentamiento (Figura IV-4-b), se observa una inflexión atribuida a la transición vítrea de la colofonia entre 40 °C a 50 °C para todas las muestras. La temperatura de transición vítrea (T_g) se presenta en la Tabla IV-3. Los valores de T_g obtenidos coincidieron con el rango reportado por Cabaret et al. (2018) para colofonia industrial (Cabaret et al., 2018). Se observa que los valores de T_g en CA y CI no presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$). Asimismo, las T_g de CB, CE y CP no presentan diferencias estadísticamente significativas entre ellos ($p < 0,05$). Las diferencias en la T_g pueden estar relacionadas con la cantidad de ácidos resínicos presentes en la colofonia. A mayor contenido de ácidos de tipo abietano en la colofonia aumenta la T_g .

Tabla IV-3. Transiciones térmicas de las diferentes colofonias durante el primer (relajación de entalpía y volátiles residuales) y segundo calentamiento (temperatura de transición vítrea)

Muestra	Primer calentamiento		Segundo calentamiento
	ΔH_1 (J/g)	ΔH_{2m} (J/g)	T_g (°C)
CA	-6,30	-1,73	$48,4 \pm 0,8^a$
CB	-4,33	-1,59	$44,2 \pm 0,7^b$
CE	-5,29	-0,42	$45,4 \pm 0,6^b$
CI	-4,29	-0,14	$47,4 \pm 0,7^a$
CP	-4,82	-0,57	$43,8 \pm 0,4^b$

^{a-d} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

En la Figura IV-5 se muestran las curvas termogravimétricas (TG) y su primera derivada (DTG) de las cinco colofonias estudiadas. Se observan cuatro etapas principales de pérdida de peso en CA, CE, CI y CP y tres etapas en CB. En CB, CE y CA la primera etapa tiene lugar a 105 °C y se atribuye a la humedad absorbida (Favvas et al., 2015; Lazzarotto et al., 2014). En el caso de CB y CE, la presencia de humedad está de acuerdo con los resultados de FTIR que muestran picos de OH grandes y anchos en sus espectros. CB y CE pierden el 3 % de su masa por evaporación, mientras que CA pierde 1,8 % de su masa inicial. Además, como CI y CP no presentan una cantidad significativa de agua absorbida, como se ve en los espectros infrarrojos Figura IV-3, no muestran pérdida de peso en esta etapa.

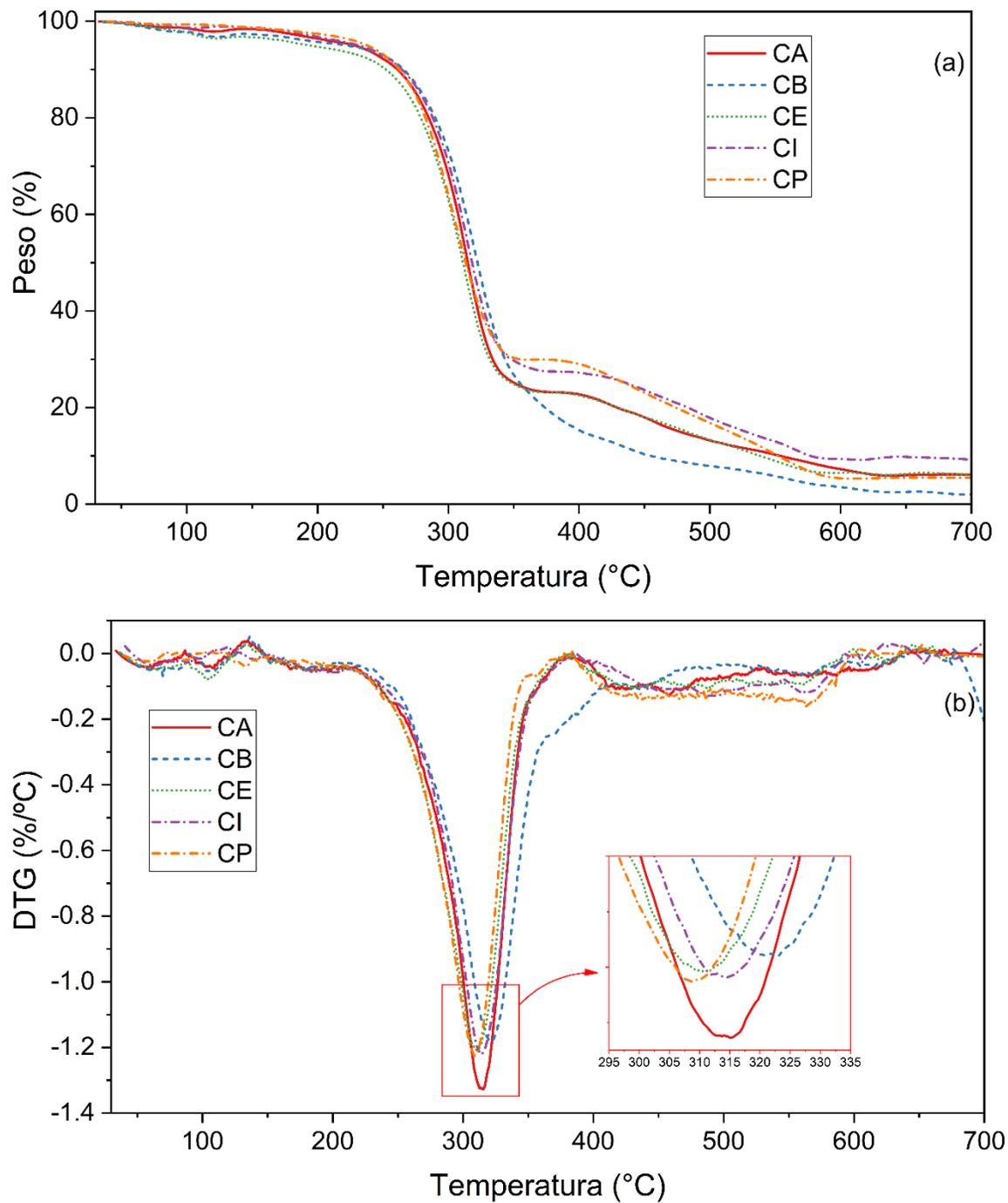


Figura IV-5. (a) Curva TG y (b) Curva DTG con área expandida para temperaturas entre 295 °C y 335 °C para las cinco colofonias estudiadas.

Entre los 200 °C hasta los 350 °C se produce la descomposición de los componentes orgánicos, con una pérdida de masa del 70 % en todas las muestras (Correa et al., 2018). En este rango también se reporta la evaporación de los componentes volátiles presentes

en las resinas. Estos componentes son α -pineno y β -pineno con un punto de ebullición de 156 °C y sesquiterpenos con un punto de ebullición de 272 °C (Cabaret et al., 2018; Favvas et al., 2015).

Para CA, CE, CI y CP, la tercera pérdida de peso, detectada hasta 570 °C, se atribuye a una transición de fase, evaporación de compuestos de resina y formación de pre-carbono (Favvas et al., 2015; Tsanaktsidis et al., 2013). En este paso se alcanza el 90% de pérdida de masa en todas las muestras estudiadas. La última etapa de descomposición (a temperaturas superiores a 570 °C) está relacionada con la degradación de la estructura (Tsanaktsidis et al., 2013). Al final del ensayo, la masa de CA, CE y CP fue del 6 % de la masa inicial, CB tuvo una masa de 2 % y CI un 10 % con respecto a la masa inicial. Los resultados de TGA de las colofonias mostraron una buena estabilidad térmica. La descomposición del material orgánico se inició a los 150 °C y la descomposición total del material ocurrió aproximadamente a los 600 °C para todas las muestras estudiadas. Las curvas obtenidas (Figura IV-5) están en concordancia con las reportadas en la literatura (Cabaret et al., 2018; Favvas et al., 2015; Lazzarotto et al., 2014).

En la Tabla IV-4 se presentan las temperaturas de inicio de degradación ($T_{5\%}$) y la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) de las colofonias analizadas.

Tabla IV-4. Temperatura de degradación de inicio ($T_{5\%}$) y temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) para las colofonias estudiadas

Colofonia	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max} (°C)
CA	230 \pm 2 ^{a,b}	315 \pm 1 ^a
CB	223 \pm 1 ^a	322 \pm 2 ^b
CE	200 \pm 10 ^c	311 \pm 1 ^c
CI	232 \pm 1 ^b	315 \pm 1 ^a
CP	236 \pm 4 ^b	309 \pm 1 ^c

^{a-c} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

Se determinó que la temperatura de máxima velocidad de degradación (T_{max}) entre CA y CI y entre CE y CP no presentan diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$), siendo la T_{max} de CB 7 °C mayor que CA y CI, y 10 °C superior a CE y CP. CA, CI y CP presentaron la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) más alta de las colofonias, por encima de 230 °C, y CE tuvo la temperatura de inicio de degradación más baja a 200 °C. Este resultado sugiere que la colofonia se puede utilizar como aditivo en materiales cuando

la temperatura de procesamiento es inferior a 200 o 230 °C, dependiendo de la colofonia, sin un efecto significativo en su comportamiento térmico.

Es importante mencionar que el procesamiento de termoplásticos comerciales a través de extrusión o moldeo por inyección requiere temperaturas alrededor de 200 °C porque generalmente, los polímeros termoplásticos tienen un punto de reblandecimiento de alrededor de 130 °C (Lim, 1979). Por lo tanto, CA, CB, CI y CP podrían procesarse junto con termoplásticos, sin preocupaciones sobre su estabilidad térmica.

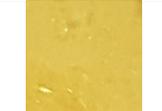
1.3. Caracterización de superficie

En la Tabla IV-5 se presentan fotografías de las cinco colofonias estudiadas y sus respectivas coordenadas de color en el espacio CIEL*a*b*. La coordenada de luminosidad L* indica que las muestras tienen una iluminación media y que CA tiene la luminosidad más alta. La coordenada a* tiene valores cercanos a 0 en todas las muestras, lo que significa que los tonos rojo y verde no son dominantes en estas colofonias, excepto CI, cuyo valor (2,2) apunta a un tono rojizo.

Se determinó que no existen diferencias estadísticamente significativas en la coordenada a* entre CA y CP y entre CP y CE. Los resultados de la coordenada b* permitieron establecer que todas las muestras tienen una tonalidad amarillenta debido a que la coloración amarilla es propia de la colofonia. Además, se determinó que no existen diferencias estadísticamente significativas entre CB y CI, y entre CE y CP en la coordenada b*. CA es la muestra con mayor valor de b* mientras que CE y CP son las de menor valor de b*. Todas las muestras presentan un índice de amarillamiento (YI) alto debido a la coloración propia de la colofonia, por lo tanto, estos valores están de acuerdo con el parámetro b*. El YI muestra que CA es la muestra con la coloración amarilla más alta. Mientras que CB y CI no tienen diferencias estadísticamente significativas en el YI. Los YI en CE y CP tienen el YI más bajo y no presentan diferencias estadísticamente significativas en los valores de YI entre ellos. Es importante mencionar que la coloración de la colofonia afectará directamente el color del material final cuando se use como aditivo, debido a los altos valores presentados para b* y YI. Este efecto en la coloración se observó con el almidón termoplástico (Pavon et al., 2021), la poli (ϵ -caprolactona)(Pavon, Aldas, López-

Martínez, et al., 2020) y el poli (butilen adipato co-tereftalato) (Pavon, Aldas, de la Rosa-Ramírez, et al., 2020).

Tabla IV-5. Parámetros de color en el espacio CIEL*a*b* de muestras de colofonia

	CA	CB	CE	CI	CP
Muestra					
Color					
L*	52,8 ± 0,9 ^a	34,6 ± 1,2 ^b	27,6 ± 1,1 ^c	35,7 ± 1,5 ^b	27,1 ± 0,4 ^c
a*	-0,3 ± 0,1 ^a	1,3 ± 0,2 ^b	-0,7 ± 0,1 ^c	2,2 ± 0,5 ^d	-0,5 ± 0,1 ^{a,c}
b*	26,6 ± 0,8 ^a	3,6 ± 0,7 ^b	0,7 ± 0,1 ^c	3,6 ± 0,5 ^b	1,2 ± 0,2 ^c
YI	73,6 ± 2,0 ^a	15,6 ± 1,9 ^b	3,0 ± 0,8 ^c	19,0 ± 1,0 ^d	3,8 ± 0,4 ^c

^{a-d} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

2. Estudio del efecto de uso de la colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo de materiales termoplásticos utilizando como base polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) para utilizarlos en procesos de moldeo por inyección

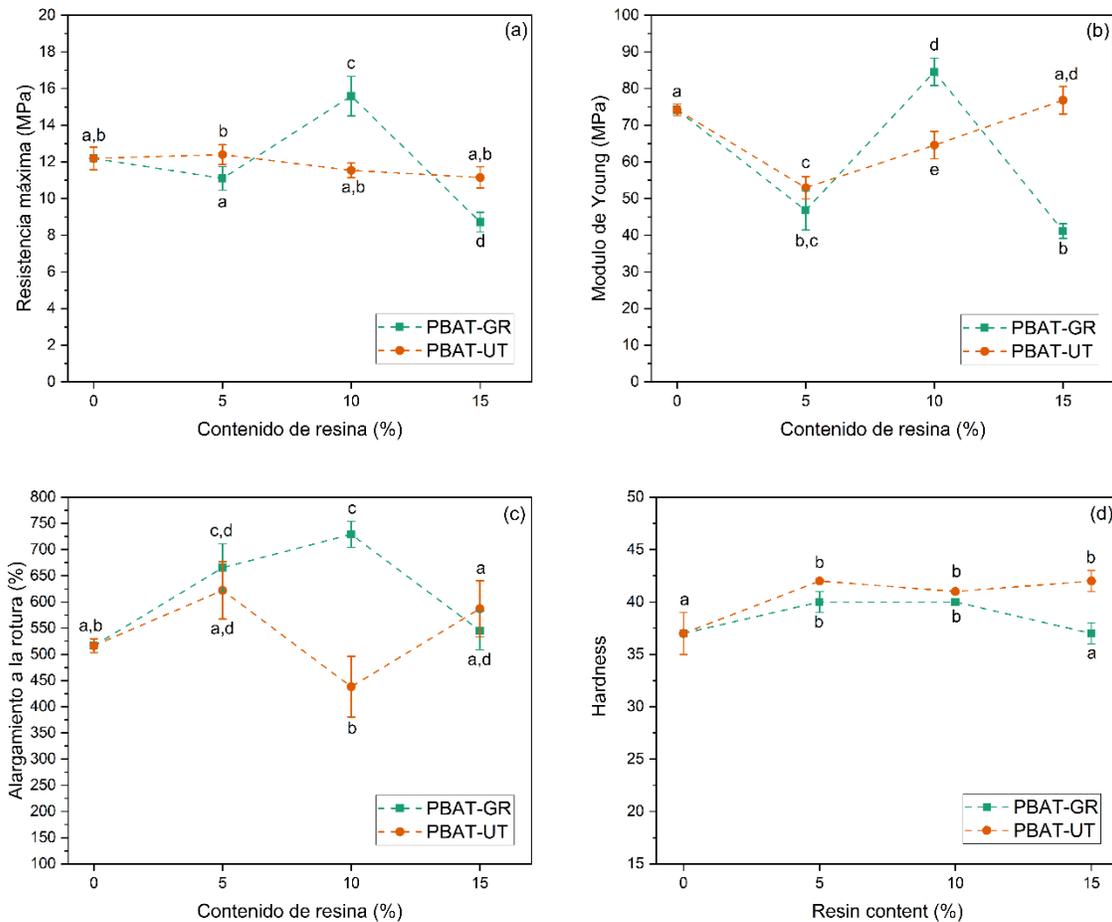
2.1. Caracterización mecánica

Los resultados del ensayo de tracción muestran que el PBAT puro tiene un comportamiento de polímero gomoso con una resistencia a la tracción de $12,19 \pm 0,62$ MPa, un módulo de Young de $74,19 \pm 1,55$ MPa y un alargamiento a la rotura superior de $516,47 \pm 13,20$ %. El efecto del incremento del contenido de colofonia sobre las propiedades de tracción de las formulaciones a base de PBAT se muestra en la Figura IV-6.

En la Figura IV-6-a se presenta la resistencia a la tracción de todas las formulaciones preparadas. Por un lado, se observa que cuando se añadió GR a PBAT en una proporción del 5% p/p, no se detectaron diferencias significativas ($p > 0,05$) en la resistencia a la tracción. Por el contrario, un 10 % p/p de GR en PBAT aumenta significativamente ($p < 0,05$) la resistencia a la tracción en un 27 %, mostrando un efecto compatibilizante de GR en esta composición. Sin embargo, cuando la composición de GR fue del 15 % en peso, se registró una caída abrupta en la resistencia a la tracción, un 28 % más baja que el PBAT puro. Esto indica que a 10 % p/p de GR se alcanzan los valores máximos de la resistencia a la tracción. Un comportamiento similar en la resistencia a la tracción debido a la adición de GR fue encontrado por de la Rosa-Ramírez et al. (2020), quienes mezclaron PLA con GR y determinaron que la resistencia a la tracción disminuye en composiciones por encima de 5 % p/p.

Por otro lado, la adición de UT no cambió significativamente la resistencia a la tracción de PBAT cuando se agregó en 5, 10 o 15 % p/p, a diferencia de otras matrices poliméricas como PLA donde el éster de pentaeritritol disminuyó este parámetro (de La Rosa-Ramírez et al., 2020), o almidón termoplástico (TPS) en el que se encontró el máximo

de propiedades mecánicas al 5% en peso de UT según lo señalado por Aldas et al. (Aldas, Ferri, et al., 2020).



a-d Diferentes letras dentro del mismo gráfico indican diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

Figura IV-6. Efecto del contenido de resina en las propiedades de tracción de las formulaciones a base de PBAT-resina (a) módulo de Young, (b) resistencia a la tracción, (c) alargamiento a la rotura y (d) dureza.

En la Figura IV-6-b se muestra una comparación entre los módulos de Young de los materiales. Se puede notar que un 5 % p/p de GR o UT en el PBAT redujo significativamente el módulo de Young del PBAT puro en más del 30 % ($p < 0,05$), y que un 10 % p/p de GR aumentó significativamente el módulo de Young del PBAT alcanzando los mejores resultados para GR. Al agregar 15 % p/p, el módulo de Young disminuyó a un valor estadísticamente igual al PBAT-5GR. En contraste, un incremento del contenido de UT al 10 y 15 % p/p produjo un aumento gradual del módulo de Young, lo que indica miscibilidad.

Sin embargo, los módulos de Young de las formulaciones de PBAT-UT no son más altos que el módulo de PBAT puro. La reducción del módulo de Young en el PBAT-15GR junto con la reducción de la resistencia a la tracción en la misma formulación sugieren un efecto de plastificación producido por la adición de GR al PBAT. Este efecto también se reportó cuando se utilizó GR en un 15 % p/p en materiales termoplásticos a base de almidón (Mater-Bi® NF 866) (Aldas, Rayón, et al., 2020) y en diferentes proporciones en PLA (Narayanan et al., 2017).

Los resultados del alargamiento a la rotura (Figura IV-6-c) revelan que cantidades bajas de resinas GR y UT producen un efecto de plastificación, en concordancia con la reducción de la T_{g2} (Tabla IV-6) de los segmentos duros del PBAT, que será discutido en la sección DMTA. La Figura IV-6-c corrobora que el mayor contenido de GR para obtener una mezcla miscible con PBAT es 10 % p/p. La GR causó un aumento significativo en el alargamiento a la rotura (cuando se mezcló en 5 y 10 % p/p) o se mantuvo estadísticamente igual (al 15 % p/p) que el PBAT. Además, se ve que UT conserva el alargamiento a la rotura igual al PBAT sin cambios estadísticamente significativos ($p > 0,05$) para contenidos de 5, 10 y 15 % p/p. La GR proporciona el mayor alargamiento a la rotura de las formulaciones de PBAT-GR con un valor 14 % superior al PBAT puro cuando se añade en 10 % p/p.

Con respecto a la dureza (Figura IV-6-d) se puede observar que tanto GR como UT aumentaron significativamente la dureza del PBAT cuando se agregaron en 5 y 10% p/p ($p < 0,05$). Además, no se observaron diferencias significativas entre la dureza de estos materiales en los contenidos de resina mencionados. La GR en 15 % p/p no produce cambios significativos en la dureza de la formulación con respecto al PBAT puro ($p > 0,05$). El comportamiento de la dureza del PBAT-GR verifica que la mayor cantidad de resina para obtener formulaciones miscibles es 10 % p/p de GR. Un efecto similar en este parámetro fue observado por Aldas et al. (Aldas, Ferri, et al., 2020). Por su parte, la dureza del PBAT con UT al 15 % p/p aumenta de forma estadísticamente significativa respecto al PBAT puro.

Los resultados de la prueba de tracción demuestran que un contenido de 10 % p/p de GR aumentó significativamente la resistencia a la tracción y la tenacidad del PBAT. Mientras tanto, un contenido de 15 % p/p de UT conservó las propiedades de tracción del PBAT. Además, UT aumentó significativamente la dureza del PBAT en todos los contenidos mientras que GR lo hizo en contenido de 5 y 10 % p/p y mantuvo el valor de dureza del PBAT cuando se añadió en 15 % p/p. En consecuencia, el uso de derivados de resina de pino es favorable, no solo como materiales sostenibles, sino también como aditivos que

pueden mejorar las propiedades de tracción y dureza del PBAT o mantener las propiedades reduciendo los costos de producción del material final.

2.2. Caracterización térmica

Los datos térmicos de todas las formulaciones de PBAT con resina (GR y UT) se resumen en la Tabla IV-6. El comportamiento de fusión y cristalización del PBAT y las formulaciones PBAT-resina se determinó a lo largo de las curvas DSC (Figura IV-7). Se ve que la adición de GR en 10 y 15 % p/p redujo la temperatura de fusión del PBAT en 3 y 5 °C, respectivamente. Mientras tanto, el GR añadido en 5% p/p no produjo diferencias en la T_m del PBAT puro. La UT redujo la temperatura de fusión de forma despreciable (1 °C) cuando se agregó en 5, 10 y 15 % p/p. La reducción en la temperatura de fusión confirma el efecto compatibilizante y plastificante de GR en la matriz de PBAT al 10 y 15 % p/p, respectivamente. Hallazgos similares ya han sido detectados por Aldas et al. (2020) en materiales termoplásticos a base de almidón (Mater-Bi® NF 866) (Aldas, Rayón, et al., 2020).

Tabla IV-6. Propiedades térmicas de formulaciones puras basadas en PBAT y PBAT-resina en 5, 10 y 15% en peso.

Formulación	DSC				TGA			DMA	
	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$T_{5\%}$ (°C)	T_{max1} (°C)	T_{max2} (°C)	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)
PBAT	78,0	15,23	120,3	-23,41	356,8	408,8	530,8	-26,0	68,0
PBAT-5GR	75,3	14,60	120	-4,39	357,3	411,8	529,7	-23,0	60,3
PBAT-10GR	75,7	14,24	117,3	-7,93	367,6	412,9	552,4	-20,4	67,3
PBAT-15GR	70,7	15,41	87,3 and 115,7	-34,14	307,1	409,9	510,9	-17,9	68,0
PBAT-5UT	69,0	14,92	119	-7,60	364,7	413,7	527,6	-22,1	60,3
PBAT-10UT	67,3	17,86	119,7	-4,69	369,9	412,9	552,8	-21,9	67,7
PBAT-15UT	64,1	15,50	119	-6,46	371,4	412,8	558,9	-24,5	67,8

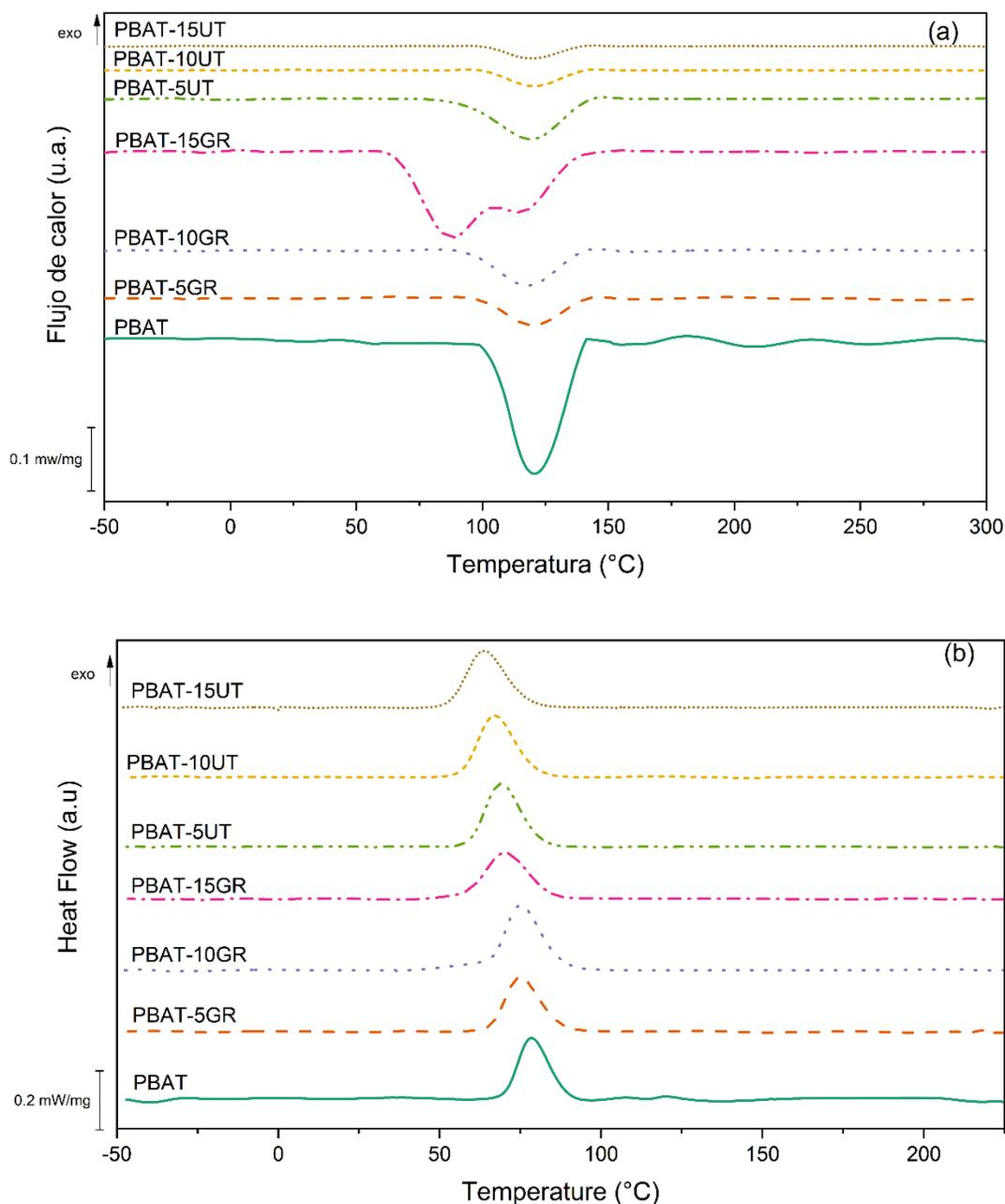


Figura IV-7. Curvas calorimétricas DSC de (a) segundo barrido de calentamiento y (b) enfriamiento para formulaciones PBAT-resina y PBAT.

En la Tabla IV-6 se observa que la entalpía de fusión del PBAT se reduce, en más de tres veces su valor, cuando se añaden GR o UT, a excepción del PBAT-15GR. Este resultado implica que las resinas al 5 y 10 % p/p mejoran la procesabilidad del PBAT no solo porque permiten una mayor movilidad de la cadena de polímeros, sino también porque

se requiere menos energía para fundir la mezcla. Cabe destacar que a nivel industrial uno de los procesos de enfoque para aumentar la eficiencia energética del moldeo por inyección se encuentra en la fusión del polímero (Fresner & Krenn, 2018). Además, en el PBAT-15GR, se promueve la formación de diferentes estructuras de cristales de PBAT ya que se observan dos picos de fusión (Sarasini et al., 2018). Este comportamiento se puede atribuir al hecho de que la GR no se solubiliza de manera efectiva en la matriz de PBAT en esta proporción y facilita la cristalización del componente de bajo punto de fusión del PBAT durante el procesamiento. Este resultado está en concordancia con la caracterización mecánica (Figura IV-6). Además, se observa un descenso en la temperatura de cristalización, entre 8 y 13 °C, en todas las formulaciones con GR y UT. Una disminución en las temperaturas de cristalización sugiere que las resinas aumentan la movilidad de las cadenas del PBAT, lo que se atribuye a un efecto plastificante de estos aditivos (R. Chang et al., 2018).

Con respecto a la estabilidad térmica, las curvas TG y su primera derivada (DTG) se representan en la Figura IV-8. En el caso del PBAT, el análisis TGA muestra que la degradación térmica se produjo en cuatro pasos con dos etapas principales de degradación. La primera está entre 326 y 450 °C y se atribuye a la máxima descomposición del copoliéster alifático ácido adípico y 1,4-butanodiol. La segunda etapa ocurre alrededor de los 490 °C y está asociada a la descomposición del ácido tereftálico del copoliéster aromático (Arrieta et al., 2019; Zehetmeyer et al., 2016). En consecuencia, el DTG revela que el polímero tiene dos temperaturas de máxima velocidad de degradación (T_{max1} y T_{max2}) a 408,8 °C y 530,8 °C. Finalmente, a 580 °C se detectaron pequeñas fluctuaciones de peso con tendencia a volverse constantes (Nayak, 2010). Las curvas TG de las formulaciones PBAT-resina también presentan cuatro pasos de degradación. La temperatura de inicio de degradación aumentó en el PBAT-10GR y todas las mezclas de PBAT-UT en al menos 10 °C. Sin embargo, el PBAT-15GR presenta un $T_{5\%}$ más bajo que el PBAT, lo que puede deberse a la solubilización incompleta de la colofonia en la matriz de PBAT, que es menos estable térmicamente (Aldas, Ferri, et al., 2020). Además, las T_{max1} y T_{max2} aumentaron en las mezclas PBAT-10GR y PBAT-UT. Este comportamiento implica una mayor estabilidad térmica del PBAT con la presencia de derivados de resinas de pino (GR y UT).

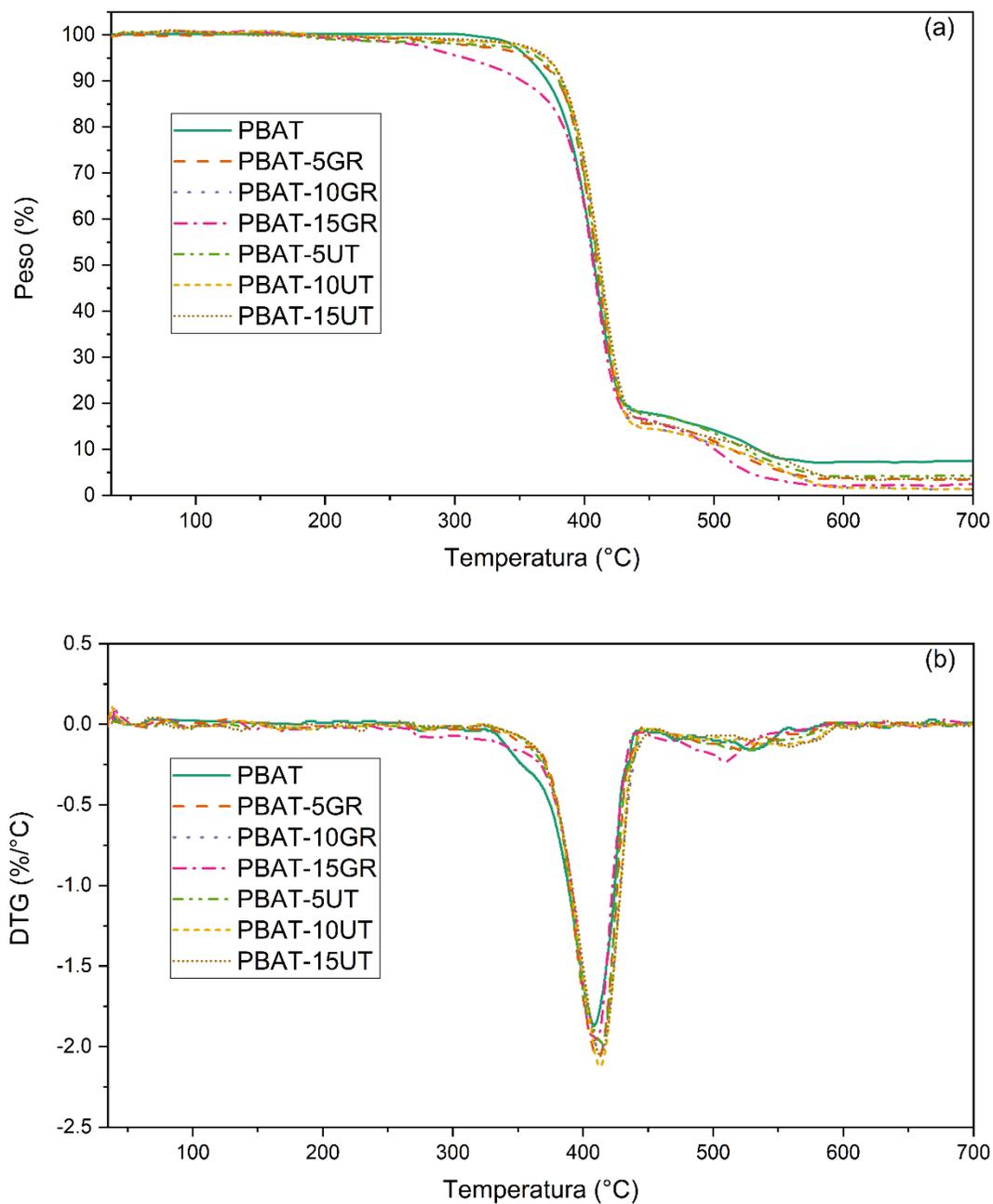


Figura IV-8. Curvas (a) TG y (b) DTG de las formulaciones PBAT-resina y PBAT.

2.3. Caracterización mecánico-dinámica

La Figura IV-9-a muestra la variación del logaritmo del módulo de almacenamiento (G') con respecto a la temperatura de las formulaciones PBAT-resina y PBAT. Se ve que los módulos de almacenamiento disminuyen con el aumento de la temperatura. En términos generales, todas las curvas presentan dos mesetas en los rangos de temperatura de -100 a -25 °C y de 15 a 40 °C. Estas mesetas se atribuyen al estado gomoso de los segmentos de adipato de polibutileno y tereftalato del PBAT, respectivamente (S. Zhang et al., 2019). Además, más allá de las mesetas se observan dos caídas abruptas de G' , de 1000 MPa a 100 MPa y de 100 MPa a 10 MPa, las cuales están asociadas a una transición primaria y una transición secundaria en el material alrededor de -20 y 50 °C, respectivamente. Estas transiciones corresponden a los picos en la curva $\tan(\delta)$ (Figura IV-9). Un pico primario está relacionado con T_{g1} del segmento alifático suave, y un pico secundario pequeño y ancho corresponde a T_{g2} del dominio aromático rígido (Fourati et al., 2018; Muthuraj et al., 2015; S. Zhang et al., 2019).

El módulo de almacenamiento (G') de las muestras de PBAT-resina es más alto que el del PBAT puro, excepto en el PBAT-15GR que muestra una solubilización incompleta de GR en la matriz de PBAT, que ya se discutió antes, probablemente debido a una transferencia de tensión eficiente del aditivo a la matriz (Mohanty & Nayak, 2012). Sin embargo, para temperaturas inferiores a -26 °C el incremento de G' de las formulaciones respecto a G' del PBAT es despreciable. Por encima de -26 °C, las diferencias se vuelven notorias. Esto se debe a que -26 °C el PBAT presenta su transición vítrea. Trabajar sobre la T_g permite un mejor movimiento de las cadenas lo que garantiza la incorporación de los aditivos en toda la estructura. Por lo tanto, por encima de -26 °C, se mejora el efecto de la transferencia de tensión. El PBAT-15GR presenta un módulo de almacenamiento más bajo en todo el rango estudiado debido a problemas de adhesión interfacial en la matriz que se discutirán en la sección del SEM.

Con respecto al factor de pérdida, presentado en la Figura IV-9-b, la incorporación de resina en la matriz de PBAT resulta en incrementos en la T_{g1} (ubicada aproximadamente a -20 °C) del segmento alifático de PBAT (por encima de -26 °C). Las T_{g1} y T_{g2} del PBAT y las formulaciones PBAT-resina se enumeran en la Tabla IV-6. La adición de 5 % p/p de GR produjo un incremento en la T_{g1} de 3 °C respecto a la matriz de PBAT, mientras que 5 %

p/p de UT produjo un incremento de 4 °C. El PBAT-10GR aumentó la temperatura en 6 °C mientras que el PBAT-10UT la aumentó en alrededor de 4 °C.

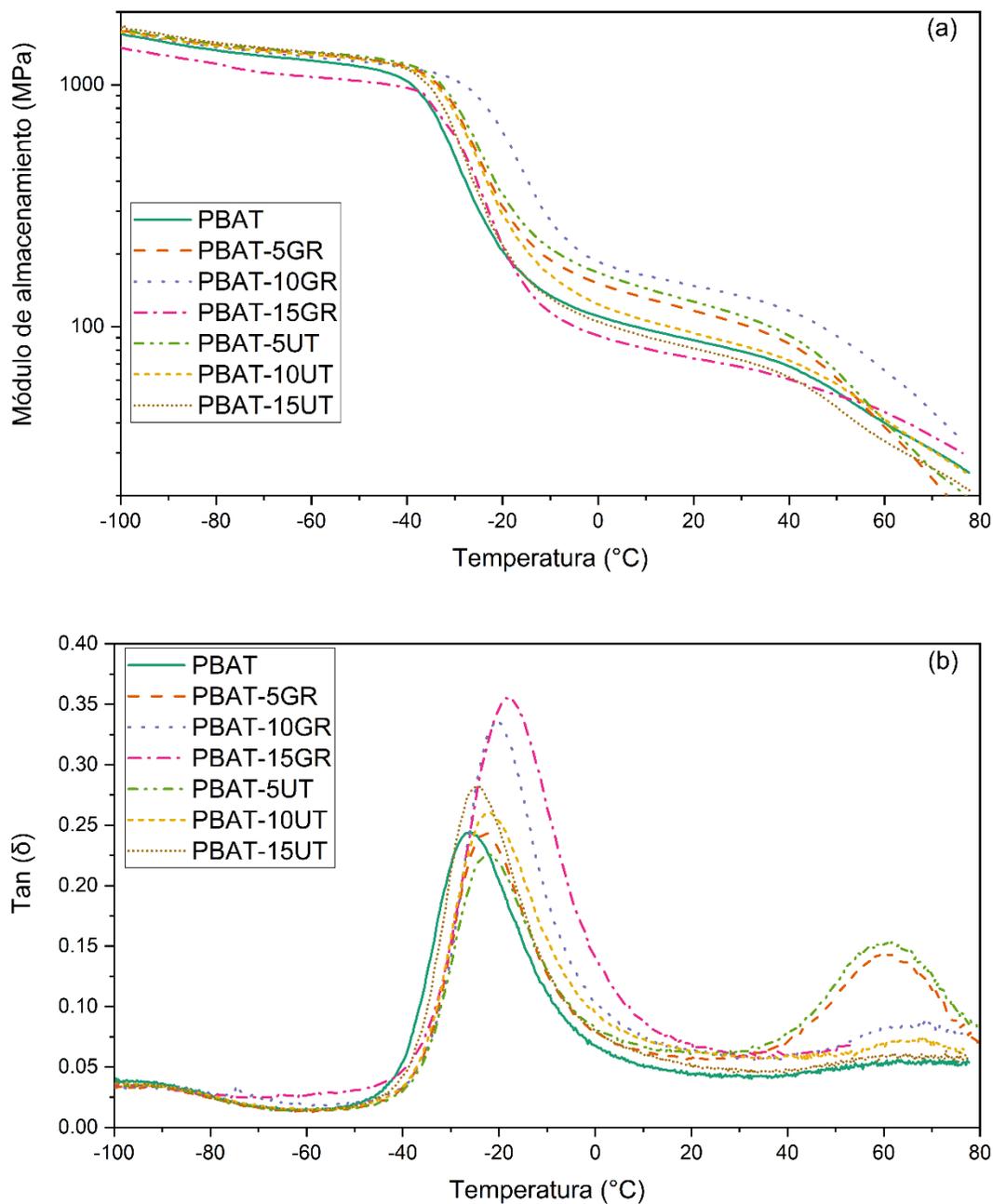


Figura IV-9. (a) Variación del logaritmo del módulo de almacenamiento (G') y (b) variación del factor de pérdida ($\tan(\delta)$) de formulaciones de PBAT y PBAT a base de resina con la temperatura.

Con un 15 % p/p de GR, el incremento de T_{g1} fue de 9 °C. Por el contrario, al 15 % p/p de UT, el incremento de T_{g1} fue de solo 2 °C. Los incrementos reportados en la temperatura de transición vítrea revelaron una mejora de la adhesión interfacial entre el aditivo y la matriz polimérica (Mohanty & Nayak, 2012). Cabe destacar que la GR tuvo una mejor compatibilización que la UT con el segmento alifático de la matriz de PBAT, principalmente porque la colofonia tiene un efecto solubilizante en el PBAT, como afirman Aldas et al. (2020) (Aldas, Rayón, et al., 2020). Sin embargo, el cambio de T_{g1} de PBAT-15GR podría estar mejor relacionado con una inmovilización segmentaria de las cadenas de la matriz debido a la presencia del aditivo (Nayak, 2010; S. Zhang et al., 2019), lo cual está de acuerdo con sus bajas propiedades mecánicas.

El pico secundario de transición vítrea T_{g2} , que se encuentra alrededor de los 60 °C y está asociado a los anillos aromáticos del PBAT que constituyen los segmentos duros, presenta un área mayor tanto en el PBAT-5GR como en el PBAT-5UT, que tienen un pico pronunciado. Al mismo tiempo, el PBAT-10GR presenta un pico más amplio en esta región con valores más bajos de Tan (δ). Además, el PBAT-10UT y el PBAT-15UT no presentan diferencias con respecto al PBAT puro. Esta variación en las curvas mostró que la compatibilidad del PBAT-10GR con el segmento duro del PBAT es mucho mejor que la del PBAT-5GR y PBAT-5UT (S. Zhang et al., 2019). Esto se explica porque la ampliación de la región de transición indica la inhibición del proceso de relajación del PBAT (Nayak, 2010). Por lo tanto, las propiedades mecánicas son altas y estables en estos materiales como se observó en los resultados de la caracterización mecánica (Figura IV-6). El PBAT-10UT y el PBAT-15UT tuvieron un comportamiento similar al PBAT puro. Finalmente, el comportamiento mecánico-dinámico de los materiales está en concordancia con los de caracterización mecánica, y muestran un efecto compatibilizante de las resinas estudiadas (Aldas, Rayón, et al., 2020).

2.4. Caracterización de superficie

La microestructura de la superficie criofracturada del PBAT y las formulaciones PBAT-resina se muestran en la Figura IV-10. La morfología de la superficie de PBAT puro (Figura IV-10-a) muestra una superficie de criofractura rígida típica con una estructura

rugosa (X. Li et al., 2018; Pan et al., 2016). En general, no se observó separación de fases en los materiales moldeados por inyección.

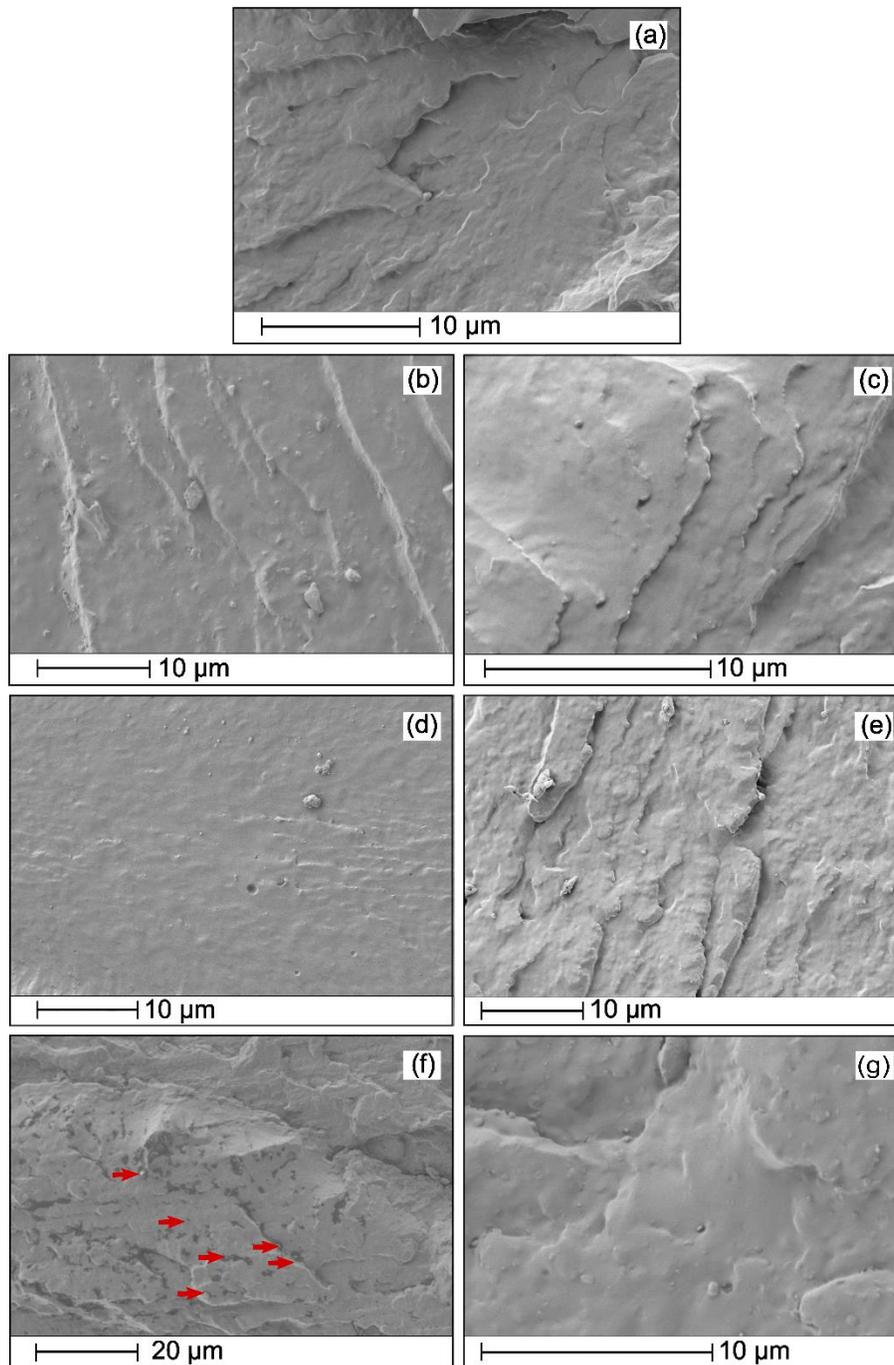
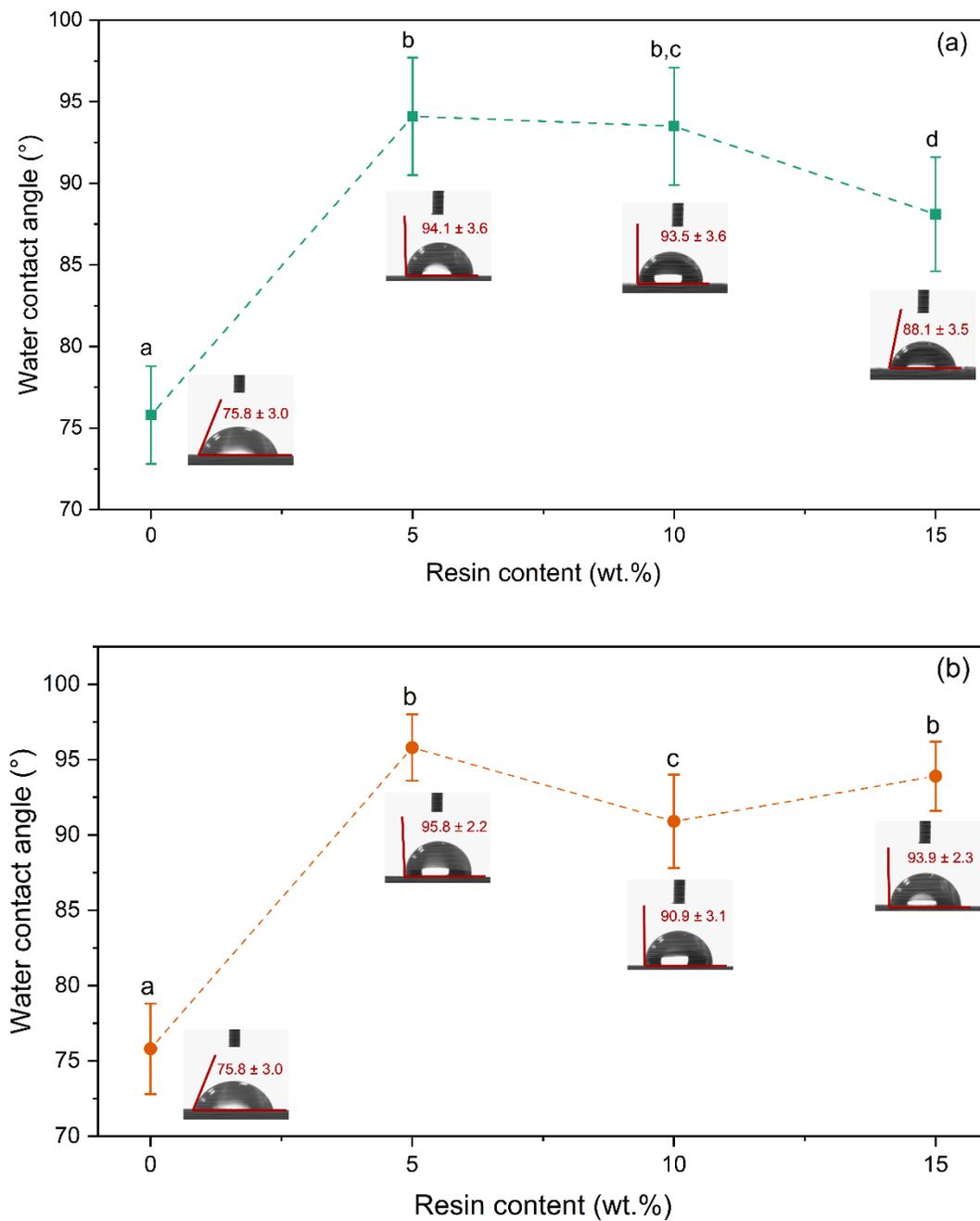


Figura IV-10. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de (a) PBAT, (b) PBAT-5GR, (c) PBAT-5UT, (d) PBAT-10GR, (e) PBAT-10UT, (f) PBAT-15GR y (g) PBAT-15UT.

Se puede ver que un contenido de 5% p/p de GR suavizó la estructura de fractura (Figura IV-10-b), lo que revela compatibilidad del GR con el PBAT, de acuerdo con el aumento de la ductilidad y del alargamiento a la rotura del material. En el PBAT-10GR (Figura IV-10-d), se observó una mejora en la compatibilidad, ya que la superficie de PBAT es completamente plana y suave. Esta compatibilidad entre el PBAT y la GR concuerda con el aumento de la tenacidad de la mezcla PBAT-10GR. La compatibilidad del PBAT con GR también fue estudiada por Moustafa et al. (2017) quienes encontraron una compatibilización entre matrices poliméricas del PBAT y el PLA con la adición de GR (Moustafa, el Kissi, et al., 2017). Por su parte, el PBAT-15GR muestra una superficie rugosa con pequeñas fracciones de GR que parecen no estar completamente solubilizados en la matriz polimérica (ver flechas rojas en la Figura IV-10-f). Esto sugiere una baja adhesión interfacial entre PBAT y GR, lo que genera una baja compatibilidad y explica las bajas propiedades mecánicas obtenidas para esta formulación.

Con respecto al éster de colofonia (UT), se observa que el 5% en peso de UT no produjo un cambio en la superficie fracturada de PBAT (Figura IV-10-c). Sin embargo, a medida se aumentó el contenido de UT, la estructura se volvió más lisa que la del PBAT puro (Figura IV-10-c, Figura IV-10-e y Figura IV-10-g). Este cambio en la estructura sugiere que el UT es miscible con PBAT en todo el rango de los contenidos estudiados y explica la disminución gradual del módulo de Young en 5 y 10 % p/p de UT. En UT al 15 % p/p, la superficie es más lisa y suave, lo que indica una mejor compatibilización entre PBAT y UT que en las otras formulaciones basadas en PBAT-UT. Sin embargo, ninguna de las mezclas de PBAT-UT exhibió una superficie plana como el PBAT-10GR, mostrando que la mejor compatibilización se alcanzó con 10 % p/p de GR en la matriz PBAT (PBAT-10GR), lo que concuerda con las mejores propiedades mecánicas alcanzadas con esta formulación. Además, los materiales que contenía UT, en todas las composiciones estudiadas, no alcanzaron el comportamiento mecánico del PBAT-10GR.

La Figura IV-30 muestra la variación del ángulo de contacto del agua del PBAT con un contenido creciente de GR y UT (de 5 a 15 % p/p). Por un lado, el PBAT tuvo un ángulo de contacto con el agua (WCA) de 75,8° que indica un carácter hidrófobo (Pan et al., 2016). Se sabe que un WCA superior a 65° es típico en superficies hidrofóbicas, mientras que valores de WCA inferiores a 65° se obtienen en materiales hidrofílicos (Hambleton et al., 2009; Vogler, 1998).



^{a-d} Letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Figura IV-11. Variación del ángulo de contacto del agua con el PBAT en función del contenido de resina (a) GR y (b) UT.

Por otro lado, la colofonia es conocida por ser un material anfipático, la mezcla de ácidos resínicos que componen la GR tiene partes tanto hidrófilas como hidrófobas.

Además, los ésteres de colofonia son más hidrófobos que la colofonia (de La Rosa-Ramírez et al., 2020). Por lo tanto, como se ve en la Figura IV-11, la adición de GR o UT aumentó significativamente ($p < 0,05$) la hidrofobicidad de PBAT, debido a la hidrofobicidad inherente de la colofonia.

La GR en 5 y 10 % p/p aumentó la hidrofobicidad del PBAT en un 24 %, mientras que para el PBAT-15GR el WCA disminuyó con respecto a las formulaciones PBAT-resina anteriores, sin embargo, presentó un valor mayor (16 %) que el del PBAT puro. Esto implica que, al no estar completamente solubilizada, la GR cambió la topografía de la formulación de PBAT-15GR y el WCA finalmente se rigió por el componente GR. Por su parte, el UT en 5 y 15 % p/p aumentó aún más la hidrofobicidad del PBAT debido al carácter más hidrofóbico con respecto a GR, en un grado similar de los materiales con 5 y 10 % p/p de GR ($p > 0,05$). Los resultados señalan el alto interés de estos materiales para aplicaciones de embalaje, ya que se desea una baja hidrofilia en los materiales para este uso (Garavand et al., 2020; Vahedikia et al., 2019).

La Tabla IV-7 resume las coordenadas de color de las formulaciones PBAT-resina y PBAT. La caracterización del color muestra que GR y UT redujeron significativamente ($p < 0,05$) la luminosidad, L^* , del PBAT con el aumento del contenido de resina. Además, la GR redujo la luminosidad en mayor medida que UT porque su coloración natural es más fuerte.

Tabla IV-7. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de formulaciones de PBAT y PBAT-resina.

Formulación	L^*	a^*	b^*	YI	ΔE
PBAT	$83,71 \pm 0,7^a$	$-0,61 \pm 0,20^a$	$6,26 \pm 0,49^a$	$12,45 \pm 1,07^a$	$0,00 \pm 0,00^a$
PBAT-5GR	$78,38 \pm 0,3^b$	$0,71 \pm 0,28^b$	$15,55 \pm 0,58^b$	$32,72 \pm 1,25^b$	$10,80 \pm 0,45^b$
PBAT-10GR	$76,78 \pm 0,5^c$	$1,26 \pm 0,29^c$	$20,85 \pm 0,65^c$	$43,39 \pm 1,41^c$	$16,27 \pm 0,69^c$
PBAT-15GR	$72,35 \pm 0,7^d$	$1,74 \pm 0,14^d$	$25,58 \pm 0,29^d$	$54,00 \pm 0,68^d$	$22,55 \pm 0,49^d$
PBAT-5UT	$81,28 \pm 0,5^e$	$-0,70 \pm 0,16^a$	$9,15 \pm 0,24^e$	$18,50 \pm 0,44^e$	$3,82 \pm 0,23^e$
PBAT-10UT	$80,17 \pm 0,5^f$	$-0,58 \pm 0,17^a$	$11,75 \pm 0,42^f$	$23,89 \pm 0,90^f$	$6,56 \pm 0,33^f$
PBAT-15UT	$78,81 \pm 0,5^b$	$-0,74 \pm 0,10^a$	$12,21 \pm 0,29^f$	$24,97 \pm 0,53^f$	$7,73 \pm 0,25^g$

^{a-f} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

En cuanto al coeficiente a^* , se aprecia un aumento estadísticamente significativo a medida que aumenta el contenido de GR, destacando que la GR proporciona una coloración rojiza al material respecto al PBAT puro (Prez-Magario & Gonzalez-SanJose, 2002). Por el contrario, el UT no modificó significativamente el coeficiente a^* de PBAT ($p >$

0,05). El coeficiente b^* aumentó significativamente con la adición tanto de GR como de UT ($p < 0,05$), lo que indica que el material adquirió una tonalidad amarillenta (Prez-Magario & Gonzalez-SanJose, 2002). En consecuencia, el índice de amarillamiento (YI) presentó el mismo comportamiento que b^* . Las formulaciones de PBAT-GR presentaron valores más altos de YI que las formulaciones de PBAT-UT debido a las diferencias de coloración de ambos aditivos. Finalmente, las diferencias de color total (ΔE) de todas las muestras presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) con valores de ΔE superiores a 2, lo que significa que el cambio de color en las formulaciones fue apreciable al ojo humano (Arrieta, Peltzer, et al., 2014).

La variación en el color de PBAT debido a la adición de GR o UT se debió a la coloración amarillenta inherente de los aditivos (Cabaret et al., 2018; Yadav et al., 2016) y se observa en la Figura IV-12. Cabe mencionar que, si bien existen otras aplicaciones de empaques donde las formulaciones transparentes e incoloras son muy deseadas, para las aplicaciones de empaques rígidos moldeados por inyección la tendencia al amarillamiento no representa una limitación. En la Figura IV-12 se presentan imágenes donde se puede apreciar la apariencia visual de los especímenes con su coloración, se puede observar que los materiales formulados, particularmente las formulaciones de PBAT-UT, poseen una apariencia visual semejante a la de empaques rígidos usados en varias aplicaciones comerciales.

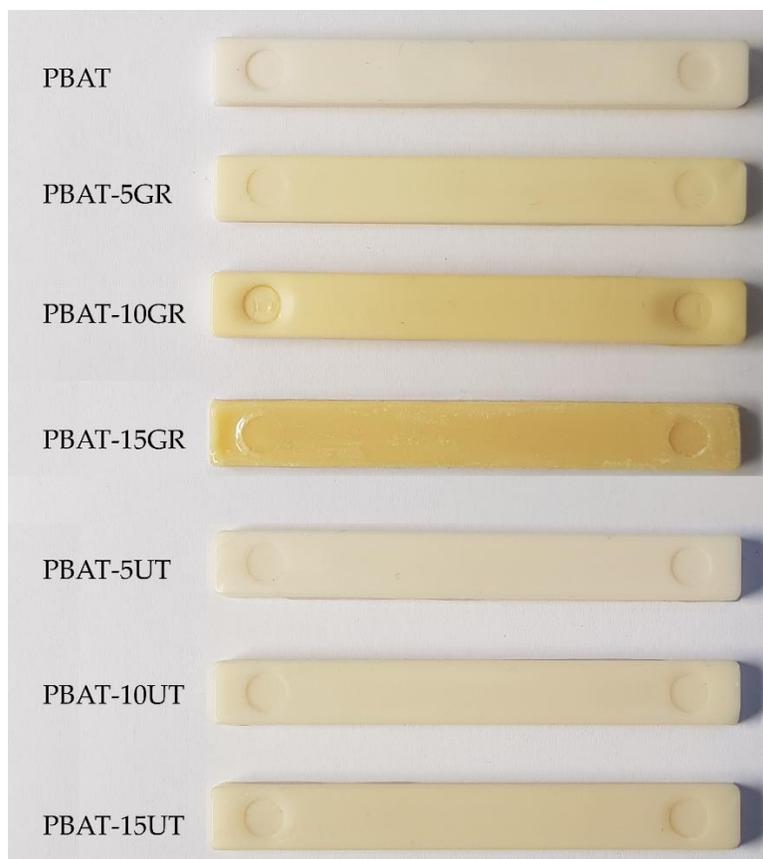


Figura IV-12. Apariencia visual de las muestras de formulaciones de PBAT, PBAT-GR y PBAT-UT obtenidas por moldeo por inyección.

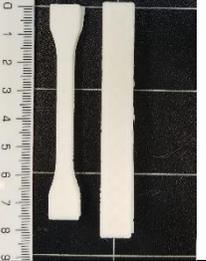
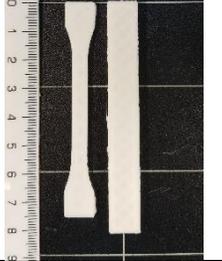
3. Evaluación del uso de colofonia y cera de abejas como aditivos para preparar materiales termoplásticos basados en poli (ϵ -caprolactona) (PCL) para utilizarlos en procesos de manufactura aditiva (impresión 3D)

3.1. Caracterización del filamento, pruebas de impresión y caracterización reológica

Los valores de resistencia a la tracción son importantes para los procesos de impresión 3D, ya que están relacionados con la facilidad de tracción del material. La Tabla IV-8 muestra los parámetros de impresión 3D, las propiedades de tracción del filamento obtenido (FS) de PCL y sus formulaciones con GR y BW, e imágenes de FS y STS. Los valores de la resistencia a la tracción para los filamentos de todas las formulaciones mostraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$). La GR, al igual que la BW, provocaron una disminución en la resistencia mecánica de los filamentos de PCL. En la formulación de PCL-GR, el valor medio de la resistencia a la tracción disminuyó un 28% con respecto a la PCL pura, en el PCL-BW disminuyó un 46 %, y en el PCL-GR-BW este valor disminuyó solo en un 15 %, ya que se observó un efecto sinérgico de ambos aditivos en la resistencia mecánica, debido a sus características complementarias (Gaillard et al., 2011). Por lo tanto, la extrusión de PCL-GR-BW resultó en un proceso más simple que PCL-GR y PCL-BW.

El módulo de Young del filamento de la PCL pura no fue estadísticamente diferente al del filamento de PCL-GR. Mientras tanto, el módulo de Young disminuyó para los filamentos de PCL-GR-BW y PCL-BW. El alargamiento a la rotura aumentó un 63,27 % en el filamento PCL-GR, un 21,12 % en el filamento PCL-GR-BW y un 31,71 % en el filamento PCL-BW en comparación con el filamento de PCL puro. Estos resultados muestran que la adición de GR a la PCL proporcionó plastificación a la estructura del material. Además, las formulaciones se volvieron más dúctiles debido al efecto de plastificación (Fox, 2008; Morgan et al., 2002).

Tabla IV-8. Parámetros de impresión tridimensional (3D) y propiedades mecánicas de tracción de filamentos de poli (ϵ -caprolactona) pura (PCL) y las formulaciones con colofonia (GR) y cera de abejas (BW).

Material	PCL	PCL-GR	PCL-GR-BW	PCL-BW
Temperatura de cama (°C)	40	40	40	40
Temperatura de boquilla (°C)	80	110	90	150
Filamento (FS)				
Probetas estándar de ensayo (STS)				
Módulo de Young (MPa)	184,76 ± 5,70 ^a	145,95 ± 27,23 ^{a,b}	112,05 ± 6,87 ^b	125,48 ± 20,45 ^b
Alargamiento a la rotura (%)	558,72 ± 10,54 ^a	912,27 ± 17,42 ^b	676,76 ± 18,48 ^c	735,91 ± 26,13 ^d
Resistencia máxima (MPa)	13,73 ± 0,80 ^a	9,82 ± 0,77 ^b	11,7 ± 0,57 ^c	7,39 ± 1,02 ^d

^{a-d} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Todos los materiales estudiados utilizaron una temperatura de cama de 40 °C, mientras que las temperaturas de boquilla fueron diferentes para todas las formulaciones, siendo la PCL pura la que presentó los valores más bajos. Estas diferencias en la temperatura fueron necesarias para lograr una impresión adecuada de cada material. La Figura IV-13 muestra la superficie STS obtenida antes de las pruebas de impresión para todas las formulaciones estudiadas a una temperatura de boquilla de 80 °C. Para la muestra de PCL pura (Figura IV-13-a) se obtuvo un objeto con un nivel de relleno completo y una superficie homogénea y lisa. Los defectos de las otras formulaciones se atribuyeron a la rotura de un hilo de extrusión, por lo que las piezas extruidas no alcanzaron la resistencia mecánica adecuada para soportar las siguientes capas depositadas provocando el colapso

de las estructuras (G. Liu et al., 2016). Sin embargo, cuando se encontró la temperatura de la boquilla adecuada para cada formulación mediante las pruebas de impresión, las muestras resultantes mostraron altos niveles de relleno, buena resolución y una estructura homogénea, como se puede ver en las imágenes de STS en la Tabla IV-8.

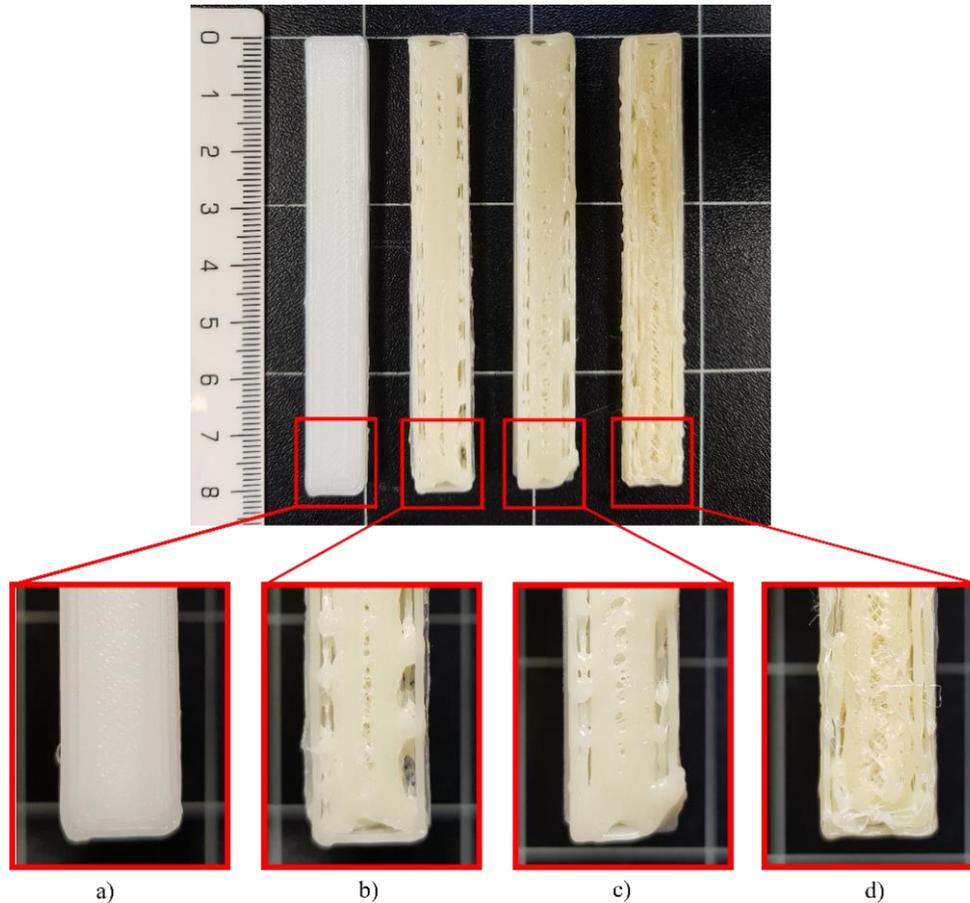


Figura IV-13. Superficie de las probetas estándar de ensayo (STS) obtenidas en la prueba de impresión a 80 °C para (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW.

Las pruebas de impresión se realizaron mediante un estudio reológico midiendo el módulo de almacenamiento, ya que en una impresión 3D basada en extrusión, el módulo de almacenamiento (G') está relacionado con la reología del material y muestra la rigidez del material y la capacidad para mantener su forma después del proceso de impresión 3D (Huang, 2018). La Figura IV-14 muestra el módulo de almacenamiento (G') en función de la frecuencia angular (ω). G' en la PCL aumenta linealmente con la frecuencia a 80 °C (Figura IV-14-a). Por su parte, al ensayar los materiales que contienen GR o BW, a 80 °C, G' tiende a disminuir con el incremento de la frecuencia (Figura IV-14-b y Figura IV-14-d).

Este comportamiento indica que a 80 °C las formulaciones PCL-BW y PCL-GR tienen menor resistencia a la deformación elástica que la PCL pura (Wong & Lelievre, 1981). Por lo tanto, en las formulaciones GR y BW, los objetos impresos en extrusión 3D a 80 °C no resistirán la forma impresa (Costakis et al., 2016), como se vio antes en los resultados de las pruebas de impresión de la Figura IV-13. De modo que se analizó la temperatura de impresión para que las formulaciones adquieran el mismo comportamiento lineal que la PCL, y se encontró que las mejores condiciones fueron 110 °C para PCL-GR y 150 °C para PCL-BW. Con estas temperaturas el valor de G' aumentó y su comportamiento se tornó directamente dependiente de ω (lineal). Así, un incremento en la temperatura de la boquilla ayudó a obtener un material fundido y cohesivo con mejor resistencia mecánica (Wong & Lelievre, 1981). En consecuencia, como temperaturas de impresión se eligieron 110 °C para PCL-GR y 150 °C para PCL-BW.

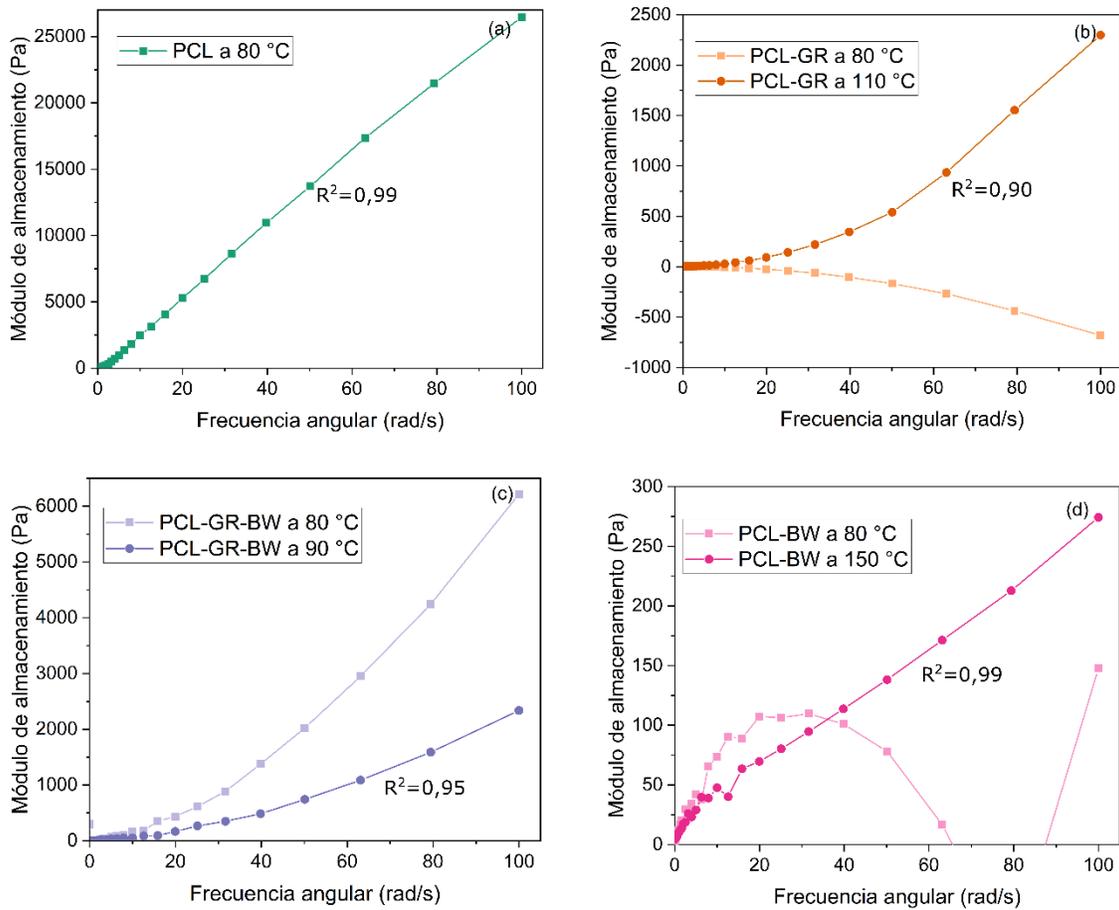


Figura IV-14. Módulo de almacenamiento (G') versus frecuencia angular (ω) para (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW.

La Figura IV-14-c muestra la evaluación de la reología PCL-GR-BW. Como se ve, a 80 °C, G' aumenta con ω . Esto evidencia el efecto sinérgico entre GR y BW cuando se usan juntos. GR aporta rigidez, mientras que BW suavidad y ductilidad. Debido a que se detectaron algunos problemas de impresión a 80 °C, se consideró un incremento de 10 °C en la temperatura de la boquilla. Este incremento volvió el material más dúctil (el valor de G' disminuyó) con un mejor comportamiento de impresión, y un mayor comportamiento lineal de G' .

3.2. Caracterización de los especímenes obtenidos por impresión 3D

3.3. Caracterización térmica

Las propiedades obtenidas por la evaluación de DSC, HDT y TGA para la PCL pura y las formulaciones estudiadas con GR y BW se resumen en la Tabla IV-9. Los valores HDT de PCL-GR y PCL-BW no presentaron diferencias estadísticamente significativas en comparación con la PCL pura. Por el contrario, la formulación PCL-GR-BW presentó una disminución significativa en el valor de HDT, probablemente debido a la interacción de GR y BW. Un comportamiento HDT similar fue probado por Aldas et al. (2020) cuando se utilizó GR como aditivo en un bioplástico Mater-Bi® (Aldas, Ferri, et al., 2020).

Tabla IV-9. Propiedades térmicas de la PCL pura y sus formulaciones con GR y BW.

Material	DSC		HDT	TGA		
	T_m (°C)	T_c (°C)	T (°C)	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	$T_{m\acute{a}x}$ (°C)
PCL	58,2 ± 0,5 ^a	33,3 ± 1,3 ^a	43,6 ± 1,7 ^a	369,8 ± 1,9 ^a	588,0 ± 1,5 ^a	413,0 ± 1,0 ^{a,b}
PCL-GR	57,1 ± 0,4 ^a	26,3 ± 1,4 ^b	42,1 ± 1,3 ^a	354,9 ± 2,1 ^b	684,9 ± 0,3 ^b	411,0 ± 1,4 ^{a,b}
PCL-GR-BW	56,8 ± 0,6 ^a	28,0 ± 0,8 ^b	38,8 ± 0,9 ^b	360,4 ± 0,8 ^c	587,6 ± 0,7 ^a	414,0 ± 1,3 ^b
PCL-BW	57,4 ± 0,8 ^a	26,7 ± 1,6 ^b	41,5 ± 1,0 ^a	342,7 ± 1,1 ^d	463,9 ± 1,2 ^c	410,0 ± 1,3 ^a

^{a-d} Letras diferentes dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

La evaluación DSC no mostró diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) en las temperaturas de fusión (T_m) de la PCL con la adición de GR o BW, ya que tanto la

matriz como los aditivos, GR y BW, tienen temperaturas de fusión similares con un valor promedio de $57,4 \pm 0,6$ °C. En la Figura IV-15 se presentan las curvas de calentamiento y enfriamiento DSC.

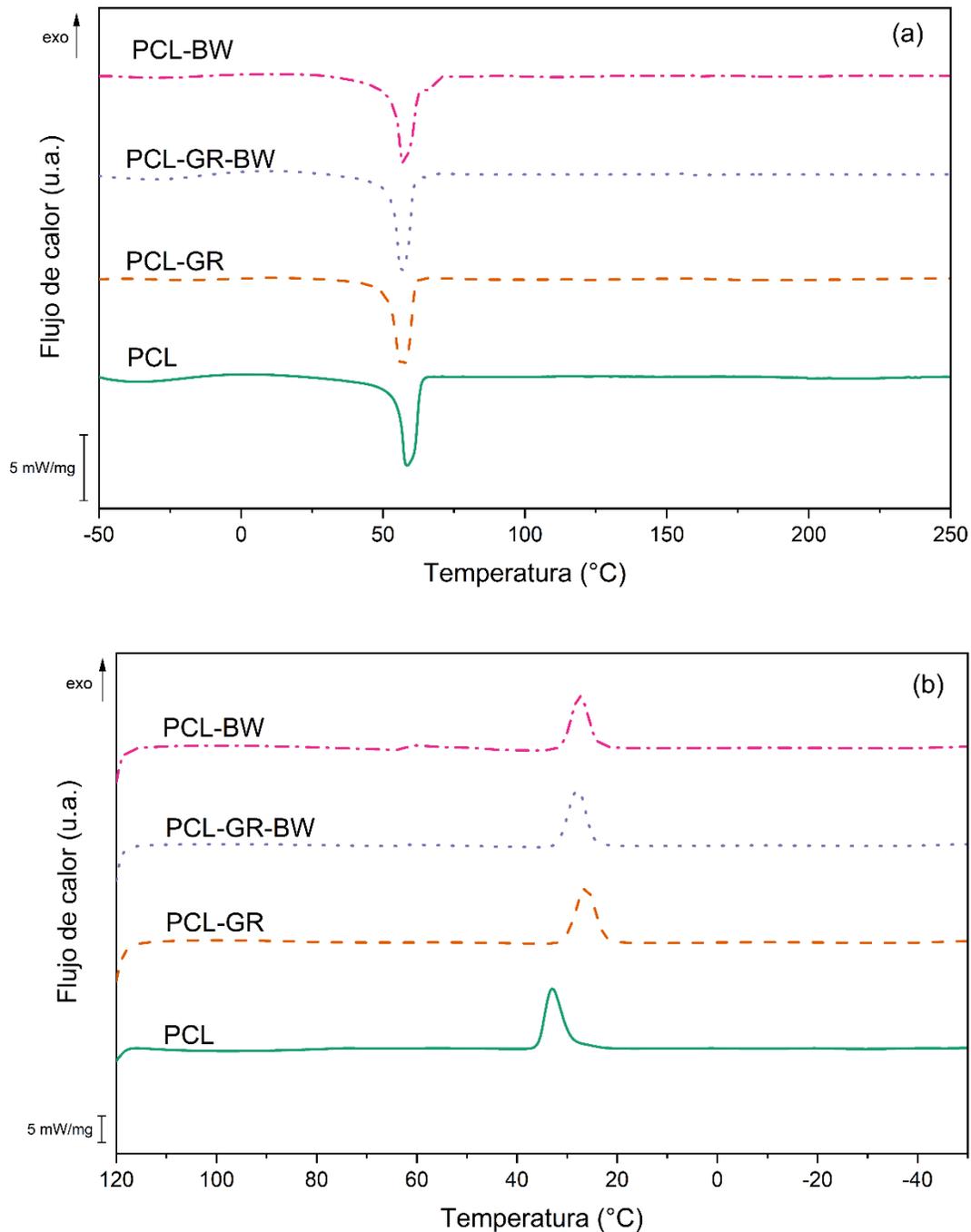


Figura IV-15. Curvas DSC del (a) segundo calentamiento y (b) enfriamiento de PCL pura y sus formulaciones con GR y BW.

Las curvas de enfriamiento muestran una disminución significativa ($p < 0,05$) en las temperaturas de cristalización (T_c), hasta 7 °C, entre las formulaciones y la matriz (PCL). Esto indica que los aditivos naturales aumentaron el volumen libre en la PCL y, en consecuencia, las cadenas poliméricas ganaron movilidad, por lo tanto, se necesitaron temperaturas más bajas para recristalizar la PCL cuando se usaban esos aditivos. Todo lo anterior señala un efecto plastificante de los aditivos en la PCL (R. Chang et al., 2018).

La Figura IV-16 muestra las curvas TG y DTG de la PCL pura y sus formulaciones con GR y BW. Las curvas TG muestran que todos los materiales tienen tres pasos en la degradación térmica. El primero se distingue por una curva horizontal que indica una masa constante de la muestra. En el segundo paso, a partir de 300 °C, se observó un cambio brusco en la pérdida de masa y un incremento en la tasa de degradación. Finalmente, a temperaturas superiores a 450 °C se detectaron pequeñas fluctuaciones de peso con tendencia a volverse constantes (Redfern, 1963).

Con respecto a la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$), se detectaron diferencias significativas ($p < 0,05$) entre los valores de todos los materiales estudiados. La formulación de PCL-GR disminuyó y presentó un $T_{5\%}$ menor en 15 °C que el de la PCL pura. Tal comportamiento concuerda con la literatura cuando se usa GR como aditivo para polímeros biodegradables (Aldas, Ferri, et al., 2020). $T_{5\%}$ disminuyó 27 °C en el PCL-BW, mientras que en el PCL-GR-BW solo disminuyó 9 °C en comparación con la PCL pura. El decremento del $T_{5\%}$ en las formulaciones se debe principalmente a la baja estabilidad térmica de los aditivos naturales (Narayanan et al., 2017). No se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) entre los valores de T_{max} (área expandida en la Figura IV-16) en el segundo paso de la descomposición. La diferencia más notable en la estabilidad térmica se encontró en el tercer paso de degradación. $T_{90\%}$ aumentó en 100 °C cuando solo se agregó GR a la matriz (PCL-GR), mientras que, la adición de BW a la matriz (PCL-BW) provocó una disminución de 120 °C, en comparación con la PCL pura. Por su parte, la adición de GR-BW no muestra diferencias significativas ($p > 0,05$) en $T_{90\%}$ con respecto a la matriz. El aumento de estabilidad térmica alcanzado por PCL-GR contradice los resultados obtenidos por Chang et al. (2018), quienes estudiaron diferentes mezclas de PCL con GR. En ese estudio, la adición de GR redujo la estabilidad térmica de PCL de 450 a 420 °C. Esta diferencia podría atribuirse a la metodología utilizada para obtener las formulaciones. En el presente estudio, se empleó un proceso de extrusión, mientras que Chang et al. preparó las mezclas mezclando por fusión (R. Chang et al., 2018). La BW, por

otro lado, redujo la estabilidad térmica debido a las características térmicas inherentes de este aditivo natural. En el PCL-GR-BW ambos efectos estaban equilibrados. Además, fue posible verificar la miscibilidad entre los aditivos y la matriz de PCL con la evaluación TG, ya que no se detectaron inflexiones adicionales en las curvas (Mamun & Okui, 2014; Redfern, 1963).

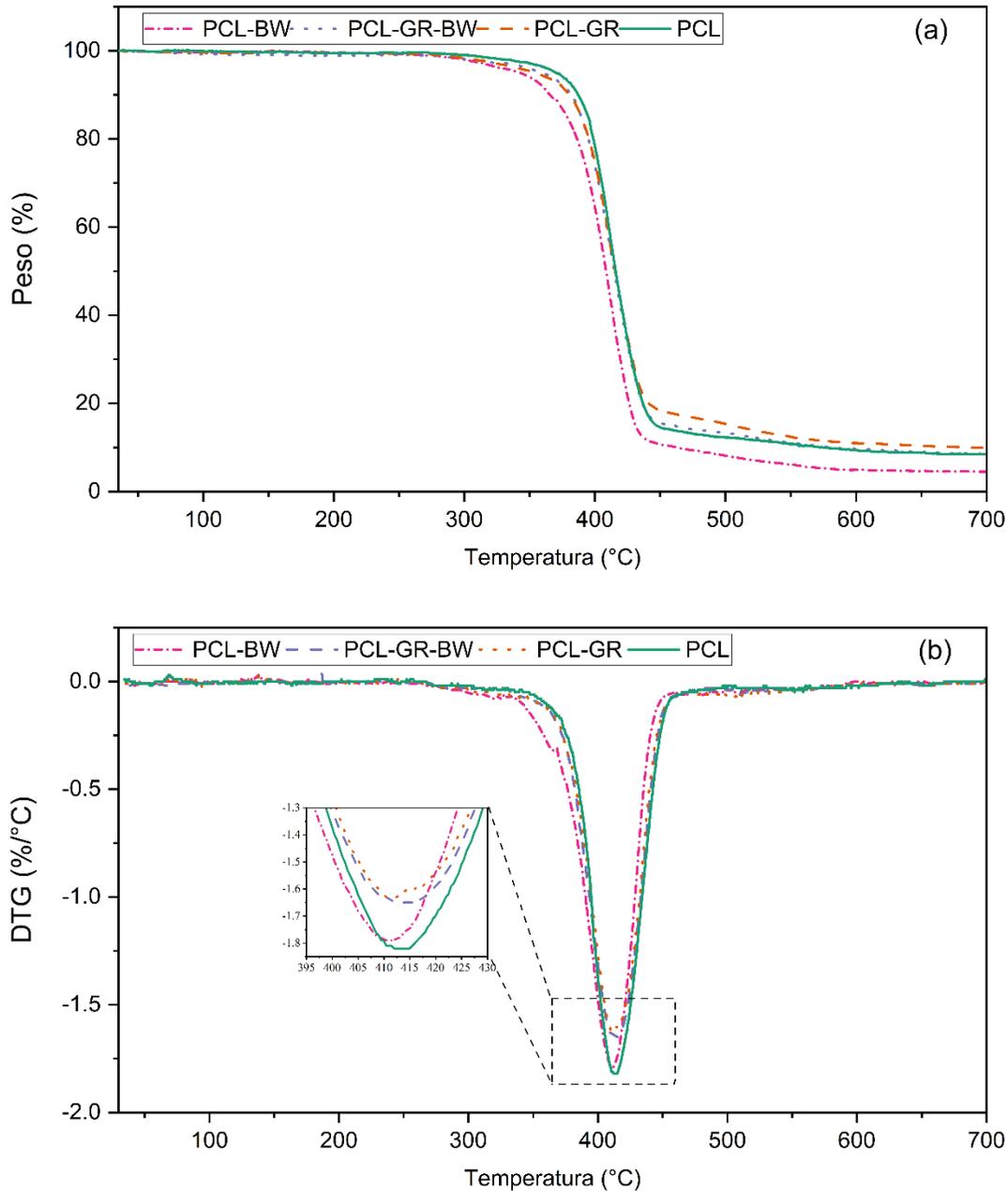


Figura IV-16. (a) Curvas TG y (b) Curvas DTG con área expandida para temperaturas entre 395 °C y 430 °C para el PCL puro y sus formulaciones con GR y BW.

3.4. Caracterización mecánica

Las propiedades de tracción, flexión y dureza de los STS se reportan en la Tabla IV-10. Se encontró que el módulo de Young disminuyó en todas las formulaciones estudiadas en comparación con la PCL pura. Estos resultados muestran que la PCL se vuelve más dúctil con la incorporación de aditivos naturales. Este comportamiento concuerda con los datos de caracterización térmica, que sugieren que BW y GR tienen un efecto de plastificación en la estructura de PCL. En consecuencia, GR y BW redujeron las interacciones de las moléculas de PCL y permitieron un libre movimiento de las cadenas provocando una reducción en los valores de los módulos de Young (Gooch, 1972). El análisis estadístico mostró diferencias estadísticamente significativas entre el módulo de Young de la PCL y los módulos de Young de las formulaciones ($p < 0,05$). Sin embargo, los módulos de Young de PCL-GR y PCL-GR-BW no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$) entre sí. PCL-BW exhibe el valor de módulo de Young más bajo entre los materiales probados indicando una baja interacción o inmiscibilidad de los materiales.

Tabla IV-10. Propiedades de tracción, flexión y dureza del PCL puro y las formulaciones con GR y BW.

Formulación	Propiedades de tracción			Propiedades de flexión		Dureza
	Resistencia máxima (MPa)	Alargamiento a la rotura (%)	Módulo de Young (MPa)	Resistencia máxima (MPa)	Módulo de flexión (MPa)	Shore D
PCL	11,52 ± 0,65 ^a	372,34 ± 31,37 ^a	160,19 ± 2,01 ^a	18,03 ± 1,15 ^a	409,58 ± 12,73 ^a	53 ± 1,64 ^a
PCL-GR	7,98 ± 0,77 ^b	486,47 ± 14,12 ^b	127,78 ± 3,82 ^b	15,67 ± 1,7 ^{a,b}	231,35 ± 15,59 ^b	47 ± 1,69 ^b
PCL-GR-BW	9,06 ± 0,17 ^b	335,32 ± 18,24 ^a	129,85 ± 2,15 ^b	17,00 ± 1,34 ^a	211,20 ± 13,30 ^b	46 ± 1,63 ^b
PCL-BW	5,74 ± 0,8 ^c	184,24 ± 28,26 ^c	107,90 ± 6,19 ^c	8,60 ± 1,06 ^b	164,56 ± 17,21 ^c	41 ± 2,39 ^c

^{a-c} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

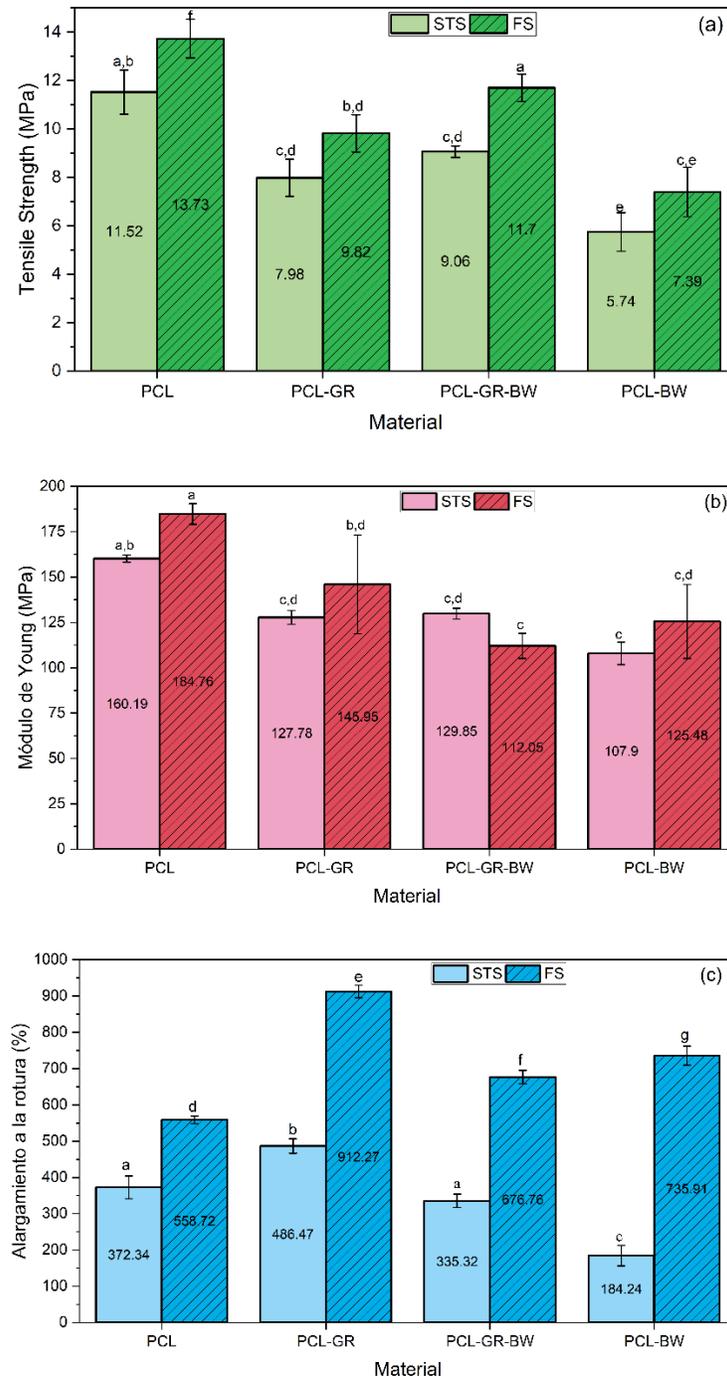
Se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en los valores de alargamiento a la rotura (Tabla IV-10), entre PCL, PCL-GR y PCL-BW. El valor de alargamiento a la rotura de la PCL pura aumentó un 30 % con la adición de GR, mientras que la adición de BW lo disminuyó en un 50 %. La PCL-GR-BW no mostró cambios estadísticamente significativos ($p > 0,05$) en este parámetro con respecto a la PCL pura. La relación entre el Módulo de Young junto con el alargamiento a la rotura indica que la GR

actúa como plastificante en la estructura de la PCL. Como afirman Narayanan et al. (2017), este aditivo mejora la ductilidad, así como el alargamiento a la rotura del material (Narayanan et al., 2017). Por el contrario, la adición de BW, aunque proporciona más ductilidad a la PCL, también reduce su elasticidad, provocando una caída en la tenacidad del material (Fox, 2008; Morgan et al., 2002). La adición de GR, BW y GR-BW produjo una disminución significativa ($p < 0,05$) en la resistencia a la tracción de la PCL pura, debido al aumento en la ductilidad de la estructura del PCL (Tereshatov & Senichev, 2017).

La disminución de las propiedades de flexión y dureza de las formulaciones (Tabla IV-10) confirma el efecto plastificante que producen los aditivos naturales en la estructura de la PCL (Fox, 2008). El PCL-GR y PCL-GR-BW no presentan diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) en las propiedades de flexión. El módulo de flexión en ambos materiales disminuye un 48 %, mientras que la resistencia máxima a la flexión disminuye un 13 %, en comparación con las propiedades de la PCL pura. El módulo de flexión PCL-BW es el más bajo, lo que confirma que BW disminuye la cohesión del material reduciendo las propiedades mecánicas de la PCL. La resistencia máxima en flexión de PCL-BW es estadísticamente igual a la PCL-GR. Esto indica que la rigidez de GR y la ductilidad de BW produjeron un efecto similar en la resistencia a la flexión de las formulaciones. Los valores de la dureza en PCL-GR y PCL-GR-BW no presentan diferencias significativas ($p > 0,05$). En ambos materiales, la dureza es un 12% inferior a la dureza PCL. Sin embargo, la dureza PCL-BW presenta diferencias significativas ($p < 0,05$) con una disminución del 23% respecto a la matriz.

Las propiedades mecánicas muestran que la GR y la mezcla GR-BW presentan valores estadísticamente iguales (Silvestre & Gandini, 2008). Por un lado, la GR en contenido del 10 % p/p en la PCL actúa como agente nucleante (R. Chang et al., 2018), y como resultado sus características mecánicas no son afectadas como con la BW. Por su parte la BW disminuye las propiedades mecánicas del material, pero el efecto se ve reducido al mezclarse con GR.

En la Figura IV-17 se presenta una comparación entre las propiedades mecánicas de tracción de STS y FS. Los valores de resistencia a la tracción (Figura IV-17-a) en todas las formulaciones disminuyen con respecto a la PCL pura, tanto en FS como en STS. En FS los valores de PCL-GR y PCL-GR-BW son estadísticamente iguales ($p > 0,05$).



^{a-g} Letras diferentes dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Figura IV-17. Comparación de (a) resistencia a la tracción, (b) módulo de Young y (c) alargamiento a la rotura de STS (muestra de prueba estándar) y FS (muestras de filamento) de PCL puro y sus formulaciones con filamentos GR y BW.

En los STS, la resistencia a la tracción de PCL-GR-BW es estadísticamente más alta que en PCL-GR. Las diferencias entre la resistencia a la tracción de FS y STS podrían atribuirse a varios factores, incluida la orientación de la cadena dada al material durante el proceso de extrusión, la geometría de las muestras y el proceso térmico adicional al que estuvieron sujetos los STS (Eshraghi & Das, 2010). PCL-GR-BW presenta el mayor valor de resistencia a la tracción entre todas las formulaciones, tanto en FS como en STS. Esto demuestra que la interacción entre GR y BW ayudó a que el material no pierda sus propiedades mecánicas de tracción (Gaillard et al., 2011, 2012; Mitchell et al., 2018). Además, los módulos de Young de todas las formulaciones disminuyeron, en comparación con la matriz (Figura IV-5b), sin embargo, mantuvieron un valor estadísticamente igual ($p > 0,05$) entre sí. La mayor disminución del módulo de Young se determinó en PCL-GR-BW en la forma del filamento (FS), lo que podría atribuirse al efecto de la mezcla GR-BW que proporcionó mayor ductilidad al material y también a la geometría del material.

El alargamiento a la rotura de todos los materiales estudiados se presenta en la Figura IV-5c. Se puede observar que los valores de FS fueron superiores a los valores alcanzados por los STS. Esta diferencia se atribuye al proceso utilizado para obtener las muestras. Mientras que los FS se obtuvieron de una extrusión directa del material, los STS se obtuvieron después de un proceso de impresión 3D. Según Eshraghi y Das (2010), las características mecánicas del PCL dependen de la orientación que adopten las cadenas durante el procesamiento del material. Por tanto, se obtiene un aumento del alargamiento a la rotura cuando las cadenas poliméricas adquieren una posición longitudinal, como es el caso de los filamentos (FS) (Eshraghi & Das, 2010). Además, en las muestras de FS, la adición de los aditivos naturales contribuyó a mejorar los valores de elongación a la rotura, en comparación con la PCL pura. Por lo tanto, se corrobora la plastificación de PCL por la adición de GR, BW o GR-BW en el caso de los filamentos. La plastificación muestra una disminución en la resistencia a la tracción y un aumento en el alargamiento a la rotura del material (Tereshatov & Senichev, 2017). En los valores de STS, la adición de GR aumentó el alargamiento a la rotura de PCL-GR, mientras que PCL-GR-BW no mostró diferencias significativas en esta propiedad. Sin embargo, la adición de BW en STS disminuyó el alargamiento a la rotura, lo que podría indicar una mala interacción entre BW y PCL después del proceso de impresión 3D.

3.5. Caracterización mecánico-dinámica

La evolución del módulo de almacenamiento (G') y el factor de pérdida ($\tan(\delta)$) frente a la temperatura se representa en la Figura IV-18. En las formulaciones se observa un incremento de G' para temperaturas inferiores a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, debido a la presencia de los aditivos. Para temperaturas superiores a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, el valor de G' de los materiales formulados (PCL-GR, PCL-GR-BW y PCL-BW) tiende al valor de G' de la PCL. La rigidez de las estructuras a bajas temperaturas podría atribuirse a la congelación y cristalización de los compuestos grandes GR y BW. GR se compone principalmente de anillos de hidrofenantreno y BW se compone de lípidos. Por lo tanto, al enfriarse, podrían actuar como refuerzos o rellenos (Aldas et al., 2018; Zhu et al., 2016). Así, una reducción en la temperatura restringe el movimiento de las cadenas PCL, produciendo valores más altos de G' cuando se agregaron GR o BW.

En las curvas del factor de pérdida (Figura IV-18-b), es posible determinar la temperatura de transición vítrea (T_g) de PCL a $-50,0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de la adición de los aditivos naturales, se detectó un cambio de este pico a temperaturas más altas. Las T_g correspondientes se encuentran a $-44,5$, $-37,3$ y $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ para PCL-BW, PCL-GR-BW y PCL-GR, respectivamente. Una vez más, este comportamiento muestra una rigidez de la estructura debido a los aditivos. Es importante destacar que para temperaturas superiores a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ los aditivos actúan como plastificantes, lo que reduce el módulo de Young y aumenta el alargamiento a la rotura en las formulaciones, como se analiza en la caracterización mecánica. La presencia de un único pico en las curvas del factor de pérdida confirma una compatibilidad termodinámica entre PCL y los aditivos. Este comportamiento está en concordancia con los resultados obtenidos de los análisis DSC y TGA (L. McKeen, 2012b; Rudin & Choi, 2013).

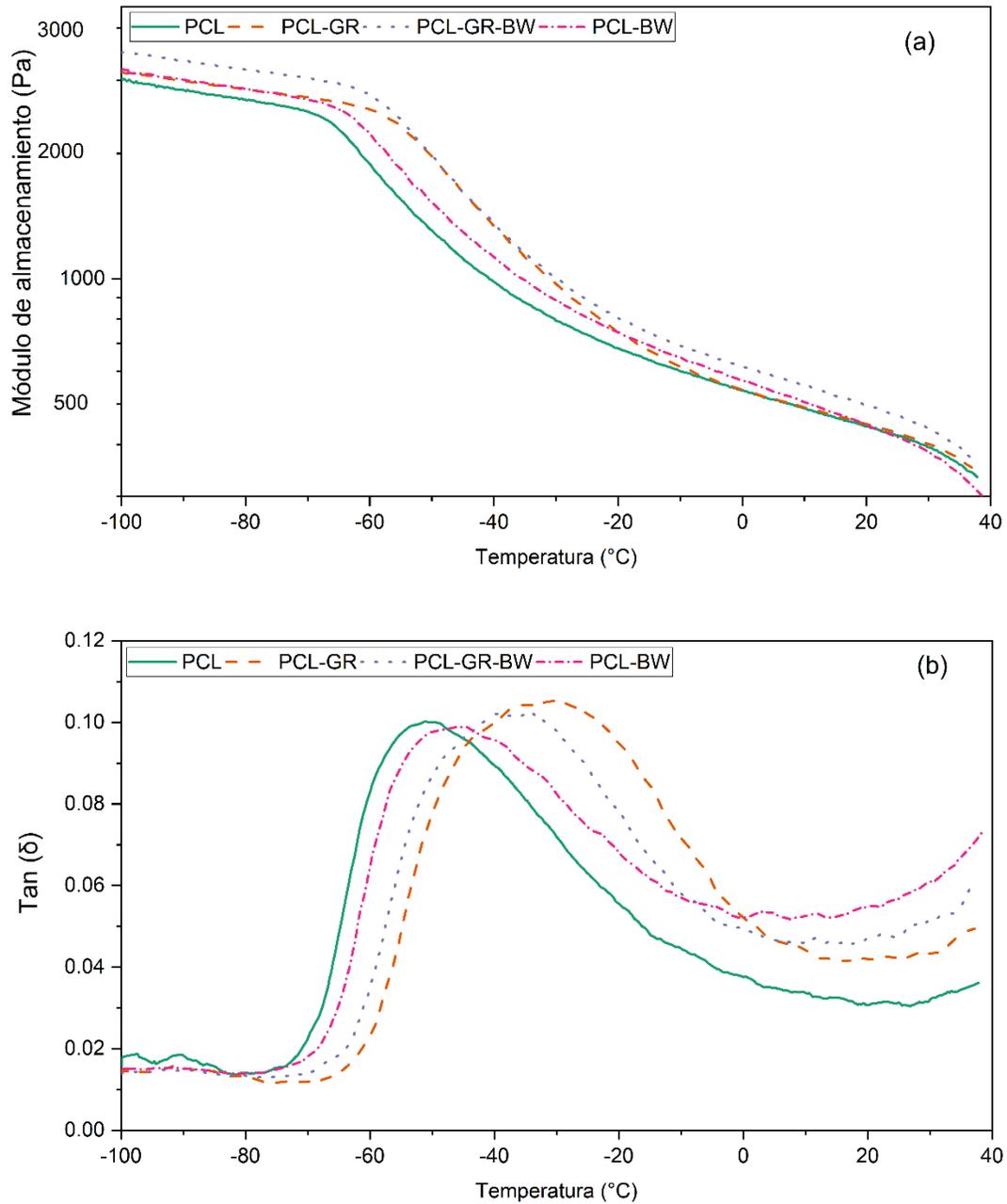


Figura IV-18. (a) Módulo de almacenamiento y (b) factor de pérdida del análisis DMTA para PCL y sus formulaciones con GR y BW.

3.6. Caracterización química

La Figura IV-19 muestra los espectros FTIR de las formulaciones estudiadas y la PCL pura. En el espectro de PCL, la banda característica, correspondiente a las vibraciones y extensiones de los grupos C–H, se puede observar en 2940 y 2860 cm^{-1} . Las bandas correspondientes a los grupos C=O y C–O–C se encuentran en 1720 y 1160 cm^{-1} . Además, las bandas representativas del grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) se ubican a 1470 y 1358 cm^{-1} (R. Chang et al., 2018). La literatura indica que las bandas de los dímeros ácidos, la extensión del enlace C=O y los enlaces C–O–C de los ácidos carboxílicos, ácidos grasos, fosfolípidos, y triacilglicerolos de GR se encuentra en 1698 y 2910 cm^{-1} (R. Chang et al., 2018; Elzein et al., 2004; Jindal et al., 2017; Redfern, 2017). Sin embargo, en el espectro PCL-GR se detectó superposición entre estas bandas y las de la matriz. Este efecto de superposición también se detectó en PCL-GR-BW.

La literatura menciona que la banda representativa correspondiente a los grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) y metilo ($-\text{CH}_3$) se debe encontrar en 2916 y 2848 cm^{-1} , y las correspondientes a las vibraciones de los grupos mencionados en 1743 y 1170 cm^{-1} (Amin et al., 2017). Sin embargo, en el espectro PCL-BW solo se detectaron pequeñas bandas a 1743 y 1170 cm^{-1} , posiblemente debido a la baja interacción entre la matriz y el aditivo. Además, es importante señalar que los aditivos se añadieron a la PCL en una concentración del 10 % en peso. Por tanto, sus bandas características son menos intensas que las de la matriz.

Finalmente, se identificó una reducción del área de la banda ubicada en 1720 cm^{-1} cuando se agregó GR a la matriz (área expandida Figura IV-19). Esta banda corresponde a los grupos C=O y C–O–C, y la reducción del área implica que la adición de GR o GR-BW produjo una interacción entre los grupos funcionales de los materiales involucrados (R. Chang et al., 2018). Sin embargo, en el PCL-BW no se detectó esta banda característica, ya que el BW no interactúa con la matriz PCL, la ausencia de interacción entre los materiales explica las malas propiedades mecánicas de PCL-BW, que se discutieron anteriormente.

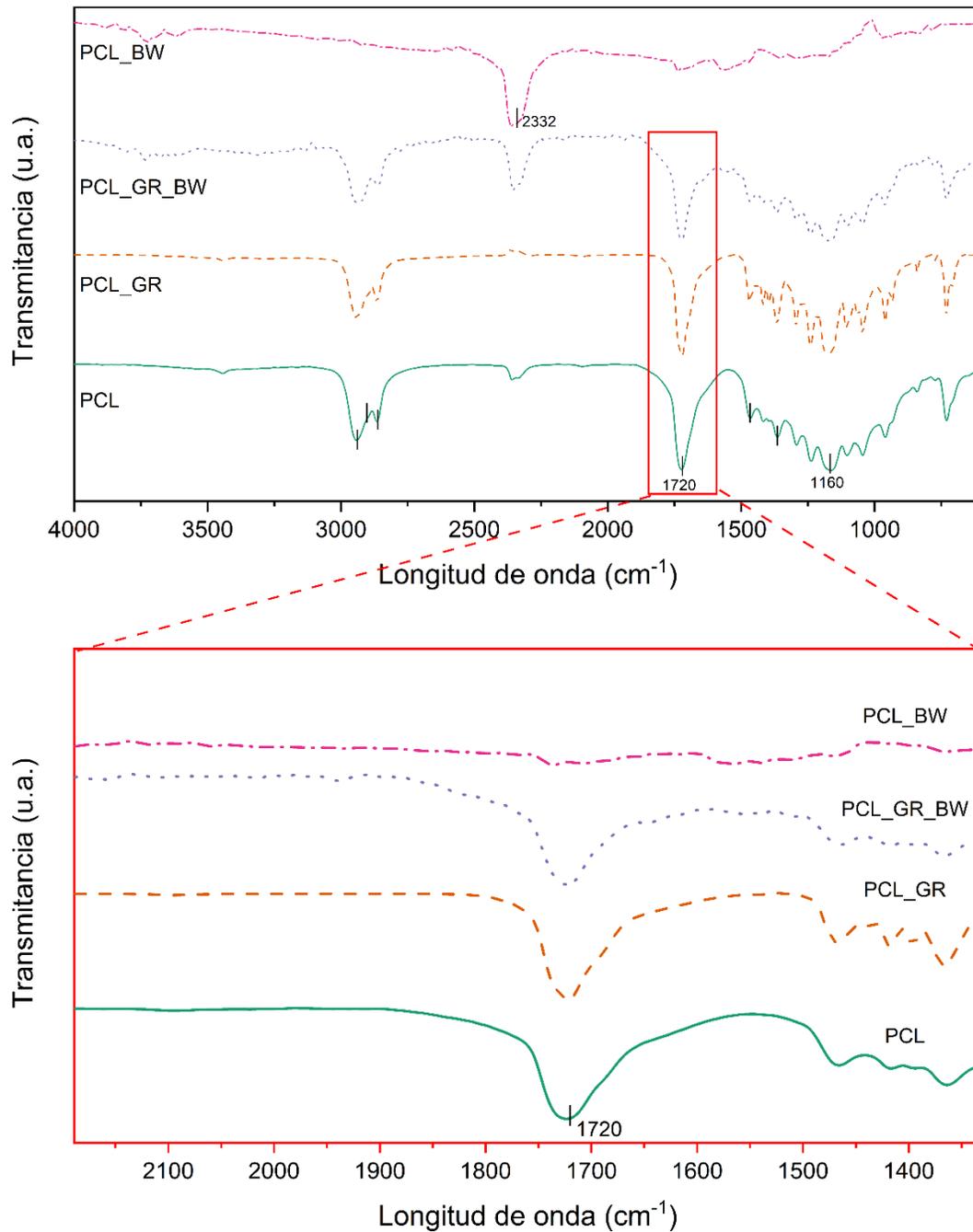


Figura IV-19. Espectros de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) de PCL puro y las formulaciones con GR y BW con un área expandida para rangos entre 2100 y 1300 cm^{-1} .

3.7. Caracterización de superficie

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie crio fracturada de PCL, PCL-GR, PCL-GR-BW y PCL-BW se muestran en la Figura IV-20. Como puede verse, comparando PCL (Figura IV-20-a) y PCL-GR (Figura IV-20-b), la adición de GR no provocó ningún cambio significativo en la morfología de la superficie del polímero. Por lo tanto, la superficie en PCL y PCL-GR es homogénea y suave sin separación de fases visible. Esta morfología homogénea se debe a la afinidad del GR con la PCL lo que potencia la compatibilidad de los materiales (Aldas, Rayón, et al., 2020).

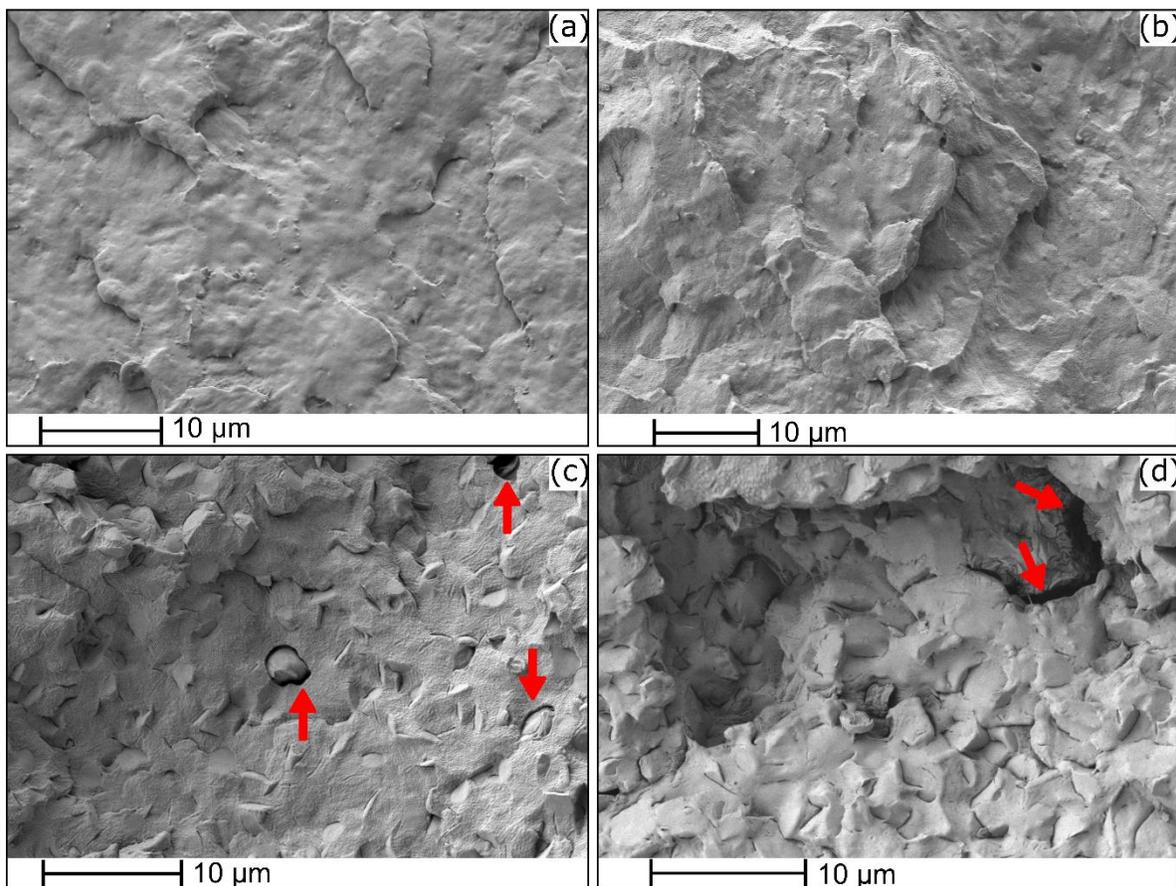


Figura IV-20. Micrografías de microscopía electrónica de barrido (SEM) de (a) PCL, (b) PCL-GR, (c) PCL-GR-BW y (d) PCL-BW, las flechas rojas muestran agujeros y discontinuidades en la superficie del material.

En consecuencia, la distribución homogénea de GR en la matriz aumentó la miscibilidad de ambos componentes (Aldas, Ferri, et al., 2020; Redfern, 2017). Estas imágenes SEM concuerdan con los resultados de Chang et al. (2018), quienes realizaron

diferentes formulaciones de PCL con resina de pino, y determinaron que la morfología de las formulaciones era similar a la de PCL puro (R. Chang et al., 2018).

Por otro lado, los materiales formulados con BW exhibieron dos fases visibles en la superficie de fractura (Figura IV-20-c y Figura IV-20-d), siendo la fase dispersa la correspondiente al BW. Las estructuras irregulares se incrustaron en la fase matriz y se encontraron en mayor proporción en el PCL-BW, que tiene un mayor contenido de BW. Según Fabra et al. (2019), la presencia de lípidos conduce a estructuras con topografías irregulares (Fabra, Jiménez, et al., 2009).

En particular, las estructuras BW en el PCL-BW alcanzan los 4 μm , mientras que el PCL-GR-BW alcanza los 2 μm . La reducción del tamaño de las estructuras BW muestra que GR ayuda a dispersar BW en la matriz. Finalmente, se observó una mala cohesión de fase en ambas formulaciones. La mala cohesión de la fase se puede ver como agujeros y discontinuidades en la superficie de los materiales (flechas rojas). Este efecto está relacionado con la baja miscibilidad entre los componentes de las formulaciones (Fabra, Talens, et al., 2009), y es menos notorio en el PCL-GR-BW, donde las estructuras BW están más dispersas. Por lo tanto, las propiedades mecánicas de PCL-GR-BW fueron más altas que las de PCL-BW, como se discutió anteriormente.

Los valores del ángulo de contacto y del espacio CIEL*a*b* se muestran en la Tabla IV-11. Los valores del ángulo de contacto fueron superiores a 65°, por lo tanto, todos los materiales estudiados presentaron un comportamiento hidrófobo (Vogler, 1998). La hidrofobicidad detectada está relacionada tanto con la PCL como con la naturaleza hidrófoba de los aditivos (R. Chang et al., 2018; Fratini et al., 2016; X. Zhang et al., 2016). Los análisis estadísticos de humectabilidad (Tabla IV-11) muestran diferencias estadísticamente significativas entre todas las formulaciones ($p < 0,05$). Además, la adición de GR, GR-BW o BW aumentó la hidrofobicidad de la PCL en un 6 %, 26 % y 30 %, respectivamente. Según Hambleton et al. (2009), este incremento se debe a que los aditivos reducen las interacciones entre las cadenas del polímero y aumentan su movilidad. Por lo tanto, los aditivos en exceso fueron llevados a la superficie y dieron como resultado un comportamiento más hidrófobo (Hambleton et al., 2009).

Tabla IV-11. Parámetros de humectabilidad y color para el espacio CIEL*a*b* de PCL puro y las formulaciones con GR y BW.

Formulación	Ángulo Contacto (θ°)	Color				
		L*	a*	b*	YI	ΔE
PCL	75,6 \pm 1,0 ^a	76,17 \pm 0,40 ^a	-0,92 \pm 0,18 ^a	-1,25 \pm 0,32 ^a	-3,11 \pm 0,77 ^a	76,19 \pm 0,40 ^e
PCL-GR	80,0 \pm 0,6 ^b	70,74 \pm 1,41 ^b	-2,16 \pm 0,10 ^b	10,98 \pm 1,05 ^b	24,34 \pm 2,11 ^b	71,62 \pm 1,50 ^f
PCL-GR-BW	95,1 \pm 1,4 ^c	75,41 \pm 0,69 ^a	-1,33 \pm 0,11 ^c	15,65 \pm 1,38 ^c	33,43 \pm 2,62 ^c	77,03 \pm 0,91 ^g
PCL-BW	97,7 \pm 1,1 ^d	70,73 \pm 0,83 ^b	0,07 \pm 0,04 ^d	20,90 \pm 0,81 ^d	45,35 \pm 1,58 ^d	73,76 \pm 0,81 ^h

^{a-d} Letras diferentes dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Los valores de color de las muestras (Tabla IV-11) presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) en los parámetros a* y b* de todos los materiales estudiados. Los valores de la coordenada a* fluctúan alrededor de 0, lo que muestra que ni el color verde ni el rojo fueron dominantes en los materiales. Además, los valores positivos de la coordenada b* confirman la coloración amarilla en las formulaciones, con respecto a la PCL pura. El PCL-BW es la formulación con mayor coloración amarilla ($b^* = 20,9$). Estos resultados muestran que el color natural de los aditivos influyó directamente en la coloración final de los materiales (Pawlak et al., 2019). La luminosidad, L*, entre la PCL pura y PCL-GR-BW no presenta diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$), y tiene un valor medio de $77,8 \pm 0,8$. L* de PCL-GR y PCL-BW tiene un valor promedio de $96,4 \pm 1,3$ y tampoco presenta diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$). Estos valores indican que todos los materiales estudiados tienen un tono brillante (Weatherall & Coombs, 1992).

Los valores del índice de amarillamiento (YI) y la diferencia total de color (ΔE) de las formulaciones se presentan en la Tabla IV-11. Se observa que el YI aumentó en los materiales en los que se añadió BW debido a la coloración amarilla intrínseca del aditivo. El valor ΔE de todas las formulaciones muestra una diferencia de más de dos unidades, lo que indica que el cambio de color de las formulaciones fue apreciable para el ojo humano (Arrieta, Peltzer, et al., 2014). Se determinaron diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,05$) entre todas las muestras estudiadas.

4. Estudio del uso de colofonia y sus derivados como aditivos en el desarrollo materiales termoplásticos a base almidón termoplástico (TPS) para preparar laminas rígidas compostables mediante moldeo por compresión

4.1. Caracterización mecánico-dinámica

La evolución del factor de pérdida ($\tan(\delta)$) y módulo de almacenamiento (G') con la temperatura para el TPS y sus mezclas con colofonia y sus derivados se muestra en la Figura IV-21. El TPS presenta una curva de factor de pérdida característica del almidón termoplástico (línea negra en la Figura IV-21-a), donde se detecta un sistema parcialmente miscible. Este sistema está relacionado con la separación de fases del sistema almidón-glicerol, lo que da como resultado dominios ricos en glicerol (relajación β) y dominios ricos en almidón (relajación α) (da Róz et al., 2006; Taguet et al., 2009). Se observan dos transiciones principales en las curvas de $\tan(\delta)$, un pico estrecho y de alta intensidad centrado en $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{β}), correspondiente a la fase rica en glicerol, y un pico ancho centrado en $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (T_{α}) correspondiente a la fase rica en almidón (Avérous et al., 2001; Taguet et al., 2009).

En la Figura IV-21-a se puede ver que la adición de colofonia y sus derivados al TPS no cambió la transición de relajación β , ya que el contenido de glicerol se mantuvo constante. Sin embargo, se observa una disminución en la ampliación de la transición de relajación TPS α . La reducción del ensanchamiento sugiere que la colofonia y sus derivados actuaron como disolventes de la amilosa y la amilopectina y ayudaron a reducir la heterogeneidad de la mezcla (de Graaf et al., 2003). Las propiedades mecánicas de los materiales se determinaron en trabajos previos y se encontró que la resistencia a la tracción del TPS se redujo debido a la adición de las resinas, el módulo de Young de TPS-LF no cambio con respecto a TPS y el alargamiento a la rotura aumentó significativamente para TPS-GR y permaneció invariable con respecto al TPS puro para las otras formulaciones (Aldas, Pavon, et al., 2020).

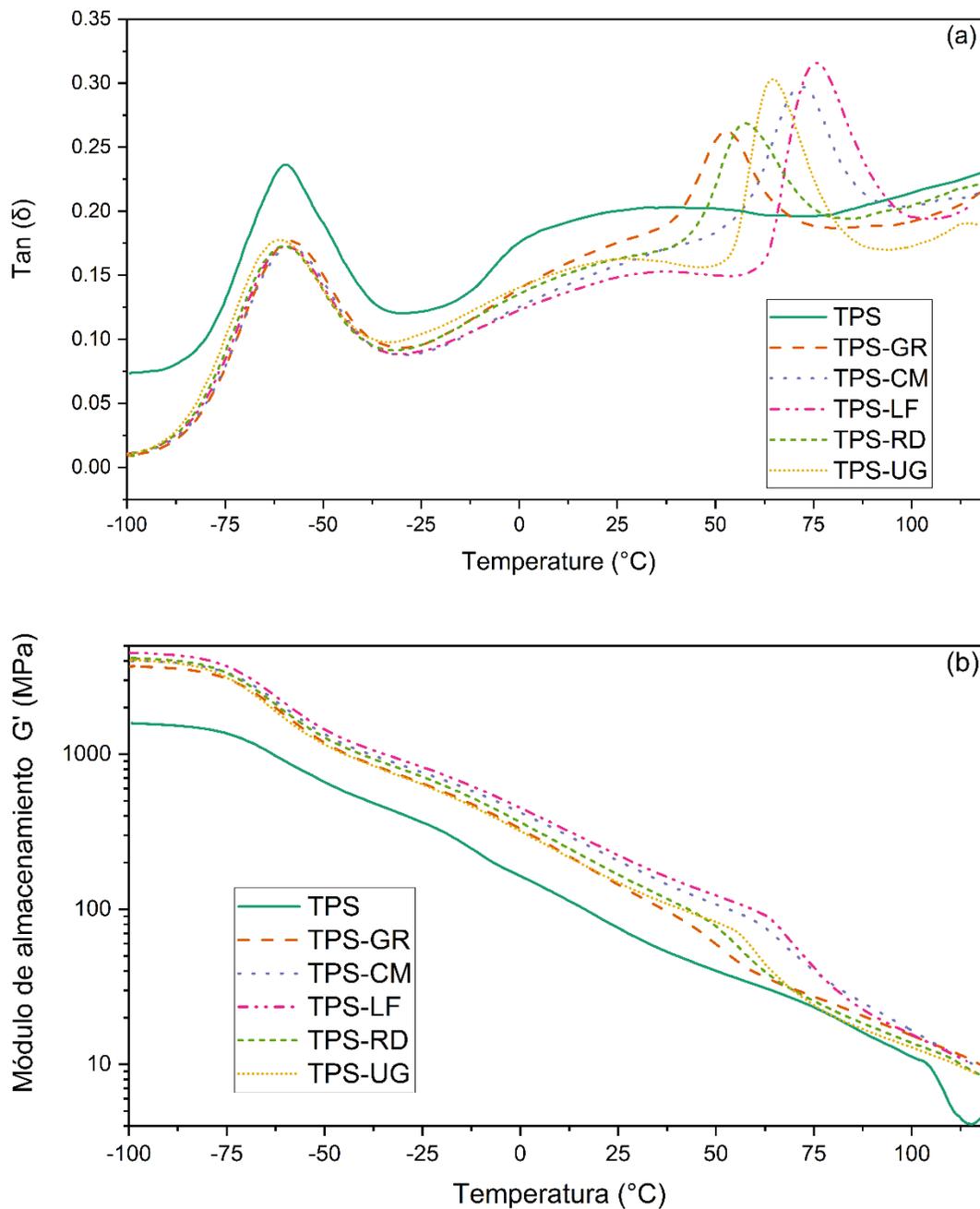


Figura IV-21. Curvas DMA (a) $\text{Tan}(\delta)$; (b) Módulo de almacenamiento G' .

En las formulaciones que contienen colofonia y sus derivados, la última transición se detectó entre 50 $^{\circ}\text{C}$ a 100 $^{\circ}\text{C}$. Esta transición se observa como un pico a 53 $^{\circ}\text{C}$ en TPS-GR, 58 $^{\circ}\text{C}$ en TPS-RD, 64,6 $^{\circ}\text{C}$ en TPS-UG, 71,6 $^{\circ}\text{C}$ en TPS-CM y 76 $^{\circ}\text{C}$ en TPS-LF en la curva $\text{Tan}(\delta)$ (Figura IV-21). Estas temperaturas son consistentes con las temperaturas de

transición vítrea (T_g) medidas en trabajos previos por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (Aldas, Pavon, et al., 2020). Las diferencias en los valores de temperatura donde se ubican los picos se deben a la estructura química de cada resina y está ligado a la movilidad que la colofonia y sus derivados permiten a las cadenas de TPS. La GR se compone principalmente de ácido de tipo abietano mientras que RD tiene ácidos de tipo pimarano en su estructura. LF, UG y CM son colofonias modificadas químicamente con diferentes grados de modificaciones. LF es un éster de pentaeritritol, UG es un éster de glicerol y CM es una colofonia modificada con anhídrido maleico (Aldas, Pavon, et al., 2020). El aumento de los de T_g sugiere un efecto de cohesión por parte de las resinas y, por lo tanto, estos materiales resultan interesantes para aplicaciones de empaque rígido destinadas a alimentos calientes.

Todas las transiciones mencionadas se reflejan con la correspondiente disminución en las curvas del módulo de almacenamiento (G') (Figura IV-21-b). A bajas temperaturas (-100 a -70 °C), el módulo de almacenamiento de TPS es de 1500 MPa y el módulo de todas las formulaciones de colofonia y sus derivados con TPS es de aproximadamente 3900 MPa, un 260 % más que el TPS puro. Esto indica que, a bajas temperaturas, la colofonia y sus derivados aumentaron el componente elástico de la matriz rigidizando en su estructura. (Aldas, Ferri, et al., 2020). Luego, se observa la primera caída de G' de -70 °C a -45 °C, que corresponde a la temperatura de transición vítrea del glicerol (Forsell et al., 2002). De -45 a 40 °C, se observa que el módulo de almacenamiento disminuye proporcionalmente con el aumento de la temperatura. El comportamiento del módulo de almacenamiento está ligado a la ganancia de movilidad de los segmentos moleculares en el polímero cuando aumenta la temperatura. A bajas temperaturas, las moléculas tienen baja energía cinética, por lo que la movilidad se reduce y el módulo de almacenamiento se presenta como una meseta. Cuando la temperatura aumenta, también aumenta la energía cinética y el volumen libre en los segmentos moleculares, lo que se reduce el componente elástico del material (módulo de almacenamiento) (Patidar et al., 2011). En este rango de temperatura (-45 a 40 °C), la colofonia y sus derivados continúan endureciendo la estructura del TPS, aumentando el componente elástico del TPS en una cantidad constante entre 200 y 300 %. Este comportamiento muestra una mayor cohesión de los componentes y una menor heterogeneidad, lo que podría atribuirse a una interacción química entre los aditivos de colofonia y sus derivados y los grupos funcionales de TPS (Aldas, Ferri, et al., 2020; de Graaf et al., 2003).

La segunda caída en G' se observa entre 45 °C y 75 °C, lo que evidencia una pérdida en la rigidez de las formulaciones de TPS con colofonia y sus derivados a medida que los materiales alcanzan su temperatura de transición vítrea (Chartoff & Sircar, 2005). Después de esta caída, el módulo de almacenamiento de las formulaciones TPS-resina es igual al módulo de almacenamiento del TPS puro, lo que sugiere que la colofonia y sus derivados pierden su rigidez debido a la temperatura.

4.2. Caracterización de la superficie

Los parámetros de color superficial en el espacio CIEL $^*a^*b^*$ se presentan en la Tabla IV-12. Las formulaciones presentan diferencias estadísticamente significativas ($p < 0,5$) en todos los parámetros de color respecto al TPS puro debido a la adición de las resinas. La luminosidad L^* aumentó un 55 % en GR y RD, un 69 % en CM y LF aumentó y un 80.

Tabla IV-12. Ángulo de contacto con el agua y parámetros de color para el espacio CIEL $^*a^*b^*$ de TPS puro y las formulaciones con 10 wt. % GR, CM, LF, RD o UG

Material	WCA	L^*	a^*	b^*	ΔE	YI
TPS	53,0 ± 3,0 ^a	37,88 ± 0,91 ^a	-1,47 ± 0,06 ^a	5,93 ± 0,15 ^a	0,00 ± 0,00 ^a	21,04 ± 0,57 ^a
TPS-GR	80,9 ± 2,9 ^b	58,11 ± 1,05 ^b	-1,72 ± 0,08 ^b	17,55 ± 0,68 ^b	23,33 ± 1,19 ^b	44,6 ± 1,17 ^b
TPS-CM	70,5 ± 1,9 ^c	64,34 ± 0,70 ^c	-2,81 ± 0,16 ^c	23,68 ± 0,80 ^c	31,90 ± 1,01 ^c	53,47 ± 1,26 ^c
TPS-LF	86,4 ± 2,9 ^d	63,95 ± 0,47 ^c	-3,64 ± 0,10 ^d	12,78 ± 0,43 ^d	27,04 ± 0,54 ^d	29,35 ± 0,91 ^d
TPS-RD	77,9 ± 1,7 ^b	58,89 ± 0,78 ^b	-1,16 ± 0,18 ^e	20,85 ± 0,60 ^e	25,77 ± 0,90 ^d	51,89 ± 1,13 ^d
TPS-UG	86,0 ± 0,9 ^d	68,00 ± 0,94 ^d	-2,07 ± 0,09 ^f	17,44 ± 0,49 ^b	32,26 ± 0,97 ^e	39,46 ± 0,87 ^e

^{a-e} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$)

En todos los materiales, la coordenada a^* (de verde a rojo), tiene valores negativos entre -1,16 y -1,72 mostrando el predominio de los tonos verdosos sobre los rojizos. La coordenada b^* (azul a amarillo) tiene valores positivos entre 5,93 y 23,68 lo que indica que los tonos amarillos predominaron sobre los azules (Atodiresei et al., 2013). Todas las resinas aumentaron la tonalidad verde en el TPS del 17 % al 148 %, excepto RD que redujo la tonalidad verde en un 21 %. Y todas las resinas aumentaron la coloración amarilla del TPS en un porcentajes mayores o iguales al 100 % de su valor inicial. Además, el índice de amarillamiento aumentó en las formulaciones debido a la coloración amarillenta intrínseca

de las resinas, siendo TPS-CM la formulación con mayor índice de amarillamiento y TPS-LF la formulación con menor valor en este parámetro.

La diferencia de color total (ΔE) muestra que la adición de cualquier resina provocó diferencias estadísticamente significativas en el color de TPS. En todos los casos, estas diferencias fueron superiores a 2,0, que es el umbral de diferencias de color perceptibles para el ojo humano (Arrieta, Peltzer, et al., 2014).

Para obtener información sobre la naturaleza hidrófila/hidrófoba de los materiales TPS-resina, se determinó la humectabilidad de la superficie mediante mediciones del ángulo de contacto con el agua (Tabla IV-12). La muestra de TPS puro mostró el valor de ángulo de contacto con el agua más bajo debido a la cantidad de grupos hidroxilo del almidón nativo y del glicerol, mostrando valores similares a los informados para las formulaciones a base de almidón de maíz (con un contenido de amilosa del 25 %) plastificado con glicerol (Chen et al., 2020). Mientras tanto, todas las mezclas de TPS-resina mostraron valores de WCA más altos que el TPS puro, ya que la presencia de colofonia o derivados de la colofonia pudieron aumentar la rugosidad microestructural del almidón termoplástico, y la humectabilidad de la superficie depende tanto de la química de la superficie, así como de las propiedades topográficas (Aldas, Pavon, et al., 2020; Pavon et al., 2021).

Los valores más altos de WCA se observaron para TPS-LF y TPS-UG cuyos aditivos tienen alto peso molecular y altas cantidades de grupos carbonilo, de esta forma los grupos carbonilo pudieron haber interactuado positivamente con los grupos hidroxilos del almidón, por lo tanto, la disponibilidad de grupos hidrófilos para interactuar con el agua en la superficie del material se redujo (Aldas, Pavon, et al., 2020). Los valores de WCA de TPS-GR y TPS-RD fueron iguales y se ubicaron después que los valores de TPS-LF y TPS-UG, lo que puede deberse a que el peso molecular de los aditivos GR y RD es menor que LF y UG. Finalmente, el TPS-CM mostró el WCA más bajo entre las formulaciones de mezcla TPS-resinas, lo que sugiere que hay algunos grupos carbonilos y/o grupos carboxílicos de CM que interactúan con el agua en la superficie.

4.3. Determinación de la absorción de agua

La evolución de la absorción de agua de TPS y sus formulaciones con colofonia y sus derivados se representan en función del tiempo en la Figura IV-22. Se observa que todas las muestras absorbieron agua. Las curvas de absorción de agua se pueden dividir en dos zonas. En todos los materiales, independientemente de la resina utilizada, la absorción de agua es rápida en la zona inicial ($t < 50$ min). Mientras que, en la segunda zona, la tasa de absorción disminuye y lleva a una meseta que corresponde a la saturación (Mathew & Dufresne, 2002). La tendencia general sugiere que la absorción de agua de equilibrio de TPS disminuyó con la adición de GR, LF y RD, mientras que permanece en el mismo valor con la adición de UG y CM. Estos resultados están relacionados con el número y la accesibilidad de los grupos polares (Edlund & Albertsson, 2002).

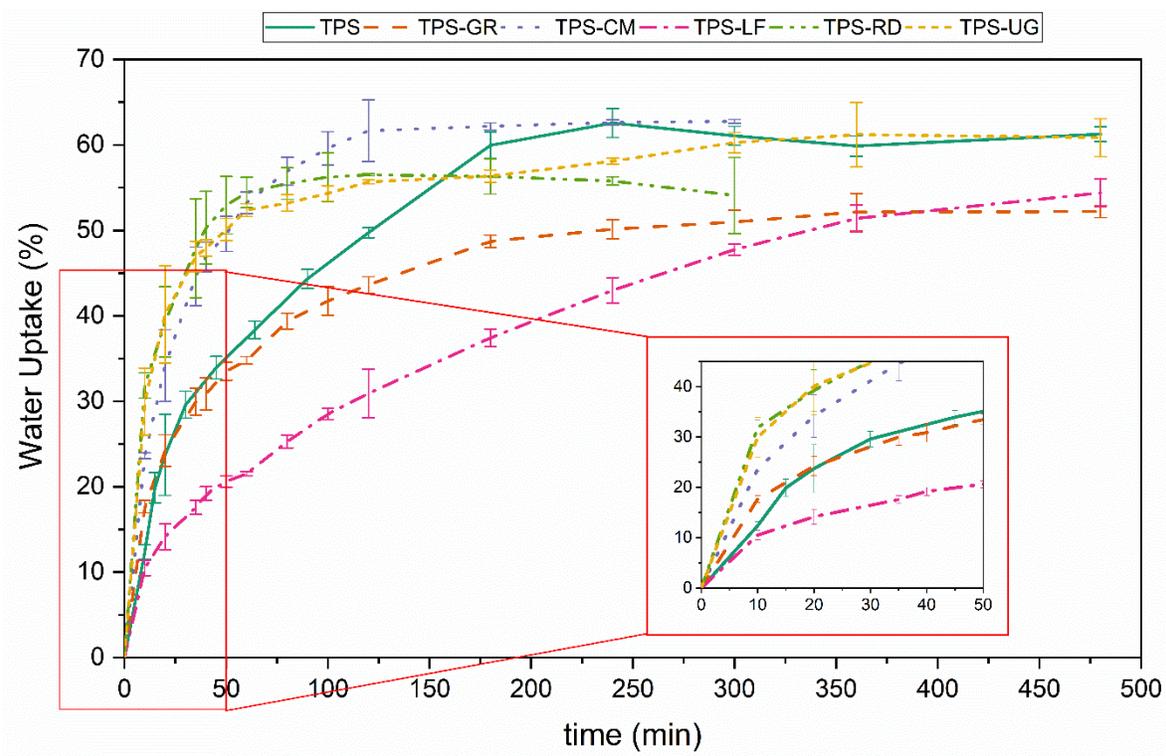


Figura IV-22. Absorción de agua de almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de colofonia (CM, LF, RD, UG) con un área expandida en el rango de 0 a 50 min.

En TPS-GR y TPS-RD hay menos grupos polares disponibles para interactuar con el agua que en las otras formulaciones, mientras que en TPS-LF la accesibilidad a los

grupos es limitada debido a impedimentos estéricos. Por otro lado, se ve que la estructura de TPS-CM y TPS-RD no resistió la expansión y colapsó a los 300 min de absorción de agua, lo que implica que la interacción dentro de su estructura es más débil que las otras formulaciones, que absorción de agua hasta los 480 min.

4.4. Difracción de rayos X

En la Figura IV-23 se presenta una comparación entre los patrones de dispersión de rayos X del almidón nativo de maíz, TPS y TPS-resina, antes y después de ser almacenados durante 24 meses. El almidón nativo (Figura IV-23-a) muestra una cristalinidad tipo A predominante, con picos a 2θ de $15,2^\circ$, $17,2^\circ$, $18,1^\circ$ y 23° , típicos de cereales (Ghanbari et al., 2018). El patrón de dispersión del TPS (Figura 5-b) presenta una amplia línea de base amorfa, típica de los polímeros semicristalinos con un bajo grado de cristalinidad (Angellier et al., 2006; Mendes et al., 2016). Además, se observan nuevos picos a 2θ de 13° , 19° y 22° , lo que es indicativo de cristalinidad de tipo V_H . La amplia joroba centrada en 19° es característica de TPS (Angellier et al., 2006). La cristalinidad de tipo V_H se asigna a la amilosa complejada con glicerol formada durante el procesamiento termomecánico (Ghanbari et al., 2018). En los patrones de dispersión de rayos X de los derivados de resina de pino-TPS antes del almacenamiento (curvas entrecortadas en la Figura IV-23) se observa que los picos correspondientes a la cristalinidad A (2θ de $15,2^\circ$, $17,2^\circ$, $18,1^\circ$ y 23°) desaparecieron completamente en TPS-CM, TPS-LF, TPS-RD y TPS-UG, mientras que la cristalinidad residual del almidón nativo de maíz se ve en TPS y TPS-GR a 2θ de 17° . Esto demuestra que CM, LF, RD y UT favorecieron la ruptura completa de los gránulos de almidón.

Después de 24 meses de almacenamiento (curvas continuas en la Figura IV-23), se observa en todas las formulaciones la formación de cristalinidad tipo B asociada a retrogradación con picos a 17° , 22° y 30° (Huneault & Li, 2012; Mendes et al., 2016). El área de los patrones de dispersión y la intensidad de los picos aumentaron en los materiales, lo que muestra la cristalización de la estructura debido al envejecimiento. LF y UG parecen tener un efecto insignificante sobre el envejecimiento de TPS.

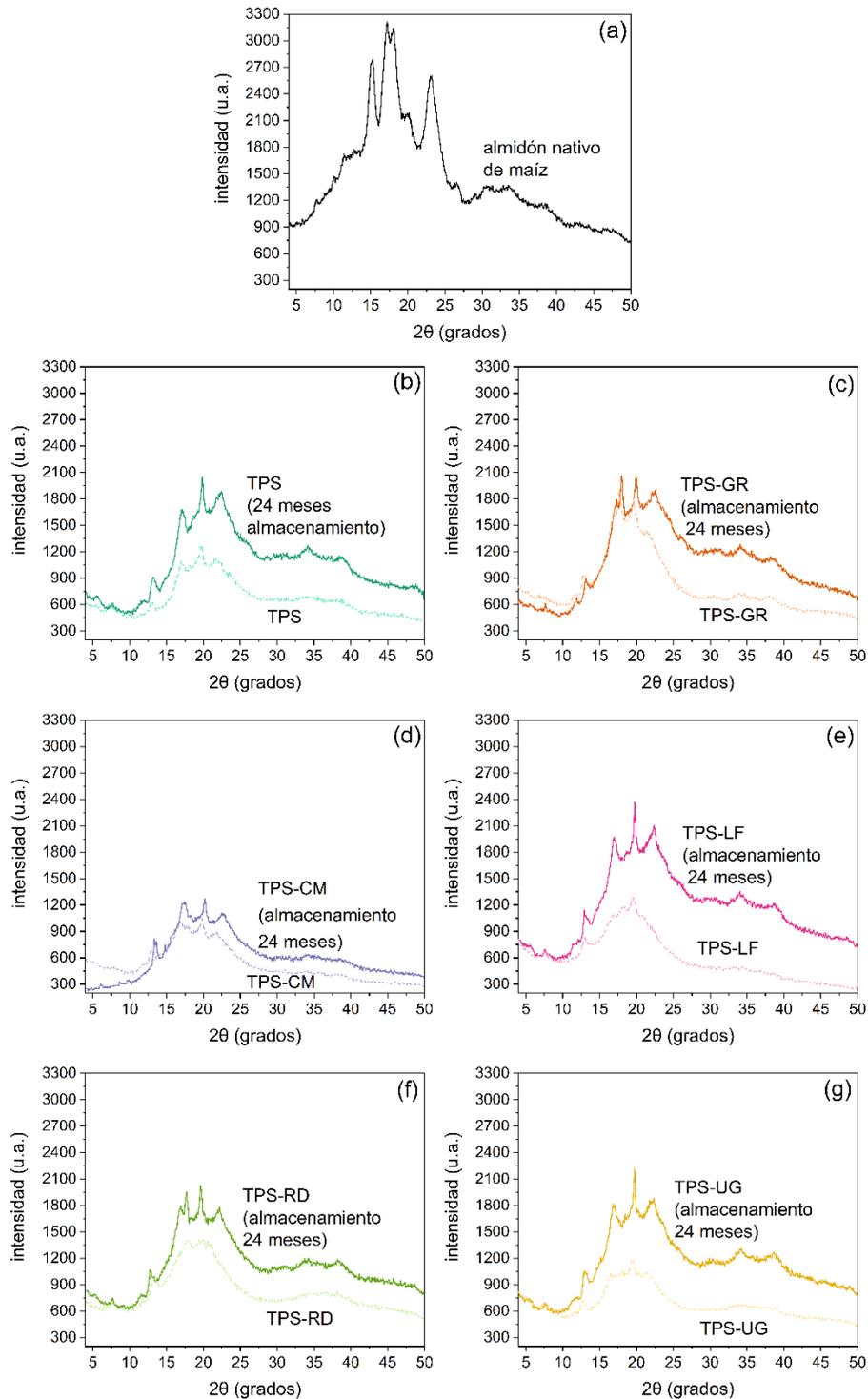


Figura IV-23. Patrones de difracción de rayos X para (a) almidón nativo de maíz, (b) TPS, (c) TPS-GR, (d) TPS-CM, (e) TPS-LF, (f) TPS-RD y (g) TPS-UG, en su estado inicial y después de 24 meses de almacenamiento.

Las formulaciones con GR, CM y RD tienen un cambio mínimo en la intensidad de los patrones de dispersión de rayos X debido al tiempo de almacenamiento. Por tanto, se podría decir que estas resinas frenan el envejecimiento del TPS por retrogradación. Esto podría explicarse porque las estructuras moleculares de GR, CM y RD son más pequeñas que las de LF y UG (como se ve en la Figura IV-24), lo que favorece la retención del plastificante dentro del TPS. De hecho, se ha reportado que algunos aditivos como gomas retienen el agua y cambian la distribución del agua de los sistemas basados en almidón, debilitando así la recrystalización de las cadenas moleculares del almidón (Zhao et al., 2021).

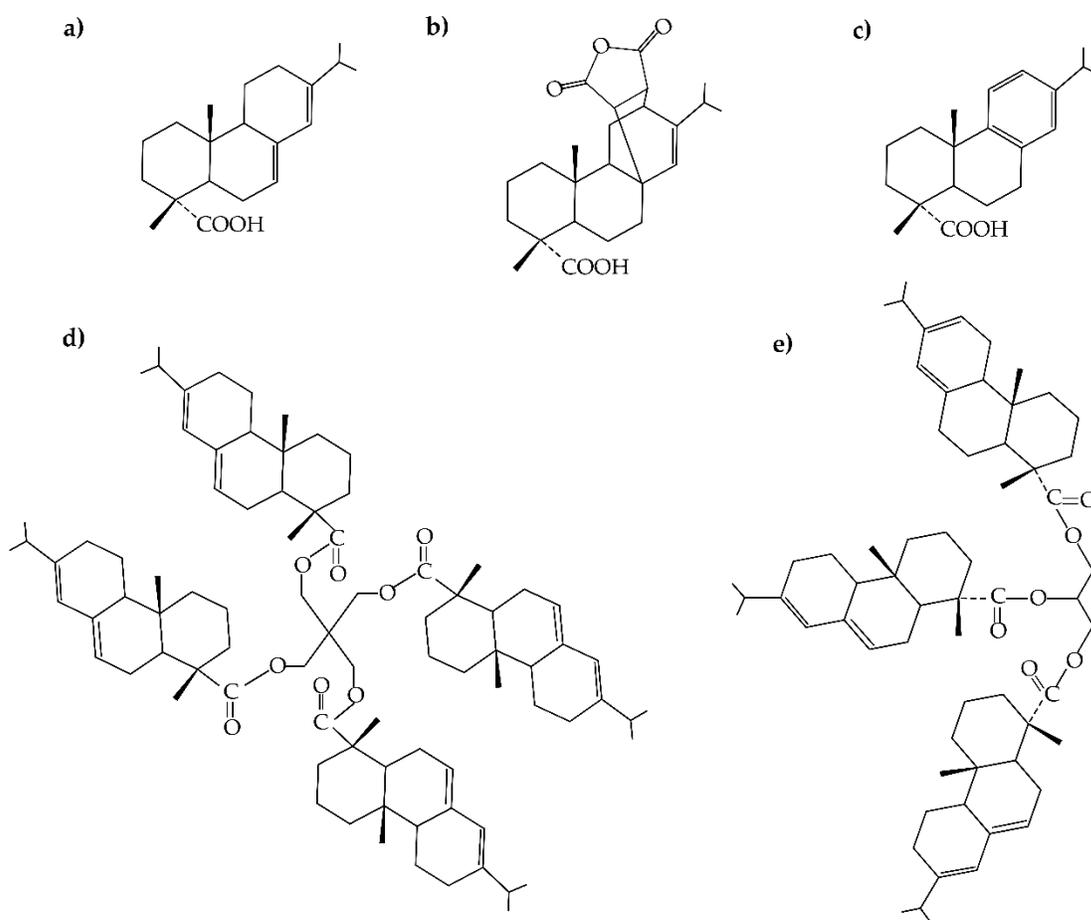


Figura IV-24. Estructura química de (a) GR, (b) CM, (c) RD, (d) LF, (e) UG.

4.5. Desintegración bajo condiciones de compostaje

Se estudió la desintegración en condiciones de compostaje por bacterias termófilas para obtener información sobre la posibilidad de eliminar estos materiales con los desechos orgánicos en compost.

La Figura IV-25 muestra el aspecto visual de todas las formulaciones durante la prueba de desintegración, mientras que la Figura IV-26 muestra el grado de desintegración evaluado en términos de pérdida de masa en función del tiempo de incubación. La pérdida de transparencia se puede observar justo después del primer día de compostaje para todas las formulaciones a base de TPS y estos efectos fueron mayores después de 4 días en condiciones de compostaje. Después de un día de compostaje, el TPS se volvió frágil y perdió alrededor del 12 % de la masa inicial. Asimismo, todas las formulaciones de TPS - resina se hicieron más pequeñas y quebradizas, perdiendo entre un 14 % y un 19 % de la masa inicial.

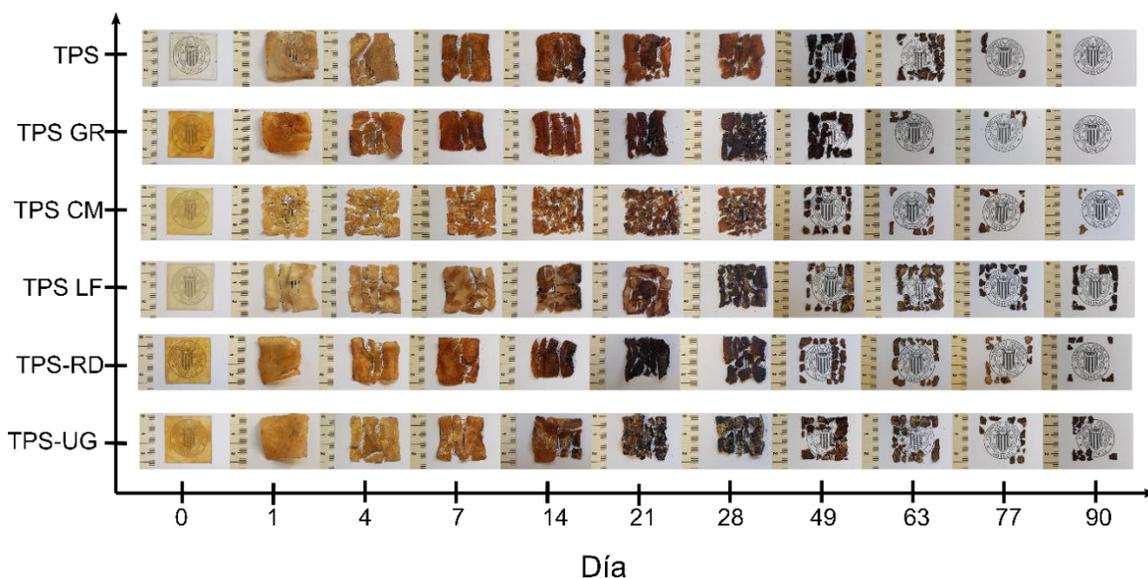


Figura IV-25. Aspecto visual del almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de colofonia (CM, LF, RD, UG) durante el ensayo de desintegración en condiciones controladas de compost en términos de derivados de colofonia y tiempo transcurrido.

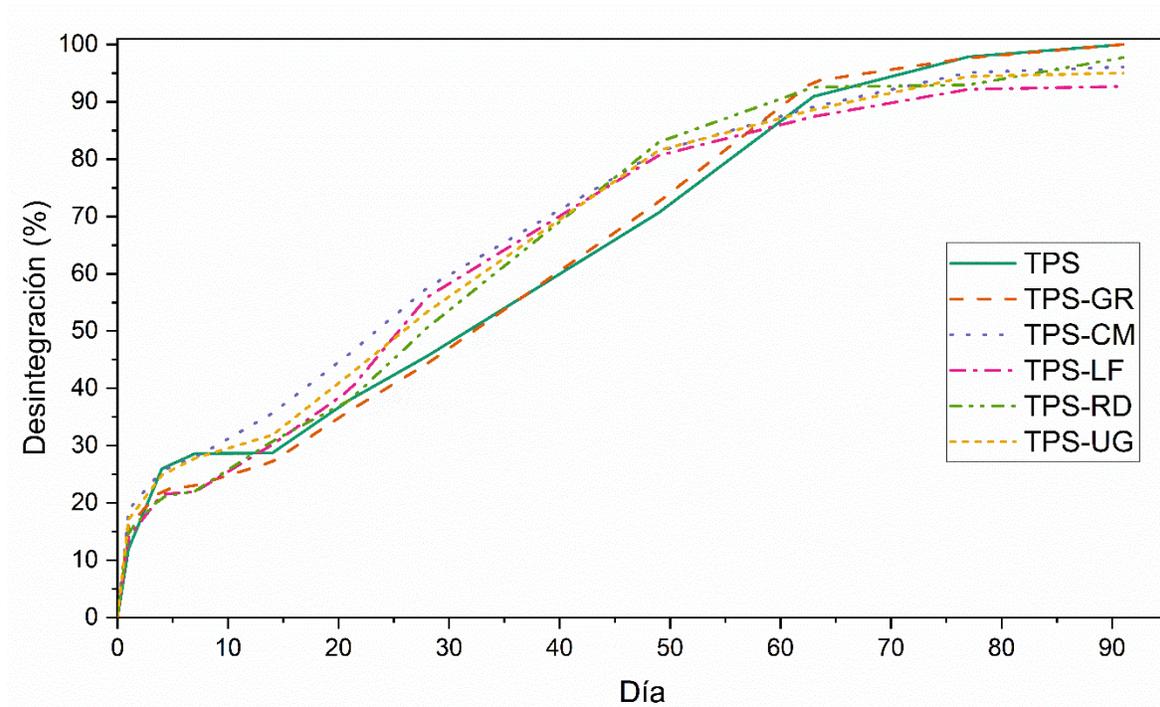


Figura IV-26. Grado de desintegración de almidón termoplástico (TPS) y formulaciones con 10 % p/p de colofonia (GR) y derivados de la colofonia (CM, LF, RD, UG) en condiciones controladas de compost en función del tiempo.

El aumento de masa observado después de un día para TPS puro puede estar relacionado con el hecho de que el almidón absorbió agua y se hinchó (Chen et al., 2020). La pérdida de transparencia está ligada a los cambios en el índice de refracción por absorción de agua y al inicio de la formación de compuestos de bajo peso molecular como consecuencia de la degradación hidrolítica. (Fortunati et al., 2012; Sessini et al., 2019). Por lo tanto, las moléculas más pequeñas se vuelven susceptibles a la degradación enzimática mediada por microorganismos.

El TPS cambió su color tornándose amarillento en 1 día y casi negro después de 21 días, en concordancia con la literatura (Ochoa-Yepes et al., 2018; Sessini et al., 2019). La presencia de derivados de resina de pino aceleró los cambios de color mostrando un color amarillo más marcado y alcanzando el color negro entre los 21 y 49 días dependiendo de la formulación.

Todas las formulaciones mostraron un patrón cinético de desintegración similar (Figura IV-25). Las formulaciones de TPS-LF y TPS-UG todavía mostraron algunas piezas

pequeñas de material después de 90 días, mientras que las muestras del resto de formulaciones prácticamente desaparecieron en 77 días. Estos resultados concuerdan con la mayor hidrofobicidad mostrada por estas formulaciones, ya que tuvieron un mayor WCA. TPS-LF fue la última formulación en desintegrarse por completo.

La buena interacción química de esta formulación, a través del enlace puente de hidrógeno establecida en esta formulación, también dificulta la difusión del agua a través de la muestra, como se observó en los resultados de la absorción de agua (Figura IV-22), lo que retrasa el proceso general de hidrólisis. Sin embargo, debe subrayarse que todas las formulaciones de TPS- resina se desintegraron en menos de 90 días en condiciones de compostaje, lo que sugiere una ventaja potencial para aplicaciones de envasado biodegradables de alimentos.

5. Evaluación del uso de procesos electrohidrodinámicos para la aditivación de microesferas de colofonia en matrices poliméricas

5.1. Caracterización de superficie

Las micrografías de microfibras GR-AgNPs y microesferas GR-HNTs se presentan en la Figura IV-27. Se observa que una variación en la concentración de solución polimérica de colofonia produce una variación en la forma de las microestructuras obtenidas, microfibras y microesferas, como se indica en la literatura (Bhardwaj & Kundu, 2010; Jaworek et al., 2009).

En las microfibras GR-AgNPs (Figura IV-27-a), se puede observar que la distribución del ancho de la fibra es estrecha, con un tamaño medio de $3,1 \pm 1,0 \mu\text{m}$. Además, se puede ver que las AgNP no están dentro de la fibra, sino que están adheridas a la superficie de la colofonia. Para las microesferas GR-HNT (Figura IV-27-c), la distribución del tamaño del diámetro es amplia con un diámetro medio de $2,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$. Se observa que los HNT están encapsulados dentro de las microesferas de colofonia. Los resultados obtenidos sugieren que las micropartículas de colofonia se pueden actuar como portadores de partículas.

En las micrografías se pudo ver que los procesos tanto de electrohilado como de electropulverización produjeron estructuras perladas, de manera que, para optimizar la forma de las microestructuras, se considera importante realizar más experimentos modificando la concentración de la solución polimérica, el voltaje de trabajo y el caudal de trabajo.

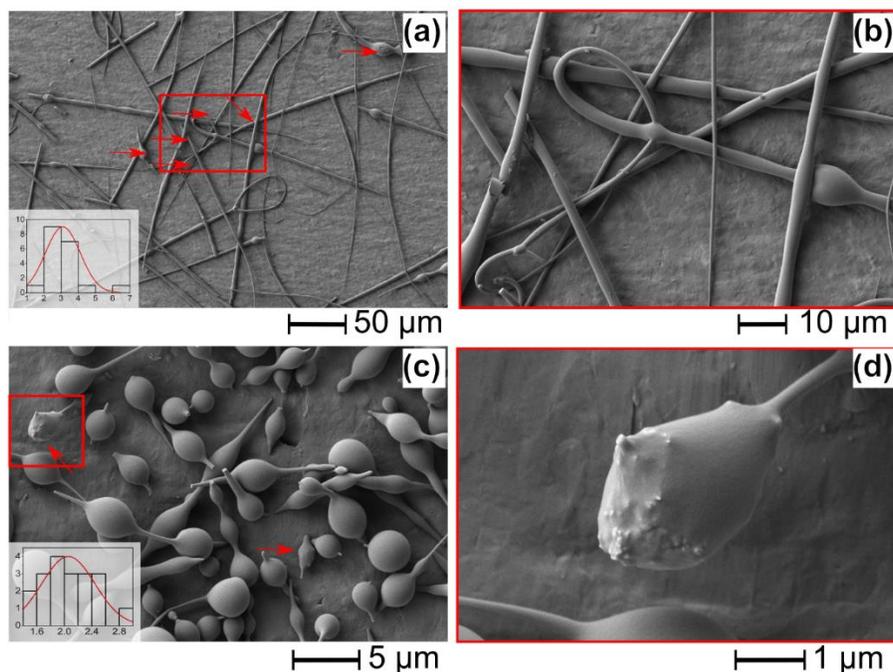


Figura IV-27. Micrografías de microscopía electrónica de barrido de (a) electrohilado de nanopartículas de GR-AgNPs, (b) superficie expandida del electrohilado, (c) electropulverización de GR-HNTs y (d) superficie expandida de la electropulverización junto, con su distribución de tamaño.

El ángulo de contacto con el agua de la colofonia, las microfibras de colofonia (GR-AgNP) y las microesferas de colofonia (GR-HNT) se muestra en la Tabla IV-13. El valor del ángulo de contacto muestra el carácter hidrófobo de la colofonia, ya sea como microfibras o como microesferas, además, se observa que las microestructuras presentaron valores de ángulo de contacto con el agua más altos que la colofonia en su estado puro (Ba et al., 2013; Pavon, Aldas, López-Martínez, et al., 2020). Según la literatura, el ángulo de contacto con el agua depende de las propiedades topográficas y químicas de la superficie (Munshi et al., 2008). Los resultados sugieren que el ángulo de contacto de la colofonia con el agua está influenciado por la morfología y el tamaño de partícula, lo que influye en la heterogeneidad y la rugosidad de la superficie sólida aumentando el ángulo de contacto. En el caso de las microesferas GR-HNTs, la superficie se vuelve ultrahidrofóbica ($WCA > 120^\circ$) (de Francisco et al., 2014). Cabe mencionar que, el tamaño de partícula de las microfibras y microesferas podría favorecer la interacción de los grupos hidroxilo de la colofonia mediante interacciones secundarias.

Tabla IV-13. Ángulo de contacto con el agua de la colofonia pura, microfibras de colofonia y microsferas de colofonia

Muestra	Ángulo de contacto con el agua(°)
GR	90 ± 3
GR-AgNPs	110 ± 2
GR-HNTs	140 ± 4

6. Optimización del proceso de electropulverización para obtener microsferas de colofonia

6.1. Optimización del proceso de electropulverización

Las soluciones de GR se procesaron por electropulverización variando las condiciones de procesamiento como se muestra en los experimentos de la Tabla IV-14. Las imágenes FESEM de cada experimento se presentan en la Figura IV-28 para la solución de diclorometano (DCM) y en la Figura IV-29 para la solución de cloroformo (CF). Las micrografías FESEM de las dos soluciones muestran que las variaciones en el caudal de la solución y el voltaje aplicado producen diferencias en la morfología de las micropartículas de colofonia, como se observó en el experimento previo, apartado 5.

Tabla IV-14 Caudal y condiciones potenciales utilizadas para los experimentos, densidad y tamaño medio de las microsferas obtenidas con diferentes disolventes.

Experimento	Caudal ($\mu\text{L}/\text{min}$)	Voltaje (kV)	DCM		CF	
			Densidad de microsferas (μm^2) X 1000	Diámetros de microsferas (μm)	Densidad de microsferas (μm^2) X 100	Diámetros de microsferas (μm)
a	0,5	10	$8,73 \pm 0,37^a$	6 ± 2^a	$2,52 \pm 0,14^a$	4 ± 1^a
b	0,5	15	$4,31 \pm 0,44^b$	8 ± 2^b	*	*
c	0,5	20	$4,95 \pm 0,38^b$	4 ± 2^c	*	*
d	1	10	$7,42 \pm 0,36^{a,b}$	5 ± 2^c	$40,41 \pm 0,34^b$	3 ± 1^a
e	1	15	$34,8 \pm 2,91^c$	4 ± 1^c	*	*
f	1	20	*	*	*	*
g	5	10	$9,17 \pm 0,14^a$	7 ± 2^b	$1,01 \pm 0,20^c$	5 ± 1^b
h	5	15	$7,28 \pm 0,25^{a,b}$	7 ± 1^b	$1,07 \pm 0,20^c$	5 ± 1^b
i	5	20	*	*		
j	10	10	*	*	$0,15 \pm 0,06^d$	6 ± 1^b
k	10	15	*	*	*	*
l	10	20	*	*	*	*

^{a-c} Letras diferentes dentro de una misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre experimentos ($p < 0.05$)

*experimentos en los que no se produjeron microsferas

En la Figura IV-28 se observa que, cuando se utilizó DCM como disolvente, un caudal de 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ produjo microsferas en todos los voltajes analizados. Caudales de 1

y 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ produjeron microesferas a voltajes de 10 y 15 kV, mientras que un caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, produjo estructuras perladas para cualquier voltaje, lo que sugiere que no es factible llevar a cabo un proceso de electropulverización efectivo con colofonia en DCM operando con un caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$.

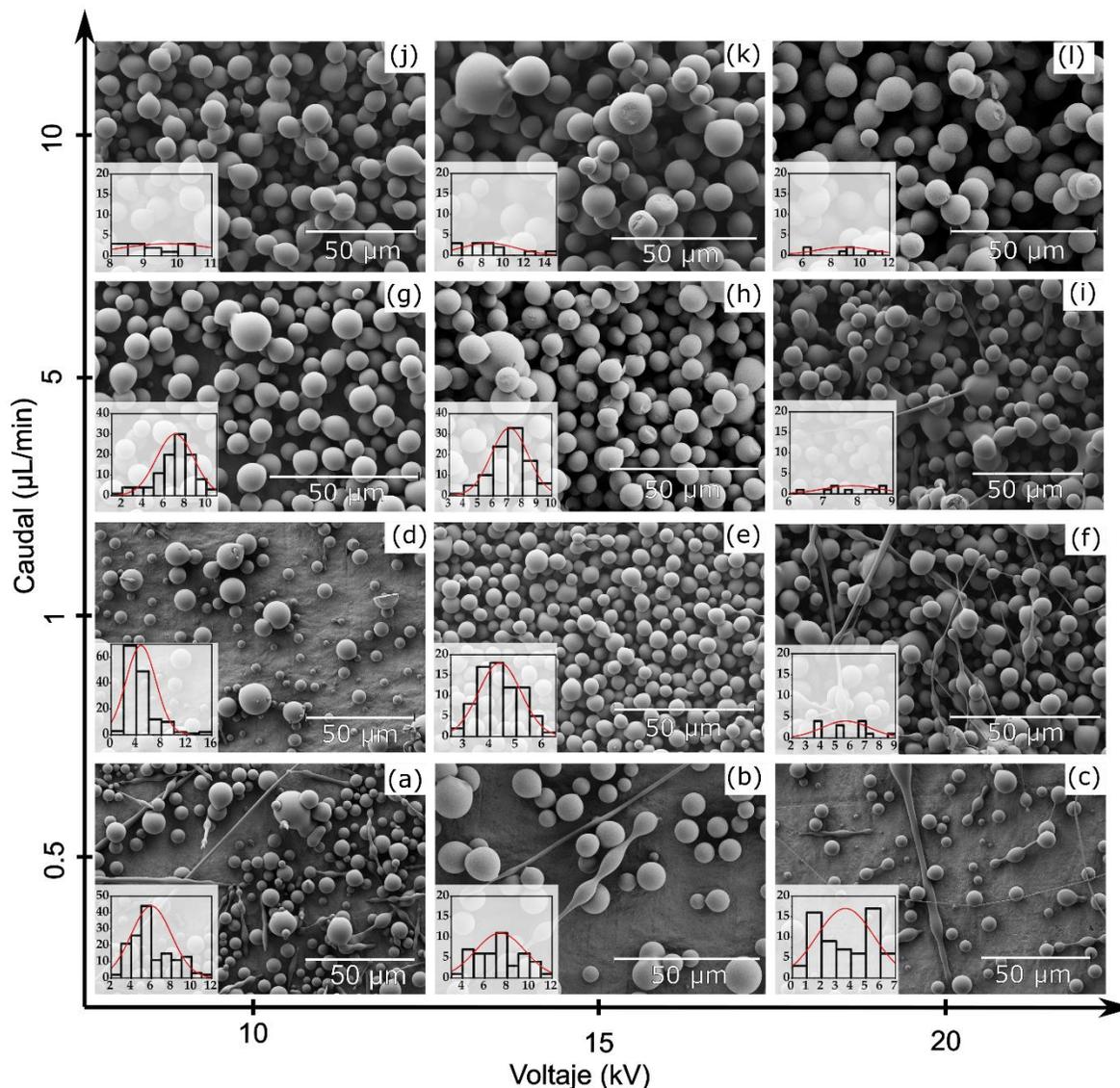


Figura IV-28. Micrografías de microesferas de colofonia producidas por electropulverización utilizando DCM como disolvente. Caudal en función del voltaje. Caudal de 0,45 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un potencial de (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (d) 10 kV, (e) 15 kV y (f) 20 kV. Caudal de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (g) 10 kV, (h) 15 kV e (i) 20 kV, y caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (j) 10 kV, (k) 15 kV y (l) 20 kV. La distribución de tamaños se muestra como un histograma.

En la Figura IV-28 se observa que, para caudales de 1, 5 y 10 $\mu\text{L}/\text{min}$, un aumento en el voltaje produce un aumento en la producción de estructuras perladas (Figura IV-28-d a Figura IV-28-l). Esto se explica porque el incremento de las fuerzas eléctricas genera una desestabilización en el chorro (Arrieta, Gil, et al., 2020; Bhardwaj & Kundu, 2010; G. Liu et al., 2017). En resumen, los experimentos que permiten la producción de microesferas de colofonia usando DCM como disolvente son a, b, c, d, e, g y h.

Los histogramas presentados en la Figura IV-28, muestran que la distribución de tamaño en los experimentos a, b, c y e es amplia y en los experimentos d, g y h es estrecha. Por lo tanto, de los resultados obtenidos se puede concluir que las mejores condiciones de procesamiento para obtener microesferas de GR_{DCM} con tamaño uniforme son 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 10 kV correspondientes al experimento d, que tiene la distribución de microesferas más estrecha. En las condiciones seleccionadas se obtuvieron microesferas con un diámetro medio de 5 μm . En la Tabla IV-14 se observa que el diámetro medio de la microesfera más pequeña fue de 4 μm , obtenido con un caudal de 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un potencial de 20 kV. Para un caudal de 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ (experimentos b y c) se tuvo una disminución estadísticamente significativa ($p < 0.05$) del diámetro de las microesferas con el incremento de voltaje, lo cual coincide con lo reportado en la literatura (Khan et al., 2017). Para caudales de 1 y 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ (experimentos d, e, y g, h respectivamente) el tamaño del diámetro no presenta diferencias estadísticamente significativas ($p > 0,05$) para el mismo caudal. La densidad y el diámetro medio de las microesferas se muestran en la Tabla IV-14.

En la Figura IV-29 se presentan las imágenes FESEM de microesferas de colofonia obtenidas por electropulverización usando CF como solvente. Para todos los caudales ensayados se obtuvo una mezcla entre microfibras y microesferas a tensiones de 15 y 20 kV, excepto en el experimento h. Un efecto similar se ha observado en el trabajo de Bock et al. (2011), quienes trabajaron con PCL disuelto en cloroformo en concentraciones de 5, 7,5, 9 y 10 % p/v y obtuvieron microesferas mezcladas con nanofibras del mismo material al utilizar altas concentraciones de polímero y bajos caudales de solución (Bock et al., 2011). Esto podría indicar que la concentración de 45 p/v de colofonia en cloroformo es demasiado alta para un proceso de electropulverización con voltajes de 15 y 20 kV para los caudales de 0,5, 1, y 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. Por lo tanto, al usar CF como solvente, los experimentos que permitieron obtener microesferas son a, d, g, h y j.

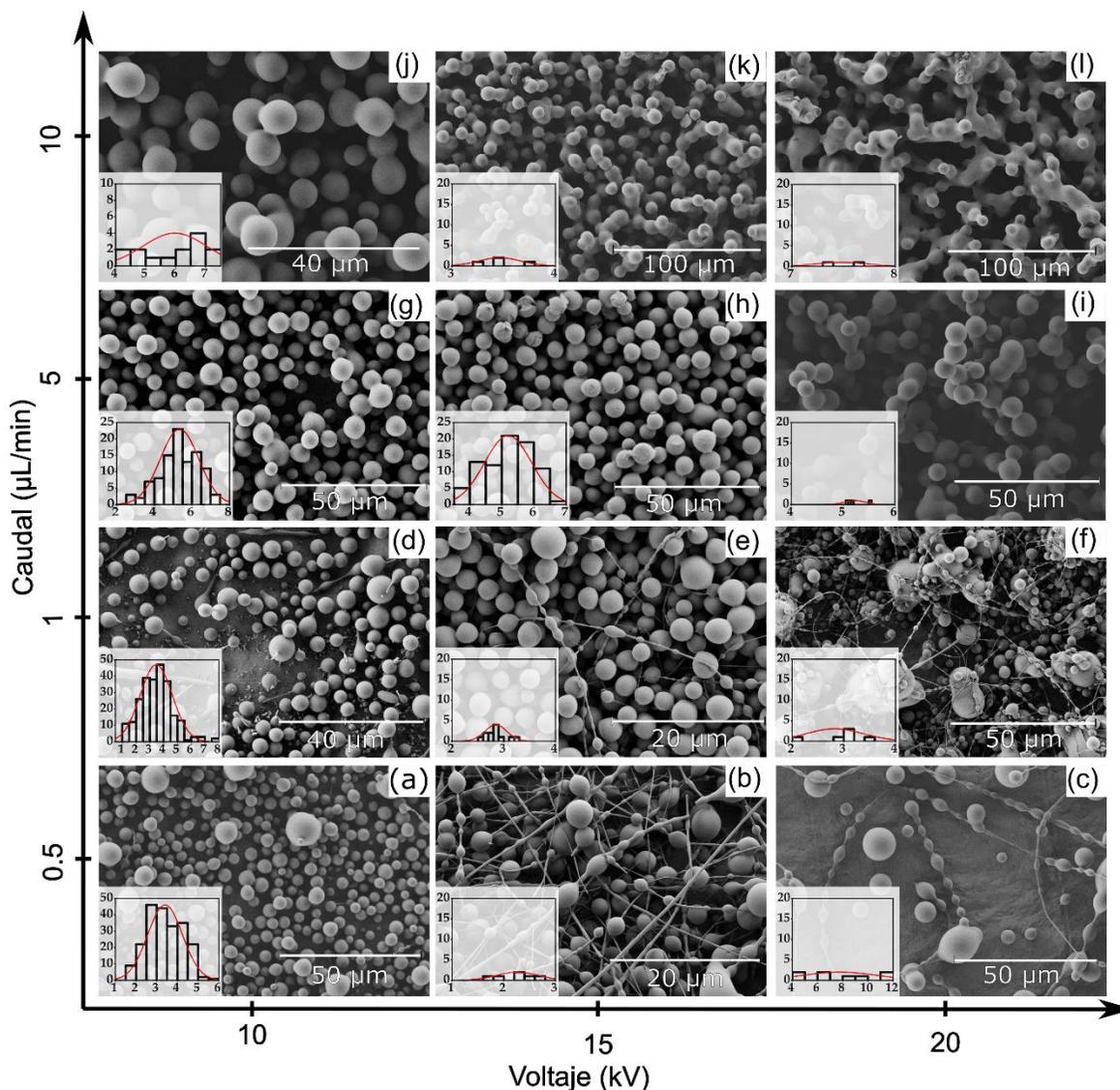


Figura IV-29. Micrografías de microesferas de colofonia producidas por electropulverización utilizando CF como disolvente. Caudal en función del voltaje. Caudales de 0,5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial de (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 20 kV. Caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (d) 10 kV, (e) 15 kV y (f) 20 kV. Caudal de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (g) 10 kV, (h) 15 kV e (i) 20 kV, y caudal de 10 $\mu\text{L}/\text{min}$ y potencial (j) 10 kV, (k) 15 kV y (l) 20 kV. La distribución de tamaño se muestra como un histograma.

En cuanto a la distribución de tamaños, se observa que en los experimentos a, d y g tienen una distribución estrecha y en los experimentos h y j existe una distribución de tamaños más amplia. Por lo tanto, las mejores condiciones para obtener microesferas de GR_{CF} con tamaño uniforme fueron 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ y 10 kV, correspondientes al experimento g, que mostró la distribución de tamaño de partícula más estrecha. En la condición

seleccionada se obtuvieron microesferas con un diámetro medio de 5 μm . La Tabla IV-14 muestra la densidad y el diámetro medio de las microesferas de colofonia obtenidas por electropulverización de soluciones de colofonia en cloroformo. Se ve que, a una tensión de 10 kV, un aumento del caudal (experimentos d y g) produjo un aumento significativo del diámetro de las microesferas. Estos resultados están en concordancia con los obtenidos por Khan (2017), quien concluye que el tiempo de contacto de la solución en la aguja es inversamente proporcional al tamaño de la esfera obtenida (Khan et al., 2017). Para un caudal de 5 $\mu\text{L}/\text{min}$, un aumento del voltaje (experimentos g y h) no produce cambios significativos en el tamaño del diámetro de la microesfera ($p > 0,05$). Con cloroformo, el diámetro medio más pequeño fue de 3 μm , y se obtuvo con un caudal de 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ y un potencial de 10 kV.

Los resultados obtenidos permiten inferir que se pueden producir microesferas de colofonia de tamaño uniforme usando diclorometano o cloroformo como solvente y que la distribución de tamaño se puede ajustar cambiando el caudal de la solución o el voltaje aplicado. En ambos sistemas, los parámetros de electropulverización seleccionados produjeron microesferas con un tamaño medio estadísticamente igual a 5 μm .

7. Incorporación de microesferas de colofonia en láminas de poli (ϵ -caprolactona) mediante la técnica de electropulverización para preparar láminas bicapa

7.1. Caracterización química y apariencia visual

La apariencia visual de las películas bicapa de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) y PCL con microesferas de colofonia (PCL-eGR) se muestran en la Figura IV-30 junto con su índice de amarillamiento y el valor del ángulo de contacto. En cuanto a la apariencia visual se observa que mientras la película PCL es transparente y se puede ver a través de ella (Figura IV-30-a), la presencia de GR redujo la transparencia en las películas PCL-eGR bicapa. En cuanto al color las películas bicapa PCL-eGR (PCL-eGR_{DCM} en la Figura IV-30-b y PCL-eGR_{CF} en la Figura IV-30-c) mostraron una tonalidad algo amarillenta, lo que confirma la deposición de GR en la película PCL ya que la GR tiene una coloración amarilla (Figura IV-30-d). Estos hallazgos fueron corroborados por mediciones colorimétricas y análisis UV-vis.

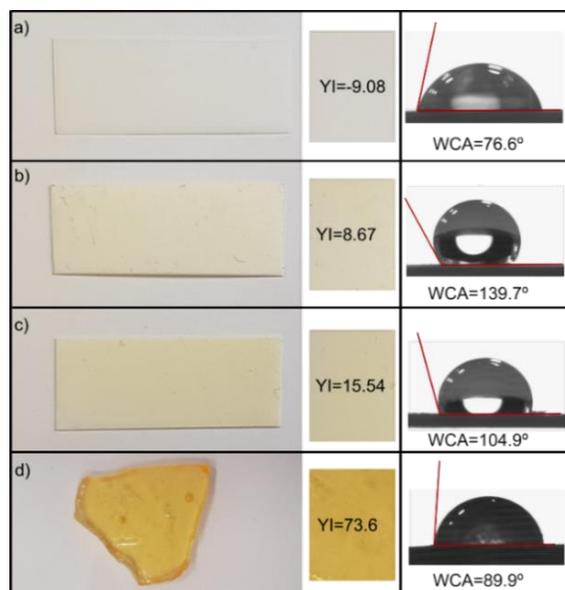


Figura IV-30. Aspecto visual, índice de amarillamiento y ángulo de contacto con el agua de a) PCL, b) PCL-eGR_{DCM}, c) películas de PCL-eGR_{CF} y d) GR puro.

En cuanto a los parámetros de color (Tabla IV-15) se observa que la película PCL y las dos películas bicapa presentan un valor alto de luminosidad L^* (> 79), que es una característica de los objetos de color blanquecino brillante, mientras que la GR pura tiene un valor menor de L^* (52), debido a que el material en su estado macroscópico es más oscuro, por lo tanto, tiene mayor absorbancia y menor reflectancia total por lo que tiene menor luminosidad (Hernández et al., 2016). El valor de la coordenada a^* está cerca de cero en todos los materiales, lo que sugiere que ni las coloraciones rojas ni las verdes fueron dominantes en los materiales (Luo, 2015). La coordenada b^* es negativa en la película de PCL, lo que revela un tono azul tenue en el material. Por otro lado, PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF}, tienen valores positivos de b^* mostrando coloración amarilla en las muestras (Luo, 2015). La coloración amarilla de la GR pura es evidente y, en consecuencia, presenta el valor b^* más alto, lo que sugiere que el color natural de GR influye en la coloración de la capa como se observó en los resultados de los apartados 2, 3 y 4 de la sección resultados.

Tabla IV-15. Parámetros de color para el espacio CIEL*a*b* de película PCL pura, GR y las bicapas PCL-eGRDCM y PCL-eGRCF.

Material	L^*	a^*	b^*	YI	ΔE
PCL	$79,66 \pm 0,90^a$	$-0,89 \pm 0,06^a$	$-3,39 \pm 0,10^a$	$-9,08 \pm 0,24^a$	$0,77 \pm 0,40$
PCL-eGR _{DCM}	$89,09 \pm 0,67^b$	$-1,92 \pm 0,15^b$	$4,87 \pm 0,50^b$	$8,67 \pm 0,94^b$	$12,58 \pm 0,58$
PCL-eGR _{CF}	$83,94 \pm 1,51^c$	$-2,86 \pm 0,36^c$	$7,01 \pm 1,93^c$	$15,54 \pm 1,50^c$	$11,44 \pm 2,32$
GR	$52,8 \pm 0,9^d$	$-0,3 \pm 0,1^d$	$26,6 \pm 0,8^d$	$73,6 \pm 2,0^d$	$49,22 \pm 18,8$

^{a-d} Letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre películas ($p < 0,05$)

En cuanto al índice amarillento (YI) (Figura IV-30), sus valores están de acuerdo con la coordenada b^* , siendo GR la muestra con mayor YI como se esperaba, seguido de PCL-eGR_{CF}, luego de PCL-eGR_{DCM}, ambos con valores YI positivos, y finalmente PCL con el valor YI más bajo y negativo. Se ve que el índice YI de las bicapas PCL-GR está entre los valores de sus componentes, GR y PCL puras. Sin embargo, cabe destacar que el color de las bicapas difiere drásticamente del color de la GR pura, que se atribuye a la morfología de las microesferas de GR. La GR pura se presenta en forma de masas angulares translúcidas de varios tamaños (Yadav et al., 2016), mientras que las microesferas son más pequeñas y tienen una forma geométrica diferente a la del GR. Debido a que el color depende de las propiedades de reflexión óptica del objeto, los reflejos, las sombras y los sombreados influyen en la percepción del color del material (Klinker et al., 1988).

Adicionalmente, como se observa en la Tabla IV-15, los parámetros de color son estadísticamente diferentes en ambas bicapas, lo que se debe a la mayor cantidad de GR

depositada sobre la película de PCL durante el proceso de electropulverización de 4h en el caso de PCL-eGR_{CF}, ya que el caudal de electropulverización es mayor (5 $\mu\text{L}/\text{min}$) que la de GR_{DCM} (1 $\mu\text{L}/\text{min}$). Además, estas diferencias también podrían atribuirse a la diferente forma de las partículas obtenidas en el proceso de electropulverización (Klinker et al., 1988).

Los espectros UV-Vis de PCL, PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF} se presentan en la Figura IV-31. El espectro de la película de PCL presenta un incremento de la intensidad de absorción en el rango de 240-340 nm, en relación con los grupos carbonilo (C=O) (de Campos & Martins Franchetti, 2005). Además, se observa la presencia de la banda de absorción característica de PCL a 280 nm (Abdelrazek et al., 2016). No se observan picos de absorción a longitudes de onda más largas >280 nm como se informa en la literatura (Abdelrazek et al., 2016).

Los espectros UV-Vis de las películas bicapa presentan un aumento significativo de la intensidad de absorbancia en la región de los grupos carbonilo y la presencia de dos bandas marcadas, asociadas a la absorción de diferentes tipos de grupos carbonilo (de Campos & Martins Franchetti, 2005). Los cambios con respecto al espectro de la película de PCL pura se atribuyen a la presencia de colofonia. Según la literatura, la colofonia muestra una absorción significativa en la espectroscopia UV debido al grupo conjugado (Y. Li et al., 2018). Además, en los espectros PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF} se observan dos bandas situadas a 205 y 258 nm que son típicas de la colofonia (J. L. Liu et al., 2014).

En la Figura IV-31-b es posible observar que mientras la PCL mostró alta transmisión en la región visible de los espectros, la capa de microesferas redujo la transmisión en sistemas bicapa. El espectro UV de ambos sistemas bicapa presentan un bloqueo total de la radiación en la región UVB (280-320 nm) y en la región UVA hasta 345 nm, donde la transmitancia comienza a aumentar. El efecto de bloqueo en lo que queda de la zona UVA es alto, con una transmitancia del 15% a 400 nm. Por lo tanto, las microesferas GR proporcionaron un efecto protector en la región UV del espectro. Este efecto protector se en que la GR actúa como un agente absorbente de luz y evita la transmisión de luz a través se ha reportado para películas basadas en PLA-GR (Narayanan et al., 2017). La formulación bicapa de PCL-eGR_{DCM} tiene una transmitancia más baja que PCL-eGR_{CF} en la región visible de los espectros, lo que podría atribuirse a la morfología de las microesferas con presencia de estructuras perladas (Figura IV-32).

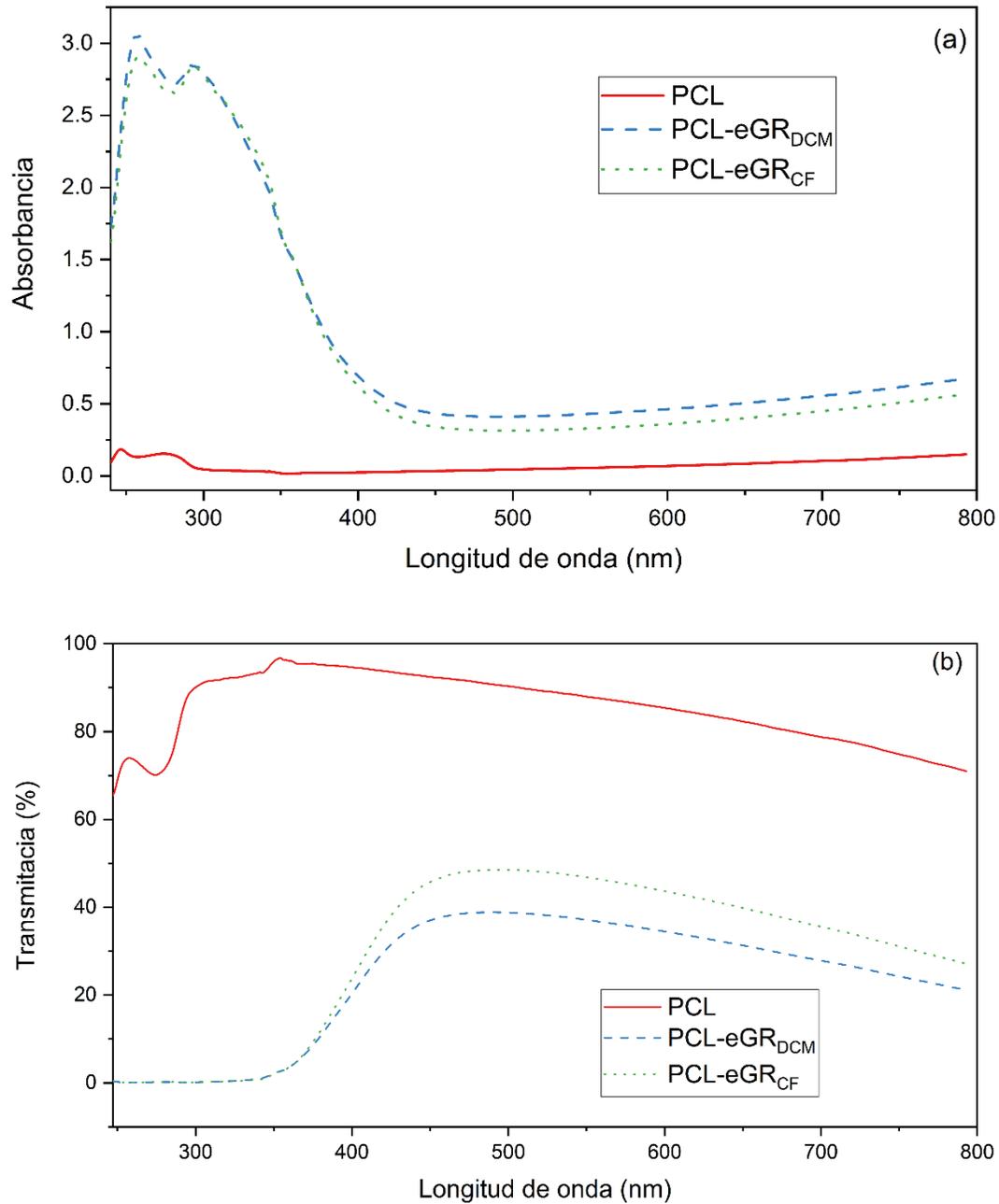


Figura IV-31. Espectro UV de las láminas de PCL, PCL-eGR_{DCM} y ePCL_{CF} (a) absorbancia y (b) transmitancia.

7.2. Caracterización de superficie

El valor del ángulo de contacto de los sistemas bicapa se presenta en la Figura IV-30. Se observa que PCL y GR presentaron un carácter hidrofóbico como se indica en la literatura (Yadav et al., 2016). No obstante, la incorporación de la capa de microesferas de GR sobre la película de PCL aumentó significativamente el WCA en las formulaciones bicapa, en valores superiores a la GR en su forma pura. El aumento del WCA se debe a que la humectabilidad de la superficie depende en gran medida de las propiedades topográficas y químicas de la superficie. Por un lado, la forma de las microesferas pudo haber aumentado la superficie de contacto cambiando la topografía. Por otro lado, los grupos hidroxilo de la PCL pudieron haber interactuado con la GR a través de interacciones puente de hidrógeno, favoreciendo la interacción entre ambas capas. Por lo tanto, la hidrofobicidad inherente de la colofonia aumentó cuando se depositó como microesferas en la bicapa. Además, el WCA en PCL-eGR_{DCM} es más alto que en PCL-eGR_{CF}, alcanzando valores a menudo definidos como ultrahidrofobos (WCA > 120°), incluso teniendo una menor cantidad de GR (de Francisco et al., 2014). Este comportamiento se debe a que los grupos hidroxilo de GR no estaban disponibles para interactuar con el agua y la forma de las partículas depositadas varió en un amplio rango cuando se usó DCM como solvente como se ve en las micrografías SEM (Figura IV-32) y, por lo tanto, la topografía de la superficie fue diferente en las dos bicapas. En consecuencia, la superficie de contacto en PCL-eGR_{DCM} fue mayor que PCL-eGR_{CF}.

La Figura IV-32 muestra la superficie y la sección transversal de los sistemas de bicapas PCL y PCL-eGR. La PCL pura muestra una superficie microestructural lisa y no porosa típica de las formulaciones basadas en PCL. En las películas bicapa se observa que cuando se usa diclorometano como disolvente las partículas obtenidas no formaron solo microesferas, sino una mezcla de microesferas y perlas, incluso con los parámetros optimizados del proceso de electropulverización. Esto podría explicarse porque el uso de materiales naturales es difícil en los procesos electrohidrodinámicos ya que las propiedades de las materias primas son muy variables (G. Liu et al., 2017). Además, según Bhardwaj (2010), los materiales naturales son en su mayoría polielectrolíticos, por lo que los iones en su estructura podrían aportar mayor carga a la solución (Bhardwaj & Kundu, 2010). Por lo tanto, la capacidad de formar microestructuras también dependerá de la composición o

contenido de ácido de la colofonia utilizada, que le da el carácter electrolítico al material (Karlberg, 2000).

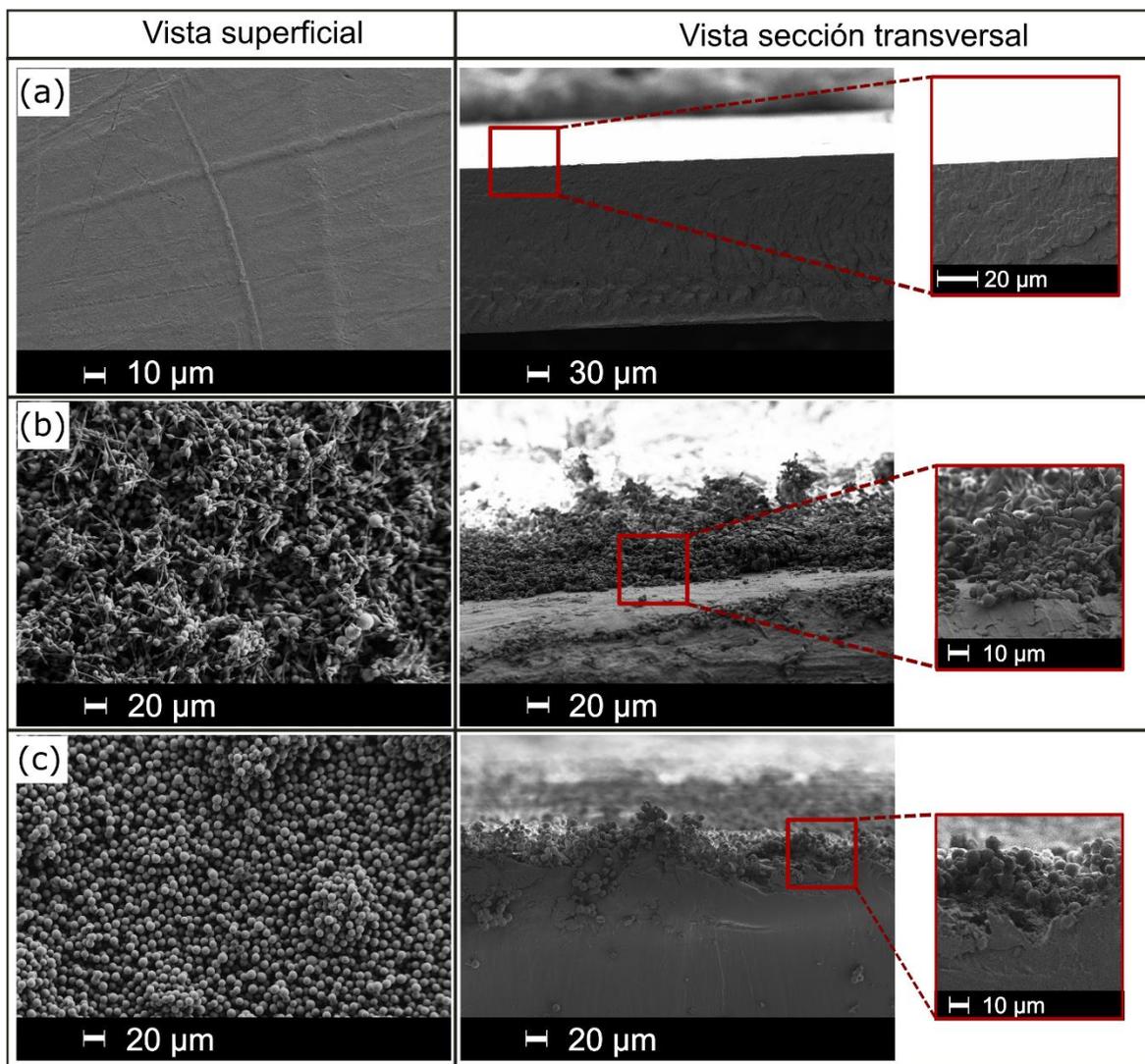


Figura IV-32. Observaciones con microscopio electrónico de barrido (SEM) de (a) PCL y las películas bicapa (b) PCL-eGR_{DCM} y (c) PCL-eGR_{CF} de superficie y sección transversal con el área expandida.

La formación de perlas durante los procesos electrohidrodinámicos también se ha relacionado con la baja similitud entre los componentes de la disolución polimérica (Arrieta, López de Dicastillo, et al., 2018). Por lo tanto, la producción de una mayor cantidad de microesferas con menos estructuras perladas cuando se empleó CF como diolvente, también se le puede atribuir al parámetro de solubilidad, el cual es más cercano entre GR

y CF que entre GR y DCM. GR tiene una solubilidad de $16 \text{ MPa}^{1/2}$, CF $19 \text{ MPa}^{1/2}$ y DCM $20,2 \text{ MPa}^{1/2}$ (Arrieta et al., 2019).

7.3. Caracterización térmica

Los parámetros térmicos obtenidos de los análisis DSC y TGA se resumen en Tabla IV-16. Según la literatura, las películas de PCL presentan una temperatura de fusión de alrededor de $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y una entalpía de fusión de aproximadamente 60 J/g (Borghesi et al., 2016), lo cual está de acuerdo con los valores obtenidos. Los valores de $T_{5\%}$ y T_{max} medidos en el TGA también concuerda con los datos obtenidos en el uso de GR con PCL para impresión 3D, del apartado 3 de la sección resultados. Como se ve en la Tabla IV-16, los parámetros térmicos de la GR son considerablemente más altos que los de PCL y los obtenidos para los sistemas bicapa, por lo que se puede inferir que la capa de microesferas de GR no afectó significativamente la estabilidad térmica de PCL debido principalmente a que la proporción de masa de GR fue demasiado baja (Vyazovkin, 2012). Cabe destacar que las formulaciones obtenidas son térmicamente estables en el rango de temperatura ambiente a más de $300 \text{ }^\circ\text{C}$, que es una temperatura considerablemente más alta que la del uso previsto (e.g.: película acolchada, empaque de alimentos, etc.).

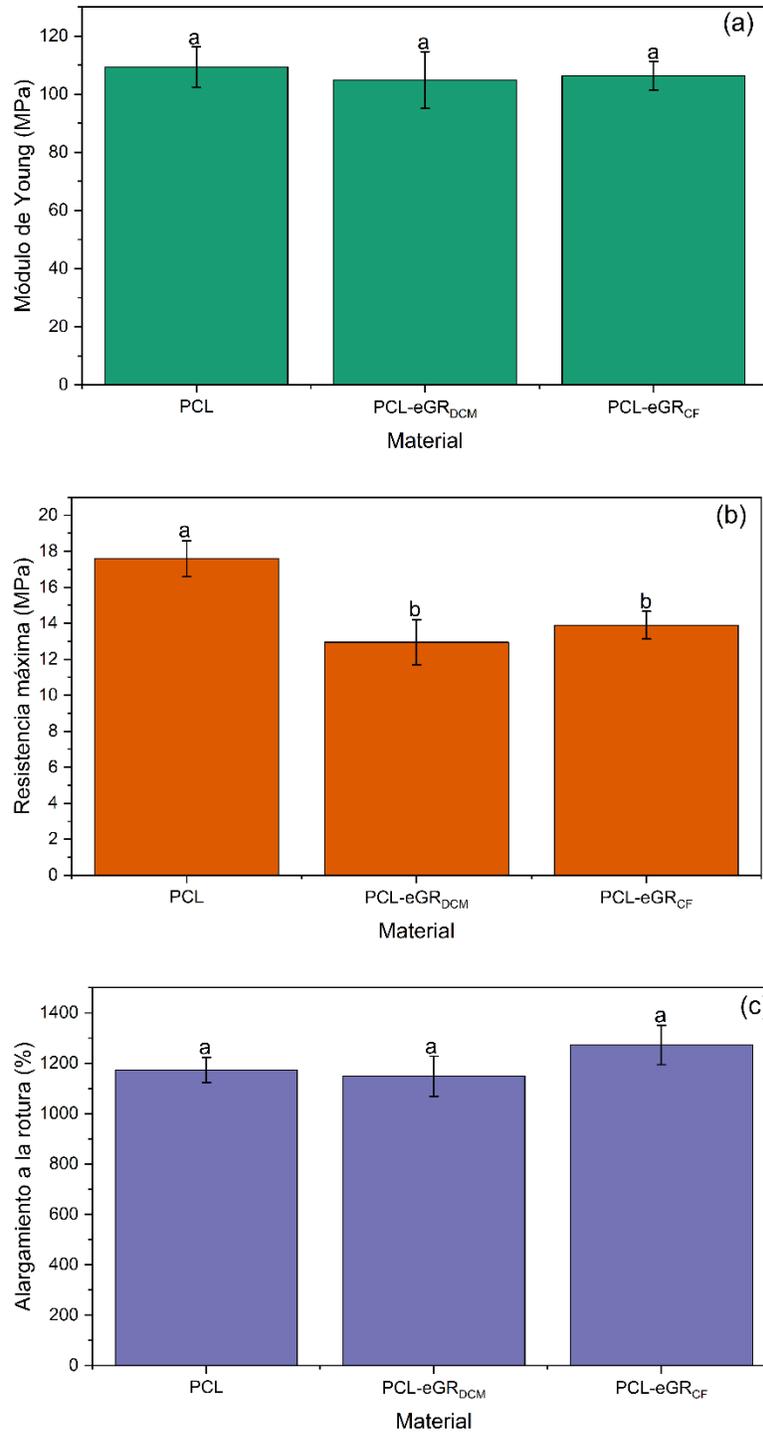
Tabla IV-16. Resultados DSC y TGA de la película PCL pura, GR y la película bicapa electropulverizada PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF}.

Material	T_c $^\circ\text{C}$	ΔH_c (J/g)	T_m $^\circ\text{C}$	ΔH_m (J/g)	$T_{5\%}$ $^\circ\text{C}$	T_{max} $^\circ\text{C}$
PCL	27,9	71,13	57,8	-62,06	330,56	412,06
PCL-eGR _{DCM}	25,5	70,13	57,0	-60,31	337,47	413,47
PCL-eGR _{CF}	28,9	71,68	56,6	-63,45	334,68	414,68
GR	-	-	-	-	228,15	313,25

7.4. Análisis mecánico

Una comparación de las propiedades mecánicas de las películas de PCL y los sistemas bicapa PCL-GR se presenta en la Figura IV-33. La película de PCL pura presenta un módulo de Young de $109 \pm 7 \text{ MPa}$, una resistencia a la tracción de $17 \pm 1 \text{ MPa}$ y un

alargamiento a la rotura de 1173 ± 50 %. No se han encontrado diferencias estadísticamente significativas en el módulo de Young y el alargamiento a la rotura de los sistemas bicapa PCL y PCL-eGR, lo que sugiere que la capa de microesferas depositada fue demasiado delgada para producir un cambio significativo en el rendimiento de tracción de la película de PCL. Sin embargo, se observa una reducción estadísticamente significativa en la resistencia a la tracción en las bicapas con respecto al PCL puro. La resistencia a la tracción de PCL-eGR_{DCM} es de 13 ± 1 MPa, mientras que la resistencia a la tracción de PCL-eGR_{CF} es de 14 ± 1 MPa. Esta reducción es de aproximadamente un 20 % y ambas bicapas no presentan diferencias estadísticamente significativas en la resistencia a la tracción. Esta reducción en la resistencia a la tracción probablemente se deba a la estructura compuesta y la menor resistencia a la tracción de la colofonia, que afectan el rendimiento general del sistema bicapa. De hecho, en el estudio de adición de PCL con colofonia para usarla en procesos de impresión 3D, se ha observado que la colofonia reduce la resistencia a la tracción de PCL en mezclas basadas en PCL/GR. Aunque los valores de resistencia a la tracción sugieren el riesgo de agrietamiento de la película, no se observaron signos de agrietamiento en las películas bicapa, lo que puede atribuirse en parte al rendimiento viscoelástico superior de PCL. De hecho, la alta flexibilidad de PCL no se vio afectada por las microesferas de GR, y es probable que la capa muy delgada de GR se rompiera antes que la capa de PCL en la estructura bicapa durante las mediciones de la prueba de tracción. Sin embargo, este comportamiento es frecuentemente indetectable a partir de la curva tensión-deformación cuando se utilizan capas muy delgadas (Arrieta, Garrido, et al., 2020).



^a Letras diferentes dentro de la misma propiedad muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Figura IV-33. Propiedades mecánicas de tracción de las láminas de PCL y los sistemas bicapa PCL-eGR_{DCM} y PCL-eGR_{CF}. (a) Módulo de Young, (b) Resistencia máxima y (c) Alargamiento a la rotura.

8. Deposición de microesferas de colofonia sobre microfibras de polipropileno utilizadas en mascarillas quirúrgicas

8.1. Caracterización térmica

Las curvas térmicas DSC de una mascarilla quirúrgica con y sin microesferas de GR (eGR) junto con la curva térmica de la colofonia pura se representan en la Figura IV-34. Se ve que la capa exterior de la mascarilla quirúrgica está fabricada con un polímero único, que parece ser polipropileno debido a su temperatura de transición vítrea (T_g) y su temperatura de fusión (T_m) (Calhoun, 2016; Grebowicz et al., 1984).

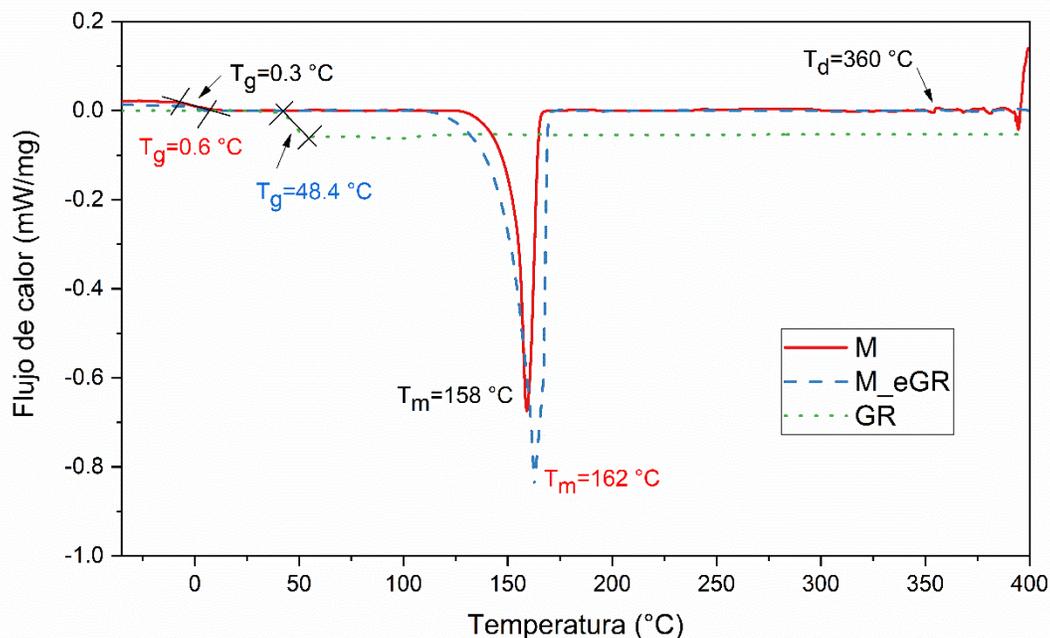


Figura IV-34. Curvas DSC de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin recubrimiento de eGR y GR pura.

Además, el recubrimiento de eGR no provocó cambios significativos en la curva DSC de la mascarilla quirúrgica, lo que podría atribuirse a la pequeña cantidad de GR presente en el recubrimiento junto con la baja sensibilidad de los análisis DSC y al carácter amorfo de GR (Gaillard et al., 2011), lo que se confirma por la ausencia del pico de fusión en su respectiva curva DSC. Sin embargo, se observa que el recubrimiento de eGR protegió las microfibras de la mascarilla quirúrgica de la degradación térmica. En la mascarilla quirúrgica, la degradación térmica comenzó a los 360 °C. Sin embargo, el inicio de la degradación no se detecta en la mascarilla con el recubrimiento de eGR en el rango de temperaturas ensayado.

La estabilidad térmica de la mascarilla quirúrgica con y sin eGR se confirmó mediante un análisis termogravimétrico. Las curvas termogravimétricas (TG) en la Figura IV-35-a y su primera derivada (DTG) que se representan en la Figura IV-35-b. En cuanto a la mascarilla quirúrgica, se observa la típica pérdida de peso en un solo paso de degradación del PP (Samper et al., 2018). Además, se observa que la temperatura de inicio de degradación ($T_{5\%}$) se ubica en 283 °C, la temperatura de fin de degradación ($T_{90\%}$) se encuentra en 402 °C y la temperatura máxima velocidad de degradación (T_{max}) se ubica en 389 °C. Por su parte, la GR pura presenta temperaturas más bajas que la muestra M, ya que $T_{5\%}$ es de 228 °C y T_{max} es de 314 °C. Sin embargo, el $T_{90\%}$ de colofonia es 150 °C superior a la muestra M, lo que explica la mejora en la degradación térmica de la mascarilla quirúrgica observada en la curva DSC debido al recubrimiento de microesferas GR. La $T_{5\%}$ de M-eGR (242 °C) es más cercana a la de GR que a la de M, además se observa un aumento tanto en $T_{90\%}$ como en T_{max} (421 °C y 405 °C respectivamente), lo que sugiere una interacción sinérgica entre las eGR y las microfibras de polipropileno, estos resultados confirman la deposición de eGR en la capa exterior de la mascarilla quirúrgica.

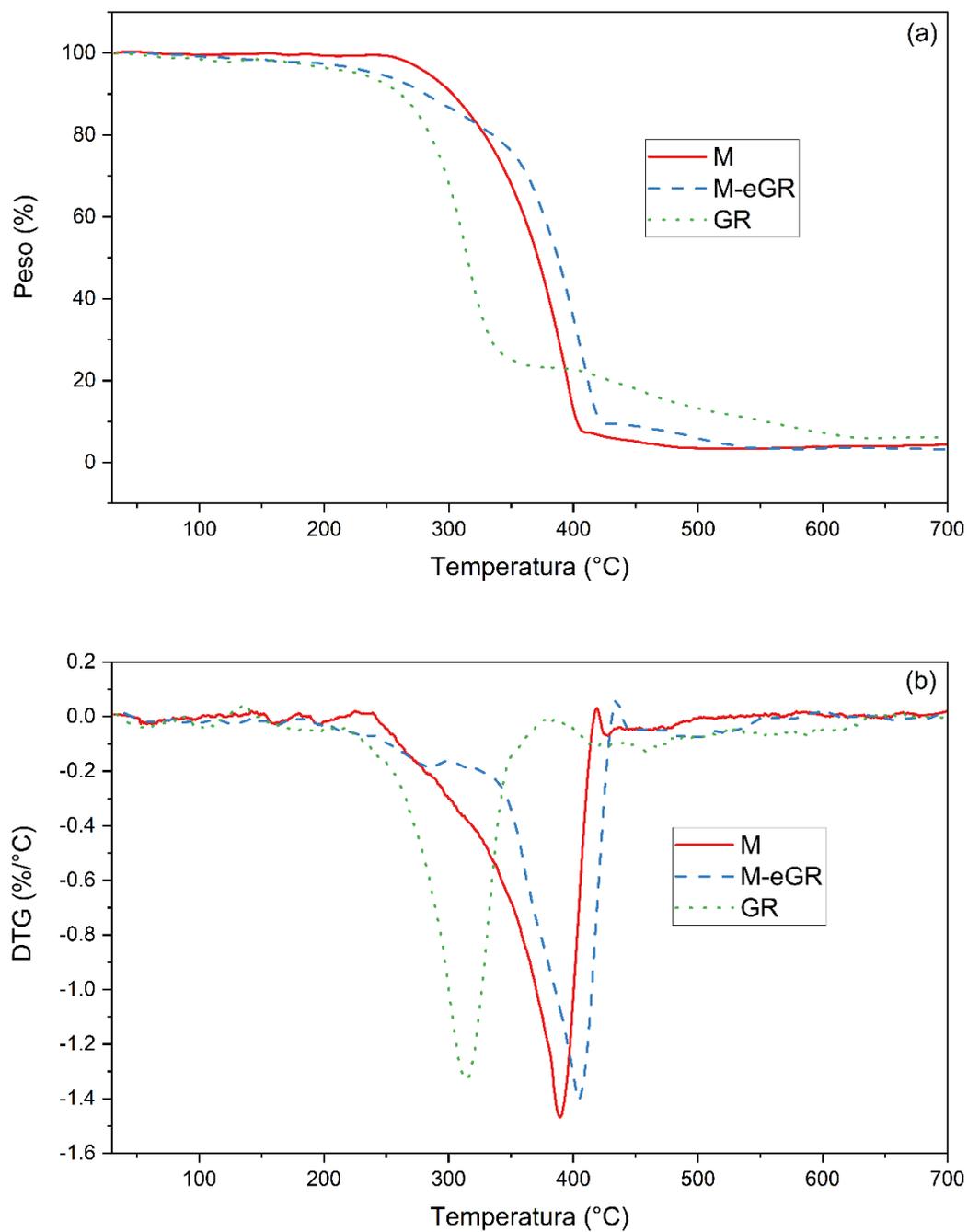


Figura IV-35. (a) Curvas TGA y (b) DTG de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin recubrimiento eGR, y GR pura.

8.2. Caracterización química

Los espectros FTIR de la capa exterior de la mascarilla quirúrgica con y sin revestimiento de eGR y la GR pura se muestran en la Figura IV-36. El espectro M es el espectro típico del polipropileno, lo que confirma que este polímero fue el único componente de la capa exterior. Las bandas correspondientes al estiramiento C-C se ubican en 808, 973 y 996 cm^{-1} , las bandas de balanceo (rocking) y aleteo (wagging) del C-H se encuentran en 840 y 1162 cm^{-1} respectivamente. En 840, 996 y 1162 cm^{-1} se observan los modos oscilantes de CH_3 , en 1373 y 1456 cm^{-1} se observa la flexión simétrica de CH_3 como bandas de alta intensidad en los espectros. Los picos en de alta intensidad en 2870 cm^{-1} y 2950 cm^{-1} indican el estiramiento y el estiramiento asimétrico del grupo CH_3 , mientras que la banda en 2918 cm^{-1} corresponde al estiramiento asimétrico del grupo CH_2 (Fang et al., 2012). El espectro de GR obtenido es el espectro común de la colofonia (Aldas, Ferri, et al., 2020), el pico de alta intensidad en 2944 cm^{-1} y el pico pequeño en 2872 cm^{-1} indican los modos de vibración de fuerte estiramiento de CH_3 y CH_2 grupos en estructuras hidrocarbonadas con tres anillos típicos de los diterpenos (Favvas et al., 2015).

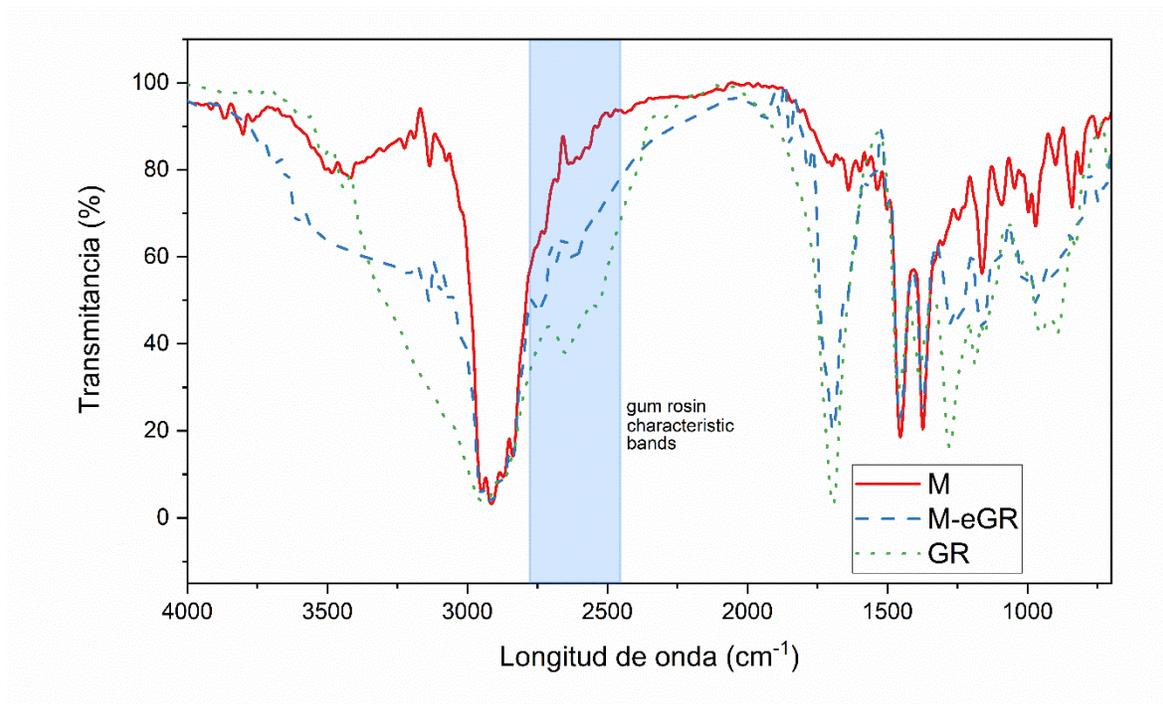


Figura IV-36. Espectros de espectroscopia infrarroja transformada de Fourier (FTIR) de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin eGR y de GR pura.

La banda de enlace C=O se observa a 1694 cm^{-1} (Cabaret et al., 2018; Correa et al., 2018). La banda característica para identificar la GR es una banda ancha de doble estructura con picos en 2652 y 2536 cm^{-1} como, esta banda corresponde al estiramiento armónico del grupo carboxilo (Favvas et al., 2015). Además, en la sección de huellas dactilares entre 1500 y 600 cm^{-1} , las bandas de absorción encontradas entre 1200 cm^{-1} y 800 cm^{-1} son características de las resinas diterpénicas (Azémard et al., 2014).

El espectro M-eGR confirma la deposición de eGR sobre la superficie de la mascarilla quirúrgica. El espectro presenta características de los espectros de colofonia como el enlace C=O, las bandas características de GR y la región de huellas dactilares. Sin embargo, de 3500 a 3000 cm^{-1} el espectro es más similar al del polipropileno. Esta zona está relacionada con la absorción de humedad ambiental y la M-eGR presenta una banda de baja intensidad y menos amplia que la GR pura, lo que indica que las eGR son menos propensas a absorber humedad de la humedad ambiental (Favvas et al., 2015).

8.3. Caracterización de superficie

En la Figura IV-37 se muestran las imágenes de microscopía de transmisión óptica, con su respectiva distribución del tamaño de espacio entre las fibras, de la capa exterior de mascarilla quirúrgica con y sin recubrimiento eGR. En la mascarilla quirúrgica sin eGR (M) (Figura IV-37-a), se observa que las microfibras no tejidas del PP forman una malla altamente entrecruzada con un alto espacio libre que permite el flujo de aire. El espacio entre las fibras oscila entre 25 y $75\text{ }\mu\text{m}$. En la mascarilla quirúrgica con recubrimiento de eGR (Figura IV-37-b) se ve que los cambios en la morfología de la mascarilla quirúrgica debido a la adición de eGR son insignificantes. Además, se observa que el espacio entre las fibras permanece igual después del recubrimiento. Estos resultados indican que el recubrimiento de eGR no comprometió la transpirabilidad de las mascarillas quirúrgicas (Ray et al., 2020), al menos desde un punto de vista estructural y en buena consonancia con la percepción de los voluntarios, que no notaron ninguna diferencia de transpirabilidad entre ambas mascarillas.

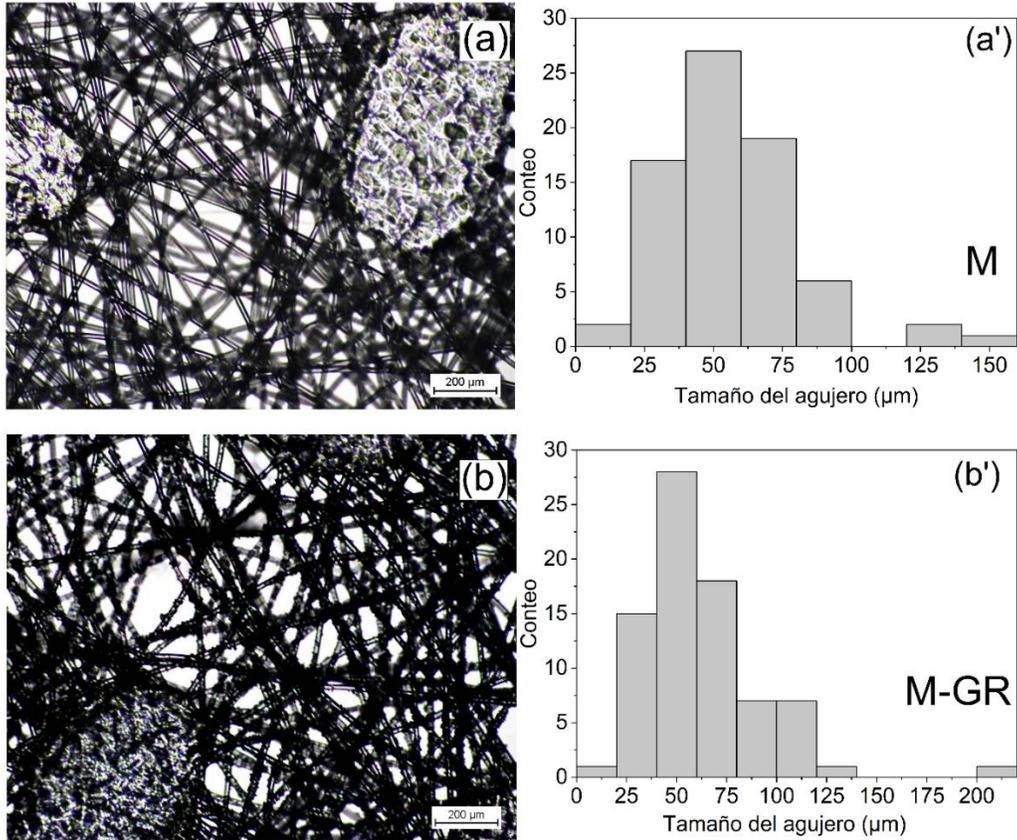


Figura IV-37. Imágenes de microscopía de transmisión óptica correspondientes a la capa externa de mascarilla quirúrgica (20X) (a) M y (b) M-eGR y sus respectivos tamaños distribución del espacio entre las fibras (a') y (b').

Las imágenes FESEM de las muestras de mascarillas quirúrgicas a diferentes horas de uso se presentan en la Figura IV-38. La superficie limpia de una mascarilla quirúrgica (M a 0h) (Figura IV-38-a) muestra que las microfibras de polipropileno se colocan al azar y que la estructura forma una malla no tejida. No se detectaron cambios significativos en la microestructura de la mascarilla debido al tiempo de uso de la mascarilla quirúrgica (0, 3, 6 y 9h) (Figura IV-38-a, Figura IV-38-c, Figura IV-38-e y Figura IV-38-g). Por otro lado, en la Figura IV-38-b (M-eGR a 0h) se puede ver que las eGR se depositaron con éxito sobre la superficie de la mascarilla quirúrgica, se aprecia una distribución homogénea de microesferas sobre las fibras no tejidas. La imagen muestra que las eGR se han adherido a las fibras no tejidas que componen la mascarilla quirúrgica, produciendo abultamientos lo que aumentó la rugosidad de las microfibras.

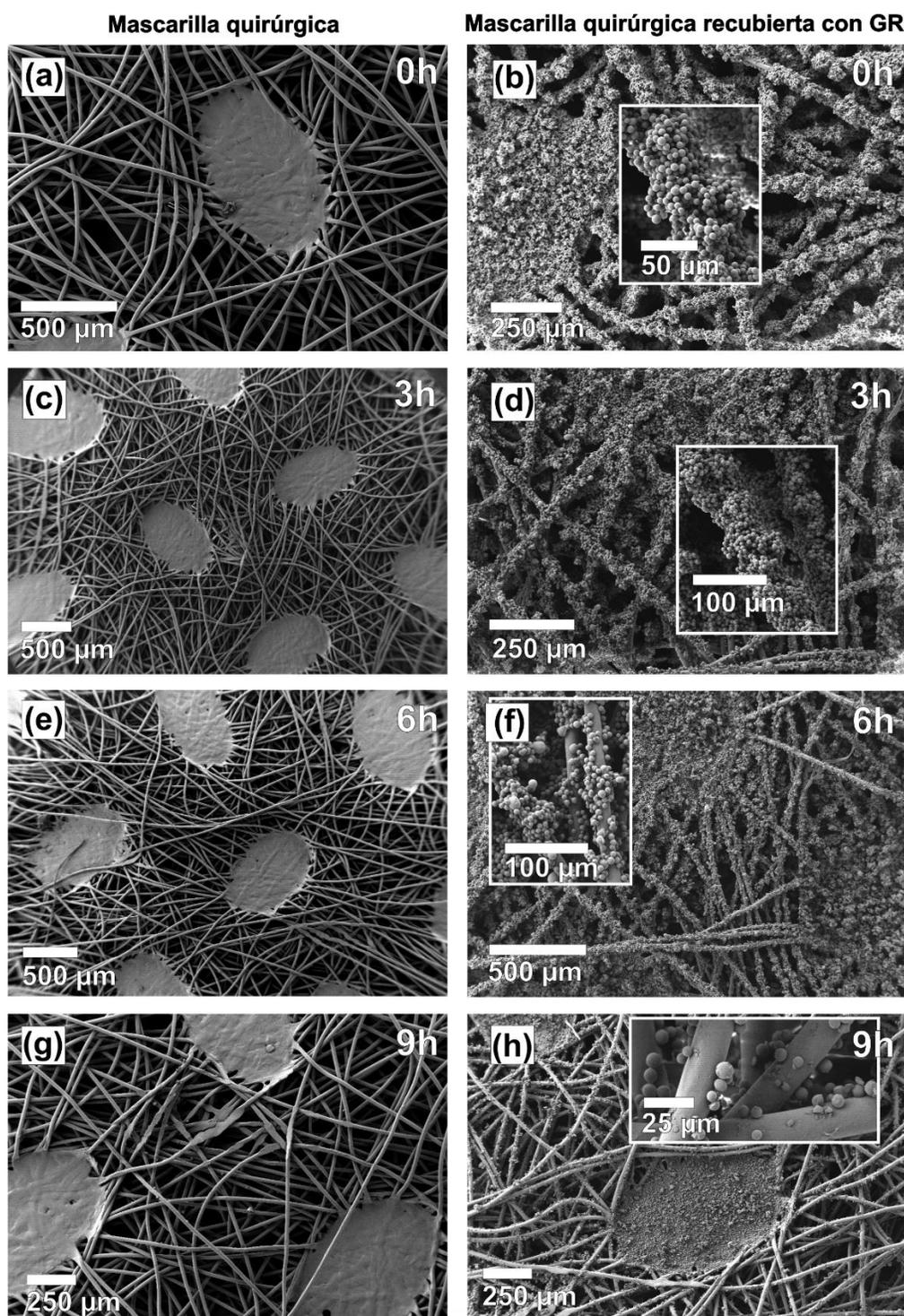
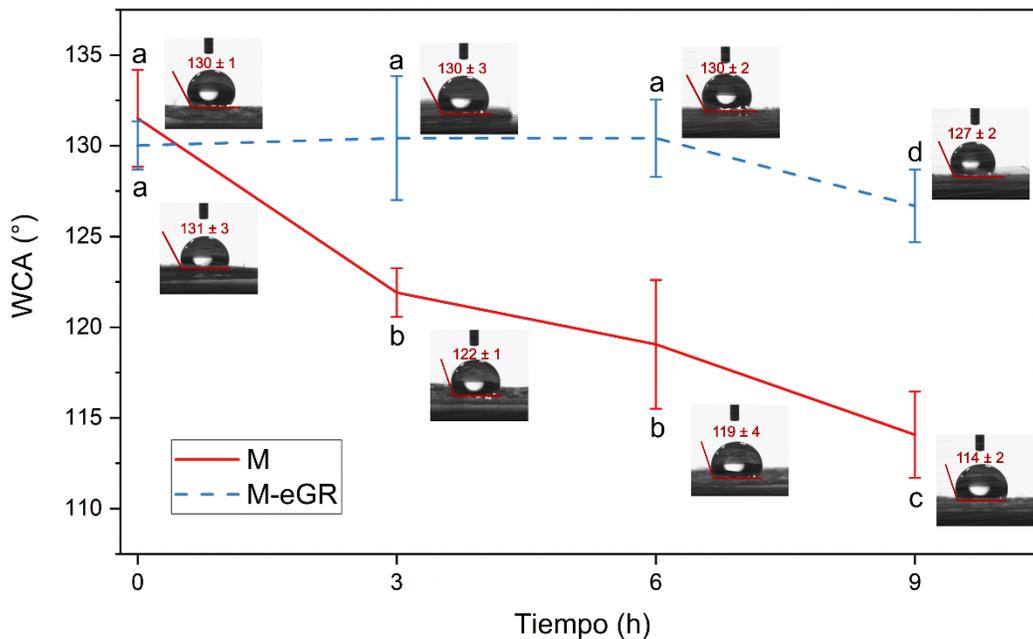


Figura IV-38. Microestructura de M a) 0 h, c) 3 h, e) 6 h y g) 9 h de uso, y microestructura de M-eGR a b) 0 h, d) 3 h, f) 6 h, y h) 9 h de uso.

Después de 3 horas de uso (Figura IV-38-d), las eGR todavía están bien adheridas a las microfibras de PP sin cambios significativos en la microestructura. Sin embargo,

después de 6 horas de uso (Figura IV-38-f), las eGR comienzan a desprenderse de las microfibras de la mascarilla quirúrgica, dejando al descubierto parte de las microfibras, sin embargo, la densidad de las microesferas sigue siendo alta. Finalmente, después de 9 h de uso (Figura IV-38-h), se observa que la mayoría de las eGR se han desprendido de las microfibras de la mascarilla quirúrgica. Cabe destacar que a las 9 h la superficie no está completamente libre de eGR y la microestructura respecto a la máscara sin el recubrimiento sigue siendo diferente (Figura IV-38-g).

En la Figura IV-39 se presenta una comparación de la evolución del ángulo de contacto con el agua (WCA) con el tiempo de uso entre M y M-eGR junto con la imagen de la gota sécil.



^{a-d} Letras diferentes muestran diferencias estadísticamente significativas entre formulaciones ($p < 0,05$).

Figura IV-39. Evolución del ángulo de contacto con el agua superficial (WCA) de M y M-eGR en función del tiempo de uso.

Se observa que las superficies tanto de M como de M-eGR son hidrófobas ($WCA > 65^\circ$) para todos los tiempos estudiados (Hambleton et al., 2009; Vogler, 1998). Antes del uso de la mascarilla (tiempo= 0 h), se observa que no existen diferencias estadísticamente significativas entre el WCA de la superficie libre de M y el WCA de la superficie de M-eGR, con un valor medio de WCA de $131 \pm 3^\circ$. En M, el WCA se reduce con el tiempo de uso de

la mascarilla quirúrgica, y las diferencias de cada tiempo de uso con la hora 0 son estadísticamente significativas, lo que confirma la conocida reducción de eficiencia de las mascarillas quirúrgicas durante el uso.

En M-eGR, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas en el WCA entre las mascarillas de 3 y 6 h de uso con las mascarillas antes de su uso (0 h). Este resultado es afín con las imágenes FESEM, que mostraron que el inicio del desprendimiento de las microesferas de colofonia se produjo a partir de la hora 6. A las 9 h de uso se observa una disminución significativa de la WCA de M-eGR ($127 \pm 2^\circ$), sin embargo, incluso con esta disminución, el WCA de M-eGR es más alta que la WCA de M después de 3 h de uso. El aumento de la hidrofobicidad en M-eGR puede ser consecuencia de un efecto combinado de la naturaleza hidrófoba de GR, como se observó en las láminas bicapa, y/o la mayor rugosidad producida por las protuberancias de las microesferas de GR en la superficie de las fibras (Liang et al., 2018).

Los análisis de WCA revelan que el recubrimiento de eGR no afectó el WCA inicial de la mascarilla quirúrgica, pero sí ayudó a tener el valor constante por más tiempo que la mascarilla sin recubrimiento. Esto se debe a que las microfibras de PP de la mascarilla quirúrgica se van saturando durante el contacto con el agua y la superficie se vuelve más hidrófila con el tiempo disminuyendo el ángulo de contacto. Mientras tanto, en el caso de la mascarilla recubierta, las eGR se adhieren a las microfibras de polipropileno obstruyendo la interacción entre el agua y las microfibras de PP y, por lo tanto, mejoraron el comportamiento hidrofóbico durante el tiempo de uso de la mascarilla al retrasar el contacto directo de las fibras no tejidas de PP con el agua. Como consecuencia el recubrimiento de eGR ayuda a mantener el efecto protector de la mascarilla quirúrgica por más tiempo (Y. Li et al., 2006). Además, el efecto pegajoso intrínseco de la colofonia podría ayudar a bloquear la entrada de gotas desde el exterior y retrasar el contacto de las gotas de agua con la mascarilla quirúrgica, mientras que el efecto antimicrobiano podría ayudar a prevenir la contaminación en la superficie de la mascarilla.

Cabe mencionar que este estudio es la base para futuros estudios donde las eGR pueden ser utilizadas como portadoras de compuestos activos para brindar características específicas a los materiales recubiertos. Asimismo, las eGR pueden ayudar a prevenir la entrada de virus y bacterias y reducir el riesgo de propagación lo que permitirá el control del COVID-19 y otras enfermedades que se propaguen por partículas en aerosol.

V. CONCLUSIONS

1. General conclusions

Gum rosin was characterized in terms of chemical, thermal and microstructural properties. Its thermal stability and friendly character with the environment made it able to be used as a sustainable additive in polymeric matrices.

Biodegradable polymers were added with gum rosin derivatives by conventional and unconventional methods, and in either of each, gum rosin derivatives displayed good processability.

Thermoplastic materials were developed and characterized using a biodegradable polymer as a matrix and gum rosin derivatives as additives. The additives improved the properties of the biodegradable polymers in terms of mechanical, thermal, thermomechanical, or chemical properties.

Compostable thermoplastic formulations with high environmental performance were developed and characterized using thermoplastic starch and gum rosin derivatives as additives. Gum rosin derivatives improved the thermomechanical properties of thermoplastic starch while maintaining its biodegradable nature.

Gum rosin electro spraying parameters were optimized regarding voltage, solution concentration, and flow rate.

The electro spraying methodology for implementing gum rosin in a polymeric matrix was successfully defined and implemented on a laboratory scale to form a biodegradable bilayer system and a coating for a surgical face mask.

2. Specific conclusions

2.1. Comparative characterization of gum rosins for their use as sustainable additives in polymeric matrices

The study characterized five gum rosins from different places for using them as additives for polymeric materials. GC–MS determined that there is a variation in each gum rosin's acid type and content. CA, CE, and CP have high contents of abietic acid; CB presents a mixture between pimaric acid and palustric acid, while CI is composed mainly of palustric acid. The respective composition of each gum rosin is helpful for an intended application. Abietadiene acids are preferable if gum rosin application involves a modification; pimaradienes are desirable if the application directly contacts the skin. FTIR spectra of the five gum rosins show the characteristic groups of unmodified gum rosin and that CB, CE, and CP have a predisposition to absorb moisture. DSC shows that the processing of the material directly affects the thermal characteristics of gum rosins. TGA proves that the five studied gum rosins have good thermal stability. Therefore, gum rosin can be an additive in thermoplastic polymers whose processing temperatures do not exceed 200 °C (in the case of CE) or 230° C (in the case of CA, CI, CB, and CP). The color measurements prove that there is a variation in each gum rosin's color properties and that the inherent yellowish coloration of gum rosins will directly affect the color of the final material. Gum rosin has a great potential to be used as a natural additive in biodegradable polymers, where it can guarantee the eco-friendly nature of the products.

2.2. Study of the effect of gum rosin and its derivatives as additives in the development of thermoplastic materials using a matrix of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) for use in injection molding processes

Blends of PBAT with two pine resin derivatives, gum rosin (GR) and a pentaerythritol ester of gum rosin (UT), were successfully processed into rigid packaging materials by injection molding. The tensile test results established that PBAT-10GR and PBAT-15UT

have tensile strength and toughness at least equal to or significantly higher than those of neat PBAT. All the studied resin contents of GR and UT in the PBAT polymeric matrix presents a plasticizing effect. The scanning electron micrographs revealed good compatibility between GR and UT with the PBAT polymeric matrix since no phase separations were observed, except in PBAT-15GR, which displayed signs of insolubilized GR. Moreover, GR and UT improve the processability of PBAT not only by providing plasticizing effects, but also by reducing the melting enthalpy, which suggests a decrease in the energy consumption when processing these blends. The thermogravimetric shows thermal stability enhancement of PBAT with either GR (in 5 and 10 wt.%) or UT (in all the studied proportions). DMTA characterization revealed that GR has somewhat better compatibility than UT when blended with PBAT, ascribed to GR's solubilizing effect into the PBAT matrix, in agreement with the mechanical results. The color of neat PBAT shows significant differences with the PBAT–resin blend due to the intrinsic coloration of the additives, which was less marked in the case of the PBAT-UT blends. The pine resin derivatives increase the hydrophobicity of PBAT in all the developed formulations. In brief, the incorporation of GR and UT improve the PBAT processability. They can reduce the processing and production costs of PBAT formulations by reducing the amount of this material in the final compound while keeping or even improving its mechanical performance. The increase in the hydrophobic behavior of PBAT offers a promising outlook for injection molded materials where improved surface hydrophobicity is desired, such as for biodegradable or compostable food packaging applications.

2.3. Evaluation of the use of gum rosin and beeswax as additives to prepare thermoplastic materials based on poly (ϵ -caprolactone) for use in additive manufacturing processes (3D printing)

The study successfully produced filaments for 3D printing using a polycaprolactone as a matrix and gum rosin and beeswax as natural additives. As printing parameters, the bed temperature was 40 °C for all formulations. The nozzle temperature for each formulation, which varied between 90 °C and 150 °C, was determined by printability tests. The DSC assessment showed that all the natural additives acted as plasticizers, resulting

in lower crystallization temperatures. Additionally, the thermal characterization by the TGA analysis helped to determine good miscibility between GR and BW with the PCL matrix. It determined that the addition of GR and GR-BW do not change PCL thermal stability, but BW decreased it. Moreover, GR helps to improve PCL $T_{90\%}$. The mechanical characterization showed that GR plasticizes the PCL structure since its elongation at break is enhanced by 30 %, its modulus is reduced in 21 % and its tensile strength in 31%. The materials modified with BW and GR-BW exhibit a reduction in elongation at break (9 % and 50 %, respectively), in the tensile strength and in Young's modulus. SEM characterization showed that when using GR as an additive, the material is composed of one phase; when using BW, the material exhibits two phases, resulting in low miscibility of the components and inferior mechanical properties. Color measurements showed that the intrinsic coloration of natural additives has a significant effect on the color of the final materials. Concerning wettability, the addition of GR and BW increase the hydrophobic behavior of neat PCL. Finally, the PCL-GR-BW formulation behaved better in the traction mechanism of the printer. PCL-GR and PCL-GR-BW exhibited thermal and mechanical properties closer to neat PCL, therefore, both are suitable materials for a 3D-printing process.

2.4. Study of the use of gum rosin and its derivatives as additives in the development of thermoplastic materials based on thermoplastic starch (TPS) to prepare compostable rigid films by compression molding

This study obtained and characterized blends of thermoplastic starch (TPS) with different gum rosin derivatives. The DMA analysis determined that gum rosin derivatives stiffen the structure of thermoplastic starch from $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, which suggests a good cohesion between gum rosin derivatives and thermoplastic starch at this temperature range. Besides, the addition of gum rosin derivatives influenced the color of the TPS, which is a consequence of its intrinsic yellowish coloration. Regarding the hydrophobic behavior, gum rosin derivatives significantly increased TPS's water contact angle (WCA), improving surface hydrophobicity. The hydrophilic chemical groups available in the structure of the respective gum rosin derivative influenced the WCA values of the blends. For instance, the blends with pentaerythritol resins (TPS-LF and TPS-UG) present the highest WCA values

because the hydroxyl groups interact with the hydroxyl groups in the starch structure, followed by TPS-GR and TPS-RD. The water uptake analysis shows that TPS and TPS-gum rosin derivatives blends present a high affinity with water, which causes a high-water diffusion rate. However, GR, LF, and RD decreased the equilibrium water uptake of TPS because these resins present fewer polar groups available. X-ray diffraction analyses showed that CM, LF, RD, and UT favor the complete disruption of starch granules in TPS fabrication, and that GR, CM, and RD restrain TPS aging. The analysis of the disintegration under composting conditions shows that LF and UG delay the TPS disintegration time. This delay is due to the availability of hydroxyl groups, as mentioned in the WCA results. Finally, it is worth noting that all the formulations disintegrated in less than 90 days under composting conditions, which favors their disposal in compost. Also, a possible purpose for the TPS-resin formulations could be in biodegradable food packaging applications. The stiffened structure of TPS-resins allows obtaining rigid materials that do not suffer plastic deformation at room temperature, making these materials interesting for sustainable rigid food packaging applications. Moreover, the materials are fully bio-based and biodegradable and, thus, aligned with the circular economy approach. Furthermore, the materials can focus on a specific area because their final properties depend on the used gum rosin derivative. The formulation TPS-LF is preferred for applications that seek a film with higher transparency, low water uptake, and high mechanical resistance. However, the formulations TPS-CM, TPS-RD, and TPS-GR are ideal for restraining aging due to retrogradation. Finally, GR can be used in the formulation to obtain a disintegration under composting conditions equal to pure TPS.

2.5. Evaluation of the use of electrohydrodynamic processes for the additive gum rosin microspheres in polymeric matrices

The study showed the feasibility of processing gum rosin by electrohydrodynamic processes. The microstructural analysis showed that a 45% w/w solution of rosin in chloroform allows the formation of microfibrils, while a 30% w/w solution of rosin in chloroform enables the formation of microspheres. In addition, the microstructures showed the ability to transport nanoparticles. The microfibrils transport the nanoparticles on their surface while the microspheres encapsulate them. The results suggest that the microspheres are more suitable for acting as nanoparticle carriers. In addition, the

morphology changes in the microstructures respect to pure gum rosin influenced the contact angle with water. In both microfibers and microspheres, contact angles with water were higher than in pure rosin.

2.6. Optimization of the electro spraying process to obtain rosin microspheres

The study successfully optimized the processing conditions to obtain GR microspheres by the electro spraying technique using DCM and CF as solvents. When using DCM as solvent a flow rate of 0.5 $\mu\text{L}/\text{min}$ produces microspheres at 10, 15 and 20 kV while flow rates of 1 and 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ produce microspheres at voltages of 10 and 15 kV. It was not possible to produce microspheres with a flow rate of 10 $\mu\text{L}/\text{min}$. When using CF as a solvent a mixture of microfibers and microspheres is obtained at voltages of 15 and 20 kV for all flow rates tested, a voltage of 10 kV allow to obtain microspheres for any flow rate. The best conditions to obtain microspheres with when DCM is used as a solvent are 1 $\mu\text{L}/\text{min}$ and 10 kV, and the best conditions to obtain microspheres when using CF as a solvent are 5 $\mu\text{L}/\text{min}$ and 10 kV. The optimized condition allows to obtain microspheres with a uniform size of 5 μm for both solvents.

2.7. Incorporation of gum rosin microspheres in poly (ϵ -caprolactone) films by electro spray technique to prepare bilayer films

The study obtained and characterized PCL-eGR_{DCM} and PCL-eGR_{CF} bilayer films. The study determined that GR_{CF} solution mainly leads to electro spray microspheres without defects, and GR_{DCM} solution produces eGR_{DCM} microspheres whit some beads. The GR microspheres layered onto PCL film produce significant changes in the surface color and increase surface hydrophobicity with respect to neat GR and neat PCL, as the water contact angle considerably increase. This behavior results from the chemical interaction between the GR layer and the PCL layer and the size of the microspheres, which can increase the contact surface of GR and the roughness of the material surface. PCL-eGR_{DCM} showed

considerably improved surface hydrophobicity, reaching values of ultrahydrophobic surface. The thermal and mechanical performance of PCL film is not affected by the deposition of GR microspheres. In addition, PCL-eGR_{DCM} and PCL-eGR_{CF} present a complete radiation-blocking in the UVB region and a high blockage in the UVA zone, with a slight reduction in the transparency of the neat PCL film. The study developed a facile and scalable strategy to produce translucent PCL-eGR bilayer systems with a UV blocking effect without compromising PCL's mechanical and thermal performance. The bilayer hydrophobicity can be tune depending on the solvent use, which could interest the food packaging industry. Furthermore, it is worth noting that the eGR microspheres dimensions present allotropic advantages with macroscopic material. Due to eGR large surface area, they have great potential to carry drugs, nanoparticles, and active substances, making these microspheres attractive in the biomedical and functional materials field for sustainable agricultural or packaging applications, although further studies are necessary.

2.8. Deposition of rosin microspheres on polypropylene microfibers used in surgical masks

The electro spraying technique successfully coated the polypropylene outer layer of surgical face masks with gum rosin microspheres (eGR). Thermal analyses and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the correct deposition of the eGR over the face mask. The differential scanning calorimetry (DSC) analysis showed that the addition of GR microspheres coating does not affect the glass transition temperature of PP. TGA analysis determined that eGR coating has a synergistic effect with the polypropylene fibers, which increases the maximum degradation rate temperature of the face mask. Optical microscopy revealed that eGR coating do not compromise the breathability of the surgical masks from a structural standpoint. The FESEM images revealed that the eGR adhered well to the polypropylene nonwoven fibers until six wearing hours, and the wettability analyses showed that until this time, the WCA do not decrease with the wearing time of the mask. These results indicate that gum rosin microspheres successfully maintain the hydrophobicity behavior of face masks for 6 h preventing external moisture from entering the mask material better than an uncoated face mask. The addition of a eGR coating could help to extend the wearing time of surgical face masks and, thus, extend their service life. Extending the service

life of surgical masks will not only improve the face masks' efficiency but also will reduce their negative impact on the environment as less amount of them will be consumed.

VI. REFERENCIAS

- Abdel-Raouf, M. E., Chem, B., Abdel-raouf, M. E., & Abdul-raheim, A. M. (2018). Rosin : Chemistry, Derivatives, and Applications: a review. *BAOJ Chemistry Manar*, 4(1), 39.
- Abdelrazek, E. M., Hezma, A. M., El-khodary, A., & Elzayat, A. M. (2016). Spectroscopic studies and thermal properties of PCL/PMMA biopolymer blend. *Egyptian Journal of Basic and Applied Sciences*, 3(1), 10–15. <https://doi.org/10.1016/j.ejbas.2015.06.001>
- Agüero, Á., Garcia-Sanoguera, D., Lascano, D., Rojas-Lema, S., Ivorra-Martinez, J., Fenollar, O., & Torres-Giner, S. (2020). Evaluation of Different Compatibilization Strategies to Improve the Performance of Injection-Molded Green Composite Pieces Made of Polylactide Reinforced with Short Flaxseed Fibers. *Polymers* 2020, Vol. 12, Page 821, 12(4), 821. <https://doi.org/10.3390/POLYM12040821>
- Ainbinder, S. B., & Laka, M. G. (1966). Hardness of polymers. *Polymer Mechanics*, 2(3), 337–349. <https://doi.org/10.1007/BF00860285>
- Aldas, M., Ferri, J. M., Lopez-Martinez, J., Samper, M. D., & Arrieta, M. P. (2020). Effect of pine resin derivatives on the structural, thermal, and mechanical properties of Mater-Bi type bioplastic. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(4), 48236. <https://doi.org/10.1002/app.48236>
- Aldas, M., Ferri, J. M., Motoc, D. L., Peponi, L., Arrieta, M. P., & López-Martínez, J. (2021). Gum Rosin as a Size Control Agent of Poly(Butylene Adipate-Co-Terephthalate) (PBAT) Domains to Increase the Toughness of Packaging Formulations Based on Polylactic Acid (PLA). *Polymers*, 13(12), 1913. <https://doi.org/10.3390/polym13121913>
- Aldas, M., Paladines, A., Valle, V., Pazmiño, M., & Quiroz, F. (2018). Effect of the prodegradant-additive plastics incorporated on the polyethylene recycling. *International Journal of Polymer Science*, 2018. <https://doi.org/10.1155/2018/2474176>
- Aldas, M., Pavon, C., Ferri, J. M., Arrieta, M. P., & López-Martínez, J. (2021). Films Based on Mater-Bi® Compatibilized with Pine Resin Derivatives: Optical, Barrier, and Disintegration Properties. *Polymers*, 13(9), 1506. <https://doi.org/10.3390/polym13091506>
- Aldas, M., Pavon, C., López-Martínez, J., & Arrieta, M. P. P. (2020). Pine resin derivatives as sustainable additives to improve the mechanical and thermal properties of injected

- moulded thermoplastic starch. *Applied Sciences*, 10(7), 2561–2578. <https://doi.org/10.3390/app10072561>
- Aldas, M., Rayón, E., López-Martínez, J., & Arrieta, M. P. (2020). A Deeper Microscopic Study of the Interaction between Gum Rosin Derivatives and a Mater-Bi Type Bioplastic. *Polymers*, 12(1), 226–243. <https://doi.org/10.3390/POLYM12010226>
- Aldas, M., Valle, V., Aguilar, J., Pavon, C., Santos, R., & Luna, M. (2020). Ionizing radiation as adjuvant for the abiotic degradation of plastic bags containing pro-oxidant additives. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(June), 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.49664>
- Al-Malaika, S., Axtell, F., Rotheron, R., & Gilbert, M. (2017). Additives for Plastics. *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*, 127–168. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00007-4>
- Alojaly, H., & Benyounis, K. Y. (2020). Packaging With Plastics and Polymeric Materials. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00025-0>
- Amin, M., Putra, N., Kosasih, E. A., Prawiro, E., Luanto, R. A., & Mahlia, T. M. I. (2017). Thermal properties of beeswax/graphene phase change material as energy storage for building applications. *Applied Thermal Engineering*, 112, 273–280. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.085>
- Andrady, A. L., Rajapakse, N., Andrady, A. L., Rajapakse, N., Takada, H., & Karapanagioti, H. K. (2016). Additives and Chemicals in Plastics. *Handbook of Environmental Chemistry*, 78, 1–17. https://doi.org/10.1007/698_2016_124
- Angellier, H., Molina-Boisseau, S., Dole, P., & Dufresne, A. (2006). Thermoplastic Starch-Waxy Maize Starch Nanocrystals Nanocomposites. *Biomacromolecules*, 7(2), 531–539. <https://doi.org/10.1021/bm050797s>
- Anu Bhushani, J., & Anandharamakrishnan, C. (2014). Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. *Trends in Food Science and Technology*, 38(1), 21–33. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.03.004>

- Arcana, I. M., Bundjali, B., Yudistira, I., Jariah, B., & Sukria, L. (2007). Study on Properties of Polymer Blends from Polypropylene with Polycaprolactone and Their Biodegradability. *Polymer Journal* 2007 39:12, 39(12), 1337–1344. <https://doi.org/10.1295/polymj.pj2006250>
- Arrieta, M. P., García, A. D., López, D., Fiori, S., & Peponi, L. (2019). Antioxidant bilayers based on PHBV and plasticized electrospun PLA-PHB fibers encapsulating catechin. *Nanomaterials*, 9(3), 1–14. <https://doi.org/10.3390/nano9030346>
- Arrieta, M. P., Garrido, L., Faba, S., Guarda, A., Galotto, M. J., & de Dicastillo, C. L. (2020). Cucumis metuliferus fruit extract loaded acetate cellulose coatings for antioxidant active packaging. *Polymers*, 12(6), 1248. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061248>
- Arrieta, M. P., Gil, A. L., Yusef, M., Kenny, J. M., & Peponi, L. (2020). Electrospinning of PCL-based blends: Processing optimization for their scalable production. *Materials*, 13(17), 3853. <https://doi.org/10.3390/ma13173853>
- Arrieta, M. P., López de Dicastillo, C., Garrido, L., Roa, K., & Galotto, M. J. (2018). Electrospun PVA fibers loaded with antioxidant fillers extracted from *Durvillaea antarctica* algae and their effect on plasticized PLA bionanocomposites. *European Polymer Journal*, 103(February), 145–157. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.04.012>
- Arrieta, M. P., López, J., Hernández, A., & Rayón, E. (2014). Ternary PLA-PHB-Limonene blends intended for biodegradable food packaging applications. *European Polymer Journal*, 50(1), 255–270. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.11.009>
- Arrieta, M. P., López, J., Rayón, E., & Jiménez, A. (2014). Disintegrability under composting conditions of plasticized PLA–PHB blends. *Polymer Degradation and Stability*, 108, 307–318. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.034>
- Arrieta, M. P., Peltzer, M. A., López, J., Garrigós, M. del C., Valente, A. J. M., & Jiménez, A. (2014). Functional properties of sodium and calcium caseinate antimicrobial active films containing carvacrol. *Journal of Food Engineering*, 121(1), 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.08.015>
- Arrieta, M. P., Peponi, L., López, D., & Fernández-García, M. (2018). Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based

- bionanocomposite films. *Industrial Crops and Products*, 111(October 2017), 317–328. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.10.042>
- Arrieta, M. P., Samper, M. D., Jiménez-López, M., Aldas, M., & López, J. (2017). Combined effect of linseed oil and gum rosin as natural additives for PVC. *Industrial Crops and Products*, 99, 196–204. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.02.009>
- Atodiresei, G.-V., Sandu, I. G., Tulbure, E.-A., Vasilache, V., & Butnaru, R. (2013). Chromatic characterization in cielab system for natural dyed materials, prior activation in atmospheric plasma type DBD. *Revista de Chimie*, 64(2), 165–169. <http://www.revistadechimie.ro>
- Avérous, L., Fringant, C., & Moro, L. (2001). Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharide composites. *Polymer*, 42(15), 6565–6572. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00125-2](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00125-2)
- Averous, L., Moro, L., Dole, P., & Fringant, C. (2000). Properties of thermoplastic blends: starch–polycaprolactone. *Polymer*, 41(11), 4157–4167. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(99\)00636-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(99)00636-9)
- Azemard, C., Menager, M., & Vieillescazes, C. (2016). Analysis of diterpenic compounds by GC-MS/MS: contribution to the identification of main conifer resins. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 408(24), 6599–6612. <https://doi.org/10.1007/s00216-016-9772-9>
- Azémard, C., Vieillescazes, C., & Ménager, M. (2014). Effect of photodegradation on the identification of natural varnishes by FT-IR spectroscopy. *Microchemical Journal*, 112, 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2013.09.020>
- Ba, J., Jin, L. Q., & Yao, W. R. (2013). Chemical Structure and Rheological Properties of Tara Polysaccharide Gum. *Advanced Materials Research*, 821–822, 986–989. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.821-822.986>
- Baek, W. il, Nirmala, R., Barakat, N. A. M., El-Newehy, M. H., Al-Deyab, S. S., & Kim, H. Y. (2011). Electrospun cross linked rosin fibers. *Applied Surface Science*, 258(4), 1385–1389. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.082>

- Bandyopadhyay, A., Bose, S., & Das, S. (2015). 3D printing of biomaterials. *MRS Bulletin*, 40(2), 108–114. <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.3>
- Barry, T. H., Drummond, A. A., & Morrell, R. S. (1927). *The chemistry of the natural & synthetic resins*. Van Nostrand.
- Benson, N. U., Bassey, D. E., & Palanisami, T. (2021). COVID pollution: impact of COVID-19 pandemic on global plastic waste footprint. *Heliyon*, 7(2), e06343. <https://doi.org/10.1016/J.HELIYON.2021.E06343>
- Bergström, J. (2015). Experimental Characterization Techniques. In *Mechanics of Solid Polymers* (pp. 19–114). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-31150-2.00002-9>
- Bhardwaj, N., & Kundu, S. C. (2010). Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, 28(3), 325–347. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.01.004>
- Blackburn, S., & Szymiczek, M. (2021). Extrusion. *Encyclopedia of Materials: Technical Ceramics and Glasses*, 1–3, 162–178. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.12098-3>
- Blanco, I., & Siracusa, V. (2021). The Use of Thermal Techniques in the Characterization of Bio-Sourced Polymers. *Materials*, 14(7). <https://doi.org/10.3390/MA14071686>
- Bock, N., Woodruff, M. A., Hutmacher, D. W., & Dargaville, T. R. (2011). Electrospinning, a reproducible method for production of polymeric microspheres for biomedical applications. *Polymers*, 3(1), 131–149. <https://doi.org/10.3390/polym3010131>
- Bogdanova, Y. G., Dolzhikova, V. D., Tsvetkova, D. S., Karzov, I. M., & Ent'ev, A. Y. (2012). Contact angles as indicators of the polymer surface structure. *Journal of Structural Chemistry* 2011 52:6, 52(6), 1187–1194. <https://doi.org/10.1134/S0022476611060266>
- Bohlmann, J., & Keeling, C. I. (2008). Terpenoid biomaterials. *Plant Journal*, 54(4), 656–669. <https://doi.org/10.1111/j.1365-313X.2008.03449.x>

- Borghesi, D. C., Molina, M. F., Guerra, M. A., & Campos, M. G. N. (2016). Biodegradation study of a novel poly-caprolactone-coffee husk composite film. *Materials Research*, 19(4), 752–758. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0586>
- Botta, L., Titone, V., Mistretta, M. C., la Mantia, F. P., Modica, A., Bruno, M., Sottile, F., & Lopresti, F. (2021). PBAT Based Composites Reinforced with Microcrystalline Cellulose Obtained from Softwood Almond Shells. *Polymers 2021*, Vol. 13, Page 2643, 13(16), 2643. <https://doi.org/10.3390/POLYM13162643>
- Braga, R. R., Dentry, I. L., Ferracane, J. L., Khajotia, S. S., Mahler, D. B., Marshall, G. W., Marshall, S. J., Mitchell, J. C., Mitra, S. B., Muenchinger, K. L., Pfeifer, C. S., Powers, J. M., & Sakaguchi, R. L. (2012). Testing of Dental Materials and Biomechanics. In *Craig's Restorative Dental Materials* (Thirteenth, pp. 83–107). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-08108-5.10005-2>
- Cabaret, T., Boulicaud, B., Chatet, E., & Charrier, B. (2018). Study of rosin softening point through thermal treatment for a better understanding of maritime pine exudation. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(5), 1453–1459. <https://doi.org/10.1007/s00107-018-1339-3>
- Calhoun, A. (2016). Polypropylene. In *Multilayer Flexible Packaging: Second Edition* (pp. 35–45). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00003-X>
- Calleja, D. (2019). Why the “New Plastics Economy” must be acircular economy. *Field Actions Science Reports*, 2019(19), 22–27.
- Campo, E. A. (2008). Mechanical Properties of Polymeric Materials. In *Selection of Polymeric Materials* (pp. 41–101). William Andrew Publishing. <https://doi.org/10.1016/b978-081551551-7.50004-8>
- Campos-Requena, V. H., Rivas, B. L., Pérez, M. A., Figueroa, C. R., Figueroa, N. E., & Sanfuentes, E. A. (2017). Thermoplastic starch/clay nanocomposites loaded with essential oil constituents as packaging for strawberries – In vivo antimicrobial synergy over *Botrytis cinerea*. *Postharvest Biology and Technology*, 129, 29–36. <https://doi.org/10.1016/J.POSTHARVBIO.2017.03.005>
- Carbonell-Verdu, A., Ferri, J. M., Dominici, F., Boronat, T., Sanchez-Nacher, L., Balart, R., & Torre, L. (2018). Manufacturing and compatibilization of PLA/PBAT binary blends by

- cottonseed oil-based derivatives. *Express Polymer Letters*, 12(9), 808–823. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2018.69>
- Carter, M., & Shieh, J. (2015). Microscopy. In *Guide to Research Techniques in Neuroscience* (pp. 117–144). <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800511-8.00005-8>
- Chang, R., Rohindra, D., Lata, R., Kuboyama, K., & Ougizawa, T. (2018). Development of poly(ϵ -caprolactone)/pine resin blends: Study of thermal, mechanical, and antimicrobial properties. *Polymer Engineering and Science*, 59(s2), 32–41. <https://doi.org/10.1002/pen.24950>
- Chang, Y., Luo, J., Ma, H., & Zhou, X. (2022). Influence of starch nanocrystals on sisal fiber/starch composites compatibilized by glutaraldehyde. *Journal of Applied Polymer Science*, 139(5), 51587. <https://doi.org/10.1002/APP.51587>
- Chartoff, R., & Sircar, A. (2005). Thermal analysis of polymers. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (pp. 1–43).
- Chen, J., Wang, X., Long, Z., Wang, S., Zhang, J., & Wang, L. (2020). Preparation and performance of thermoplastic starch and microcrystalline cellulose for packaging composites: Extrusion and hot pressing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 165, 2295–2302. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.117>
- Chiavari, G., Fabbri, D., & Prati, S. (2002). Characterisation of natural resins by pyrolysis - Silylation. *Chromatographia*, 55(9–10), 611–616. <https://doi.org/10.1007/BF02492910>
- Cho, K. S., Lim, Y. R., Lee, K., Lee, J., Lee, J. H., & Lee, I. S. (2017). Terpenes from forests and human health. In *Toxicological Research* (Vol. 33, Issue 2, pp. 97–106). <https://doi.org/10.5487/TR.2017.33.2.097>
- Christian, S. J. (2016). Natural fibre-reinforced noncementitious composites (biocomposites). *Nonconventional and Vernacular Construction Materials*, 111–126. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100038-0.00005-6>
- Ciesla, W. M. (2009). Products of Resin Processing. In J. Owens & H. Gyde Lund (Eds.), *Forest and Forest Plants: Vol. II*. EOLSS publishers. <http://www.eolss.net/sample-chapters/c10/e5-03-03-05.pdf>

- Collin, G. (2014). *Hydrocarbon Resins*.
http://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Hydrocarbon_Resins/Pages/Hydrocarbon_Resins.aspx
- Collin, R., Mildenberg, M., & Zander, G. (2007). *Hydrocarbon Resins*. Wiley Online Library.
<https://doi.org/10.1002/9783527614653>
- Coppen, J. J. W. (1995). Gums, resins and latexes of plant origin. In *Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations* (p. 142). Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Coppen, J. W., & Hone, G. A. (1995). Gum naval stores: turpentine and rosin from pine pine resin. In *Non-wood forest products 2*. Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- Correa, J. de S., dos Santos, R. R., & Anaissi, F. J. (2018). Purification and characterization of colophony extracted of *Pinus elliottii* (Engelm, var. *elliottii*). *Orbital*, 10(3), 200–203.
<https://doi.org/10.17807/orbital.v10i3.1100>
- Corredor, G., Sarria, J. A., Gallo Corredor, J. A., & Sarria Villa, R. A. (2013). Obtención de Colofonia y Trementina a Partir de Resina de Pino de la Especie patula y Posterior Evaluación de los Parámetros de Calidad. *Journal de Ciencia e Ingeniería*, 5(1), 88–91.
- Costakis, W. J., Rueschhoff, L. M., Diaz-Cano, A. I., Youngblood, J. P., & Trice, R. W. (2016). Additive manufacturing of boron carbide via continuous filament direct ink writing of aqueous ceramic suspensions. *Journal of the European Ceramic Society*, 36(14), 3249–3256. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.06.002>
- Cunningham, A. (2012). Pine resin tapping techniques used around the world. *Pine Resin: Biology, Chemistry and Applications*, 661(2), 1–8.
- da Róz, A. L., Carvalho, A. J. F., Gandini, A., & Curvelo, A. A. S. (2006). The effect of plasticizers on thermoplastic starch compositions obtained by melt processing. *Carbohydrate Polymers*, 63(3), 417–424. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.09.017>
- da Silva, K., de Lima, J. J. C., Fett-Neto, A. G., da Silva Rodrigues-Corrêa, K. C., de Lima, J. J. C., & Fett-Neto, A. G. (2013). Oleoresins from Pine: Production and Industrial

- Uses. In *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes* (pp. 1–4242). Springer Berlin Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6>
- da Silva Rodrigues-Corrêa, K. C., de Lima, J. C., & Fett-Neto, A. G. (2013). Oleoresins from pine: Production and industrial uses. In *Natural Products: Phytochemistry, Botany and Metabolism of Alkaloids, Phenolics and Terpenes* (pp. 4037–4060). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-22144-6_175
- Dai, L., Cheng, T., Duan, C., Zhao, W., Zhang, W., Zou, X., Aspler, J., & Ni, Y. (2019). 3D printing using plant-derived cellulose and its derivatives: A review. *Carbohydrate Polymers*, 203(September 2018), 71–86. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.027>
- Darvell, B. W. (2018). Polymers. *Materials Science for Dentistry*, 70–91. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101035-8.50003-1>
- de Campos, A., & Martins Franchetti, S. M. (2005). Biotreatment effects in films and blends of PVC/PCL previously treated with heat. *Brazilian Archives of Biology and Technology*, 48(2), 235–243. <https://doi.org/10.1590/s1516-89132005000200010>
- de Francisco, R., Tiemblo, P., Hoyos, M., González-Arellano, C., García, N., Berglund, L., & Synytska, A. (2014). Multipurpose ultra and superhydrophobic surfaces based on oligodimethylsiloxane-modified nanosilica. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 6(21), 18998–19010. <https://doi.org/10.1021/am504886y>
- de Graaf, R. A., Karman, A. P., & Janssen, L. P. B. M. (2003). Material properties and glass transition temperatures of different thermoplastic starches after extrusion processing. *Starch/Staerke*, 55(2), 80–86. <https://doi.org/10.1002/star.200390020>
- de La Rosa-Ramírez, H., Aldas, M., Ferri, J. M., López-Martínez, J., & Samper, M. D. (2020). Modification of poly (lactic acid) through the incorporation of gum rosin and gum rosin derivative: Mechanical performance and hydrophobicity. *Journal of Applied Polymer Science*, 137(April), 49346. <https://doi.org/10.1002/app.49346>
- de Oliveira Aguiar, V., & de Fatima Vieira Marques, M. (2016). Composites of Polycaprolactone with Cellulose Fibers: Morphological and Mechanical Evaluation. *Macromolecular Symposia*, 367(1), 101–112. <https://doi.org/10.1002/MASY.201500142>

- Deanin, R. D. (1975). Additives in plastics. *Environmental Health Perspectives*, vol. 11, 35–39. <https://doi.org/10.1289/EHP.751135>
- Dev, S. (1989). Terpenoids. In Rowe J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants* (pp. 691–807). Springer, Berlin, Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74075-6_19
- di Bartolo, A., Infurna, G., & Dintcheva, N. T. (2021). A Review of Bioplastics and Their Adoption in the Circular Economy. *Polymers 2021*, Vol. 13, Page 1229, 13(8), 1229. <https://doi.org/10.3390/POLYM13081229>
- Díaz-Galindo, E. P., Nestic, A., Bautista-Baños, S., García, O. D., & Cabrera-Barjas, G. (2020). Corn-starch-based materials incorporated with cinnamon oil emulsion: Physico-chemical characterization and biological activity. *Foods*, 9(4), 475–485. <https://doi.org/10.3390/foods9040475>
- Dilshad, E., Waheed, H., Ali, U., Amin, A., & Ahmed, I. (2021). General Structure and Classification of Bioplastics and Biodegradable Plastics. *Bioplastics for Sustainable Development*, 61–82. https://doi.org/10.1007/978-981-16-1823-9_2
- Dizon, J. R. C., Espera, A. H., Chen, Q., & Advincula, R. C. (2018). Mechanical characterization of 3D-printed polymers. *Additive Manufacturing*, 20, 44–67. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.002>
- Duan, W., Chen, C., Jiang, L., & Li, G. H. (2008). Preparation and characterization of the graft copolymer of chitosan with poly[rosin-(2-acryloyloxy)ethyl ester]. *Carbohydrate Polymers*, 73(4), 582–586. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.12.025>
- Dunson, D. (2017). *Characterization of Polymers using Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*. WE KNOW HOW. <https://www.eag.com/wp-content/uploads/2017/09/M-022717-Characterization-of-Polymers-using-Dynamic-Mechanical-Analysis.pdf>
- Eastman. (2018). *Rosin Resins*. https://www.eastman.com/Markets/Tackifier_Center/Tackifier_Families/Rosin_Resins/Pages/Rosin_Resins.aspx
- Ebnesajjad, S. (2003). Injection Molding. *Melt Processible Fluoroplastics*, 151–193. <https://doi.org/10.1016/B978-188420796-9.50010-2>

- Ebnesajjad, S. (2006). Surface and Material Characterization Techniques. In *Surface Treatment of Materials for Adhesion Bonding* (pp. 43–75). <https://doi.org/10.1016/B978-0-8155-1523-4.50006-7>
- Edlund, U., & Albertsson, A. C. (2002). Degradable polymer microspheres for controlled drug delivery. *Advances in Polymer Science*, 157, 67–112. https://doi.org/10.1007/3-540-45734-8_3
- Eksi, G., Kurbanoglu, S., & Erdem, S. A. (2020). Analysis of diterpenes and diterpenoids. In *Recent Advances in Natural Products Analysis* (pp. 313–345). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816455-6.00009-3>
- El-Ghazawy, R. A., El-Saeed, A. M., Al-Shafey, H. I., Abdul-Raheim, A. R. M., & El-Sockary, M. A. (2015). Rosin based epoxy coating: Synthesis, identification and characterization. *European Polymer Journal*, 69, 403–415. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2015.06.025>
- Elzein, T., Nasser-Eddine, M., Delaite, C., Bistac, S., & Dumas, P. (2004). FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(2), 381–387. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.02.001>
- Eshraghi, S., & Das, S. (2010). Mechanical and microstructural properties of polycaprolactone scaffolds with one-dimensional, two-dimensional, and three-dimensional orthogonally oriented porous architectures produced by selective laser sintering. *Acta Biomaterialia*, 6(7), 2467–2476. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.002>
- European Bioplastics. (2016). *What are bioplastics? -Material types, terminology, and labels – an introduction*. www.european-bioplastics.org/multimedia
- European Bioplastics. (2021a). *Bioplastics market data*. <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- European Bioplastics. (2021b). *Bioplastics market development*. <http://www.european-bioplastics.org/news/publications/>

- Fabra, M. J., Jiménez, A., Atarés, L., Talens, P., & Chiralt, A. (2009). Effect of fatty acids and beeswax addition on properties of sodium caseinate dispersions and films. *Biomacromolecules*, 10(6), 1500–1507. <https://doi.org/10.1021/bm900098p>
- Fabra, M. J., Talens, P., & Chiralt, A. (2009). Microstructure and optical properties of sodium caseinate films containing oleic acid-beeswax mixtures. *Food Hydrocolloids*, 23(3), 676–683. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2008.04.015>
- Faix, O. (1992). Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In *Methods in Lignin Chemistry* (pp. 83-109). Springer Series in Wood Science. Springer. [https://doi.org/10.1016/0076-6879\(93\)26014-Z](https://doi.org/10.1016/0076-6879(93)26014-Z)
- Fang, J., Zhang, L., Sutton, D., Wang, X., & Lin, T. (2012). Needleless melt-electrospinning of polypropylene nanofibres. *Journal of Nanomaterials*, 2012. <https://doi.org/10.1155/2012/382639>
- Favvas, E. P., Kouvelos, E. P., Papageorgiou, S. K., Tsanaktsidis, C. G., & Mitropoulos, A. C. (2015). Characterization of natural resin materials using water adsorption and various advanced techniques. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 119(2), 735–743. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9022-6>
- Ferreira, F. v., Cividanes, L. S., Gouveia, R. F., & Lona, L. M. F. (2019). An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)–PBAT based composites. In *Polymer Engineering and Science* (Vol. 59, Issue s2, pp. E7–E15). John Wiley and Sons Inc. <https://doi.org/10.1002/pen.24770>
- Ferri, J. M., Garcia-Garcia, D., Sánchez-Nacher, L., Fenollar, O., & Balart, R. (2016). The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid) -thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. *Carbohydrate Polymers*, 147, 60–68. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.03.082>
- Foreman, J. (2008). Dynamic Mechanical Analysis of Polymers. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (Issue January). <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2007.pub2>
- Forest Products Laboratory. (1964). SYNTHETIC-RESIN GLUES. In *October* (Issue 1787).

- Forssell, P. M., Mikkilä, J. M., Moates, G. K., & Parker, R. (2002). Phase and glass transition behaviour of concentrated barley starch-glycerol-water mixtures, a model for thermoplastic starch. *Carbohydrate Polymers*, 34(4), 275–282. [https://doi.org/10.1016/s0144-8617\(97\)00133-1](https://doi.org/10.1016/s0144-8617(97)00133-1)
- Fortunati, E., Puglia, D., Santulli, C., Sarasini, F., & Kenny, J. M. (2012). Biodegradation of Phormium tenax/poly(lactic acid) composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 125(SUPPL. 2), 562–572. <https://doi.org/10.1002/app.36839>
- Fourati, Y., Tarrés, Q., Mutjé, P., & Boufi, S. (2018). PBAT/thermoplastic starch blends: Effect of compatibilizers on the rheological, mechanical and morphological properties. *Carbohydrate Polymers*, 199, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.07.008>
- Fox, J. (2008). Analysis of Polymer Additives in the Packaging Industry. *Packaging Science*, 3. <https://www.iopp.org/files/public/FoxFloridaAdditives.pdf>
- Franceschi, V. R., Krokene, P., Christiansen, E., & Krekling, T. (2005). Anatomical and chemical defenses of conifer bark against bark beetles and other pests. In *New Phytologist* (Vol. 167, Issue 2, pp. 353–376). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2005.01436.x>
- Fratini, F., Cilia, G., Turchi, B., & Felicioli, A. (2016). Beeswax: A minireview of its antimicrobial activity and its application in medicine. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 9(9), 839–843. <https://doi.org/10.1016/J.APJTM.2016.07.003>
- Fresner, J., & Krenn, C. (2018). Theoretical minimum consumption calculation as starting point for cleaner production option identification as a new approach to benchmarking. *Journal of Cleaner Production*, 172, 1946–1956. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.233>
- Fulzele, S. v., Satturwar, P. M., & Dorle, A. K. (2002). Polymerized rosin: novel film forming polymer for drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, 249(1–2), 175–184. [https://doi.org/10.1016/S0378-5173\(02\)00529-X](https://doi.org/10.1016/S0378-5173(02)00529-X)
- Gad, S. E. (2014). Polymers. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X>

- Gaillard, Y., Girard, M., Monge, G., Burr, A., Ceretti, E. D., & Felder, E. (2012). Superplastic behavior of rosin/beeswax blends at room temperature. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(5), 2713–2719. <https://doi.org/10.1002/app.38333>
- Gaillard, Y., Mija, A., Burr, A., Darque-Ceretti, E., Felder, E., & Sbirrazzuoli, N. (2011). Green material composites from renewable resources: Polymorphic transitions and phase diagram of beeswax/rosin resin. *Thermochimica Acta*, 521(1–2), 90–97. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2011.04.010>
- Garavand, F., Cacciotti, I., Vahedikia, N., Salara, A. R., Tarhan, Ö., Akbari-Alavijeh, S., Shaddel, R., Rashidinejad, A., Nejatian, M., Jafarzadeh, S., Azizi-Lalabadi, M., Khoshnoudi-Nia, S., & Jafari, S. M. (2020). A comprehensive review on the nanocomposites loaded with chitosan nanoparticles for food packaging. In *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. Bellwether Publishing, Ltd. <https://doi.org/10.1080/10408398.2020.1843133>
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84. <https://doi.org/10.1023/A:1020200822435>
- Geyer, R., Jambeck, J. R., & Law, K. L. (2017). Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances*, 3(7), 1–5. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>
- Ghanbari, A., Tabarsa, T., Ashori, A., Shakeri, A., & Mashkour, M. (2018). Preparation and characterization of thermoplastic starch and cellulose nanofibers as green nanocomposites: Extrusion processing. *International Journal of Biological Macromolecules*, 112, 442–447. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.02.007>
- Gibson, I., Rosen, D. W., & Stucker, B. (2010). Additive manufacturing technologies: Rapid prototyping to direct digital manufacturing. In *Additive Manufacturing Technologies: Rapid Prototyping to Direct Digital Manufacturing*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-1-4419-1120-9>
- Gilbert, M. (2017). *Plastics Materials: Introduction and Historical Development*. *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*, 1–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00001-3>
- Giri, S. K., Prasad, N., Pandey, S. K., Prasad, M., & Baboo, B. (2008). *Natural Resins and Gums of Commercial Importance - At a Glance*. <http://ilri.ernet.in/~libraryilri/nrg/nrg>

- Gooch, J. W. (1972). *Encyclopedic dictionary of Polymers* (J. W. Gooch, Ed.; Issue 500). Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0>
- Gourava, J. (2019). *Characterization of Indian pine Oleoresin and Evidence for the existence of Silicon compounds*. 6(1).
- Grebowicz, J., Wunderlich, B., & Lau, S. (1984). The thermal properties of polypropylene. *Journal of Polymer Science: Polymer Symposium*, 71(1984), 19–37.
- Greene, J. P. (2021). Bio-Based and Biodegradable Plastics. *Automotive Plastics and Composites*, 149–174. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818008-2.00020-9>
- Groenewoun, W. M. (2001). Chapter 1 - Differential Scanning Calorimetry. *Characterisation of Polymers by Thermal Analysis*, 10–60.
- Gu, Q., Hao, J., Lu, Y. J., Wang, L., Wallace, G. G., & Zhou, Q. (2015). Three-dimensional bio-printing. *Science China Life Sciences*, 58(5), 411–419. <https://doi.org/10.1007/s11427-015-4850-3>
- Gutierrez, J., Tercjak, A., Martin, M. D., Tercjak, A., Kortaberria, G., Caba, K. de la, Riccardi, C. C., Mondragon, I., Chu, F., & Tang, C. (2014). Natural gum rosin thin films nanopatterned by poly(styrene)-block-poly(4-vinylpyridine) block copolymer. *RSC Advances*, 4(60), 32024–32030. <https://doi.org/10.1039/c4ra04296d>
- Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., & Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179–199. <https://doi.org/10.1016/J.JHAZMAT.2017.10.014>
- Haider, A., Haider, S., & Kang, I. (2018). A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. *Arabian Journal of Chemistry*, 11(8), 1165–1188. <https://doi.org/10.1016/J.ARABJC.2015.11.015>
- Hall, D. E., Zerbe, P., Jancsik, S., Quesada, A. L., Dullat, H., Madilao, L. L., Yuen, M., & Bohlmann, J. (2013). Evolution of Conifer Diterpene Synthases: Diterpene Resin Acid Biosynthesis in Lodgepole Pine and Jack Pine Involves Monofunctional and

- Bifunctional Diterpene Synthases. *Plant Physiology*, 161(2), 600. <https://doi.org/10.1104/PP.112.208546>
- Hambleton, A., Fabra, M. J., Debeaufort, F., Dury-Brun, C., & Voilley, A. (2009). Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds. *Journal of Food Engineering*, 93(1), 80–88. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2009.01.001>
- Harborne, J. B. (1973). The Terpenoids. In *Phytochemical Methods* (pp. 100–141). Springer Heidelberg Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-5570-7_3
- Harima Chemicals Group Inc. (2021). *Rosin Production and Rosin Market*. https://www.harima.co.jp/en/pine_chemicals/rosin3.html
- Harvey A, N. (1942). Synthetic Resins and Allied Plastics. *Journal of Chemical Education*, 19(1), 398–398. <https://doi.org/10.1038/152398a0>
- Hernández, B., Sáenz, C., Alberdi, C., & Diñeiro, J. M. (2016). CIELAB color coordinates versus relative proportions of myoglobin redox forms in the description of fresh meat appearance. *Journal of Food Science and Technology*, 53(12), 4159. <https://doi.org/10.1007/S13197-016-2394-6>
- Hill, R. G. (2005). Polymers. *Biomaterials, Artificial Organs and Tissue Engineering*, 37–47. <https://doi.org/10.1533/9781845690861.1.37>
- Hofmann, M. (2014). 3D printing gets a boost and opportunities with polymer materials. In *ACS Macro Letters* (Vol. 3, Issue 4, pp. 382–386). <https://doi.org/10.1021/mz4006556>
- Hohne, G. W. H., Hemminger, W., & Flammersheim, H.-J. (2019). Differential Scanning Calorimetry. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-06710-9>
- Hong, M., & Chen, E. Y. X. (2019). Future Directions for Sustainable Polymers. *Trends in Chemistry*, 1(2), 148–151. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2019.03.004>
- Huang, C. Y. (2018). *Extrusion-based 3D Printing and Characterization of Edible Materials*. 8–25. <https://uwspace.uwaterloo.ca/handle/10012/12899>

- Huneault, M. A., & Li, H. (2012). Preparation and properties of extruded thermoplastic starch/polymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 126(SUPPL. 1), 96–108. <https://doi.org/10.1002/app.36724>
- Inkson, B. J. (2016). Scanning Electron Microscopy (SEM) and Transmission Electron Microscopy (TEM) for Materials Characterization. In *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods* (pp. 17–43). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100040-3.00002-X>
- International Standards Organization. (2003). *ISO 868:2003 - Plastics and ebonite -- Determination of indentation hardness by means of a durometer (Shore hardness)*. ISO.
- International Standards Organization. (2008). *ISO 62:2008 Plastics -- Determination of water absorption*.
- International Standards Organization. (2010). *ISO 179-1:2010 - Plastics — Determination of Charpy impact properties/ Part 1: Non-instrumented impact test* (p. 22). ISO.
- International Standards Organization. (2011). *ISO 178:2011 - Plastics - Determination of flexural properties*. In *ISO* (p. 19). ISO. <https://doi.org/10.1039/c0cp01060j>
- International Standards Organization. (2012a). *ISO 527-1:2012 - Plastics -- Determination of tensile properties -- Part 1: General principles*. <https://doi.org/10.1039/c0cp01060j>
- International Standards Organization. (2012b). *ISO 527-2. Plastics-- Determination of tensile properties-- Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. <https://doi.org/10.1039/c0cp01060j>
- International Standards Organization. (2013a). *ISO 75-1:2013 - Plastics -- Determination of temperature of deflection under load -- Part 1: General test method*. ISO. <https://doi.org/10.1039/c0cp01060j>
- International Standards Organization. (2013b). *ISO 75-2:2013 - Plastics -- Determination of temperature of deflection under load -- Part 1: Plastics and ebonite*. <https://doi.org/10.1039/c0cp01060j>
- International Standards Organization. (2013c). *ISO 472:2013(en), Plastics — Vocabulary*.

- International Standards Organization. (2016). *ISO 20200 Plastics — Determination of the degree of disintegration of plastic materials under simulated composting conditions in a laboratory-scale test*.
- J. Langenheim. (1990). Plant Resins. *American Scientist*, 78(1), 16–24.
- Jaworek, A. (2007). Micro- and nanoparticle production by electrospraying. *Powder Technology*, 176(1), 18–35. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.01.035>
- Jaworek, A., Krupa, A., Lackowski, M., Sobczyk, A. T., Czech, T., Ramakrishna, S., Sundarrajan, S., & Pliszka, D. (2009). Electrospinning and electrospraying techniques for nanocomposite non-woven fabric production. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*, 75(4), 77–81.
- Jaworek, A., & Sobczyk, A. T. (2008). Electrospinning route to nanotechnology: An overview. *Journal of Electrostatics*, 66(3–4), 197–219. <https://doi.org/10.1016/j.elstat.2007.10.001>
- Jian, J., Xiangbin, Z., & Xianbo, H. (2020). An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 3(1), 19–26. <https://doi.org/10.1016/J.AIEPR.2020.01.001>
- Jiang, L., & Zhang, J. (2013). Biodegradable Polymers and Polymer Blends. *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, 109–128. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-2834-3.00006-9>
- Jindal, R., Sharma, R., Maiti, M., Kaur, A., Sharma, P., Mishra, V., & Jana, A. K. (2017). Synthesis and characterization of novel reduced Gum rosin-acrylamide copolymer-based nanogel and their investigation for antibacterial activity. *Polymer Bulletin*, 74(8), 2995–3014. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1877-y>
- Karlberg, A.-T. (2000). Colophony. In *Handbook of Occupational Dermatology* (pp. 509–516). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-662-07677-4_64
- Karlberg, A.-T. (2012). Colophony: Rosin in Unmodified and Modified Form. In *Kanerva's Occupational Dermatology*, (Vols. 1–3, pp. 467–479). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-02035-3>

- Keeling, C. I., & Bohlmann, J. (2006). Diterpene resin acids in conifers. In *Phytochemistry* (Vol. 67, Issue 22, pp. 2415–2423). <https://doi.org/10.1016/j.phytochem.2006.08.019>
- Khan, M. K. I., Nazir, A., & Maan, A. A. (2017). Electro spraying: a Novel Technique for Efficient Coating of Foods. *Food Engineering Reviews*, 9(2), 112–119. <https://doi.org/10.1007/s12393-016-9150-6>
- Kim, G., Yoon, H., & Park, Y. (2010). Drug release from various thicknesses of layered mats consisting of electrospun polycaprolactone and polyethylene oxide micro/nanofibers. *Applied Physics A* 2010 100:4, 100(4), 1197–1204. <https://doi.org/10.1007/S00339-010-5785-Y>
- Kizil, R., Irudayaraj, J., & Seetharaman, K. (2002). Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(14), 3912–3918. <https://doi.org/10.1021/jf011652p>
- Kleeberg, I., Hetz, C., Kroppenstedt, R. M., Müller, R. J., & Deckwer, W. D. (1998). Biodegradation of Aliphatic-Aromatic Copolyesters by *Thermomonospora fusca* and Other Thermophilic Compost Isolates. *Applied and Environmental Microbiology*, 64(5), 1731. <https://doi.org/10.1128/aem.64.5.1731-1735.1998>
- Klinker, G., Shafer, S. A., & Kanade, T. (1988). The Measurement of Highlights in Color Images. *International Journal*, 32, 7–32.
- Kodre, K., Attarde, S., Yendhe, P., Patil, R., & Barge, V. (2014). Differential Scanning Calorimetry: A Review. Kodre. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*, 3(3), 11–22.
- Koenig, J. (1983). Fourier Transform Infrared Spectroscopy of Polymers. *Advances in Polymer Science*, 54, 87–152. <https://doi.org/10.1016/b978-008043417-9/50037-4>
- Krevelen, D. W. van (Dirk W., & Nijenhuis, K. te. (2009). *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. Elsevier.
- Kumar, S., & Gupta, S. K. (2013). Rosin: a naturally derived excipient in drug delivery systems. *Polimery w Medycynie*, 43(1), 45–48. <https://doi.org/10.1364/JOSAA.22.001380>

- Kumooka, Y. (2008). Analysis of rosin and modified rosin esters in adhesives by matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS). *Forensic Science International*, 176(2–3), 111–120. <https://doi.org/10.1016/j.forsciint.2007.07.009>
- Kwok, D. Y. Y., & Neumann, A. W. W. U. (1999). Contact angle measurement and contact angle interpretation. In *Advances in Colloid and Interface Science* (Vol. 81, Issue 3). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(98\)00087-6](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(98)00087-6)
- Lakshmana, P. S., Shirwaikar, A., Shirwaikar, A., & Kumar, A. (2009). Formulation and evaluation of sustained release microspheres of rosin containing aceclofenac. *Ars Pharmaceutica*, 50(2), 51–62. <http://farmacia.ugr.es/ars/FechadeRecepción>
- Lakshmikumar, V., & Sridharan, V. (2018). Global impact of the modern chemical industry. In *Pine Chemical Association, Inc.* https://www.pinechemicals.org/resource/resmgr/Studies/PCA-_Global_Impact_of_the_Mo.pdf
- Lazzarotto, M., Zavattieri Ruiz, H., da Silveira Lazzarotto, R. S., Schnitzler, E., Teixeira, Teixeirade Moraes, M. L., Cambuim, J., dos Santos, W., & de Aguiar, A. V. (2014). Use of thermogravimetry analysis to quantify total volatile fraction in pine resin. *IX Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria 09 a 12 de Novembro de 2014 – Serra Negra – SP - Brasil Use, February 2015*, 1–4.
- Leon-Bejarano, M., Durmus, Y., Ovando-Martínez, M., & Simsek, S. (2020). Physical, barrier, mechanical, and biodegradability properties of modified starch films with nut by-products extracts. *Foods*, 9(2), 226–243. <https://doi.org/10.3390/foods9020226>
- Li, X., Ai, X., Pan, H., Yang, J., Gao, G., Zhang, H., Yang, H., & Dong, L. (2018). The morphological, mechanical, rheological, and thermal properties of PLA/PBAT blown films with chain extender. *Polymers for Advanced Technologies*, 29(6), 1706–1717. <https://doi.org/10.1002/pat.4274>
- Li, Y., Leung, P., Yao, L., Song, Q. W., & Newton, E. (2006). Antimicrobial effect of surgical masks coated with nanoparticles. *Journal of Hospital Infection*, 62(1), 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhin.2005.04.015>

- Li, Y., Liu, X., Zhang, Q., Wang, B., Yu, C., Rashid, H. U., Xu, Y., Ma, L., & Lai, F. (2018). Characteristics and kinetics of rosin pentaerythritol ester via oxidation process under ultraviolet irradiation. *Molecules*, 23(11), 2816. <https://doi.org/10.3390/molecules23112816>
- Liang, Y., Ju, J., Deng, N., Zhou, X., Yan, J., Kang, W., & Cheng, B. (2018). Superhydrophobic self-cleaning bead-like SiO₂@PTFE nanofiber membranes for waterproof-breathable applications. *Applied Surface Science*, 442, 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.126>
- Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J. J., Gurr, M., Mülhaupt, R., Ligon, S. C., Liska, R., Stampfl, J. J., Gurr, M., & Mulhaupt, R. (2017). Polymers for 3D Printing and Customized Additive Manufacturing. *Chemical Reviews*, 117(15), 10212–10290. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00074>
- Lim, I. C. (1979). *Novel method for reducing the processing temperature of thermoplastic polymers.*
- Liu, G., Gu, Z., Hong, Y., Cheng, L., & Li, C. (2017). Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications. *Journal of Controlled Release*, 252, 95–107. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2017.03.016>
- Liu, G., Wu, G., Chen, J., & Kong, Z. (2016). Synthesis, modification and properties of rosin-based non-isocyanate polyurethanes coatings. *Progress in Organic Coatings*, 101, 461–467. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.09.019>
- Liu, J. L., Liu, X. M., Li, W. G., Ma, L., & Shen, F. (2014). Kinetics of gum rosin oxidation under 365 nm ultraviolet irradiation. *Monatshefte Fur Chemie*, 145(1), 209–212. <https://doi.org/10.1007/s00706-013-1014-7>
- Liu, L., Li, S., Garreau, H., & Vert, M. (2000). Selective Enzymatic Degradations of Poly(l-lactide) and Poly(ε-caprolactone) Blend Films. *Biomacromolecules*, 1(3), 350–359. <https://doi.org/10.1021/BM000046K>
- LoPiccolo, O. S. (2011). Building Plastic. In *Building Materials in Civil Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-1-84569-955-0.50011-6>

- Lovera, D., Márquez, L., Balsamo, V., Taddei, A., Castelli, C., & Müller, A. J. (2007). Crystallization, Morphology, and Enzymatic Degradation of Polyhydroxybutyrate/Polycaprolactone (PHB/PCL) Blends. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 208(9), 924–937. <https://doi.org/10.1002/MACP.200700011>
- Luo, M. R. (2015). CIELAB. In *Encyclopedia of Color Science and Technology* (pp. 1–7). Springer Berlin Heidelberg. https://doi.org/10.1007/978-3-642-27851-8_11-1
- Mahendra, V. (2019). Rosin Product Review. *Applied Mechanics and Materials*, 890, 77–91. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amm.890.77>
- Maiti, S., Ray, S. S., & Kundu, A. K. (1989). Rosin: a renewable resource for polymers and polymer chemicals. *Progress in Polymer Science*, 14(3), 297–338. [https://doi.org/10.1016/0079-6700\(89\)90005-1](https://doi.org/10.1016/0079-6700(89)90005-1)
- Mamun, A., & Okui, N. (2014). Miscibility and Thermal Studies of Isotactic Polystyrene and Poly (Cyclohexyl Methacrylate) Blends. *International Journal of Novel Research in Physics Chemistry & Mathematics*, 1(1), 1–5.
- Mandaogade, P. M., Satturwar, P. M., Fulzele, S. v., Gogte, B. B., & Dorle, A. K. (2002). Rosin derivatives: novel film forming materials for controlled drug delivery. *Reactive and Functional Polymers*, 50(3), 233–242. [https://doi.org/10.1016/S1381-5148\(01\)00117-1](https://doi.org/10.1016/S1381-5148(01)00117-1)
- Marilys, B. (2013). Características diferenciales de la resina. *II Simposio Internacional de Resinas Naturales*, 182–187.
- Marmur, A. (2006). Soft contact: measurement and interpretation of contact angles. *Soft Matter*, 2(1), 12–17. mm
- Mathew, A. P., & Dufresne, A. (2002). Plasticized waxy maize starch: Effect of polyols and relative humidity on material properties. *Biomacromolecules*, 3(5), 1101–1108. <https://doi.org/10.1021/bm020065p>
- McKeen, L. (2012a). Introduction to the Physical, Mechanical, and Thermal Properties of Plastics and Elastomers. *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers*, 57–84. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-2598-4.00003-4>

- McKeen, L. (2012b). Renewable Resource and Biodegradable Polymers. In *The Effect of Sterilization on Plastics and Elastomers* (pp. 305–317). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-2598-4.00012-5>
- McKeen, L. W. (2012). Environmentally Friendly Polymers. *Permeability Properties of Plastics and Elastomers*, 287–304. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3469-0.10013-X>
- Mclauchlin, A. R., & Thomas, N. L. (2012). Biodegradable polymer nanocomposites. *Advances in Polymer Nanocomposites: Types and Applications*, 398–430. <https://doi.org/10.1533/9780857096241.2.398>
- Menard, K. (2006). Dynamic Mechanical Allodynia. In *Dynamic Mechanical Analysis*. Taylor & Francis Group. https://doi.org/10.1007/978-3-540-29805-2_1224
- Menard, K. P. (2008). *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction, Second Edition*. <http://books.google.com/books?id=qdd7mYa7ZdEC&pgis=1>
- Menczel, J. D., & Prime, R. Bruce. (2008). Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Wiley. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>
- Mendes, J. F., Paschoalin, R. T., Carmona, V. B., Sena Neto, A. R., Marques, A. C. P., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., Medeiros, E. S., & Oliveira, J. E. (2016). Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 137, 452–458. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.10.093>
- Meneses, J., Corrales, C., & Valencia, M. (2007). Síntesis y caracterización de un polímero biodegradable a partir del almidón de yuca. *Revista EIA*, 8, 57–67.
- Mills, J. S., & White, R. (1977). Natural Resins of Art and Archaeology Their Sources, Chemistry, and Identification. *Studies in Conservation*, 22(1), 12–31. <https://doi.org/10.1179/sic.1977.003>
- Mitchell, G. R., Mahendra, V., & Sousa, D. (2018). Biopolymers Based on Rosin. *Current Research in Biopolymers*, 2018(01), 6. <https://doi.org/10.29011/CRBP-102>

- Mohanty, S., & Nayak, S. K. (2012). Biodegradable Nanocomposites of Poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) and Organically Modified Layered Silicates. *Journal of Polymers and the Environment*, 20(1), 195–207. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0408-z>
- Momsen, H. H. (2005). A Guide to Understanding Color. In *Printwear* (Vol. 18, Issue 8, pp. 32–36). <https://doi.org/10.1002/9781119272946.ch10>
- Morgan, J., Townley, S., Kemble, G., & Smith, R. (2002). Measurement of physical and mechanical properties of beeswax. *Materials Science and Technology*, 18(4), 463–467. <https://doi.org/10.1179/026708302225001714>
- Moustafa, H., el Kissi, N., Abou-Kandil, A. I., Abdel-Aziz, M. S., Dufresne, A., Kissi, N. el, Abou-Kandil, A. I., Abdel-Aziz, M. S., & Dufresne, A. (2017). PLA/PBAT bionanocomposites with antimicrobial natural rosin for green packaging. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(23), 20132–20141. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b05557>
- Moustafa, H., Guizani, C., Dupont, C., Martin, V., Jeguirim, M., & Dufresne, A. (2017). Utilization of torrefied coffee grounds as reinforcing agent to produce high-quality biodegradable PBAT composites for food packaging applications. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 5(2), 1906–1916. https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B02633/SUPPL_FILE/SC6B02633_SI_001.PDF
- Müller, A., & Michell, R. M. (2016). Differential Scanning Calorimetry of Polymers. In *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*. Wiley Online Library.
- Müller, R. J., Kleeberg, I., & Deckwer, W. D. (2001). Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents. *Journal of Biotechnology*, 86(2), 87–95. [https://doi.org/10.1016/S0168-1656\(00\)00407-7](https://doi.org/10.1016/S0168-1656(00)00407-7)
- Munshi, A. M., Singh, V. N., Kumar, M., & Singh, J. P. (2008). Effect of nanoparticle size on sessile droplet contact angle. *Journal of Applied Physics*, 103(8), 084315. <https://doi.org/10.1063/1.2912464>

- Muthuraj, R., Misra, M., & Mohanty, A. K. (2015). Hydrolytic degradation of biodegradable polyesters under simulated environmental conditions. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(27), 1–13. <https://doi.org/10.1002/app.42189>
- Narayanan, M., Loganathan, S., Valapa, R. B., Thomas, S., & Varghese, T. O. (2017). UV protective poly(lactic acid)/rosin films for sustainable packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 99, 37–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.01.152>
- Nayak, S. K. (2010). Biodegradable PBAT/Starch Nanocomposites. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 49, 1406–1418. https://doi.org/10.1007/978-81-322-2470-9_2
- Ngo, T. D., Kashani, A., Imbalzano, G., Nguyen, K. T. Q., & Hui, D. (2018). Additive manufacturing (3D printing): A review of materials, methods, applications and challenges. In *Composites Part B: Engineering* (Vol. 143, pp. 172–196). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.02.012>
- Nicholas, K. M. (Ed.). (2014). *Selective Catalysis for Renewable Feedstocks and Chemicals* (Vol. 353). Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-08654-5>
- Nirmala, R., Baek, W. il, Navamathavan, R., Kim, T. W., Kalpana, D., Park, M., Kim, H. Y., & Park, S. J. (2014). Bactericidal efficacy of electrospun rosin/poly(ϵ -caprolactone) nanofibers. *Macromolecular Research*, 22(2), 139–145. <https://doi.org/10.1007/s13233-014-2017-x>
- Nirmala, R., Woo-il, B., Navamathavan, R., Kim, H. Y., & Park, S.-J. (2015). Preparation and Characterizations of Rosin Based Thin Films and Fibers. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(6), 4653–4659. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9596>
- Ochoa-Yepes, O., Medina-Jaramillo, C., Guz, L., & Famá, L. (2018). Biodegradable and Edible Starch Composites with Fiber-Rich Lentil Flour to Use as Food Packaging. *Starch/Staerke*, 70(7–8), 1700222–1700230. <https://doi.org/10.1002/star.201700222>
- Oniszczyk, T., & Janssen, L. P. B. M. (2009). Influence of Addition of Fiber on the Mechanical Properties of TPS Moldings. In *Thermoplastic Starch*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

- Ortega, María; Garrido, Beatriz; Suarez, María, Camacho, Pedro; Martínez, S. (2013). *Guía básica de trabajos de resinación en pinares* (A. P. Y. D. S. – PRODESE, Ed.).
- Paiva, D., Pereira, A. M., Pires, A. L., Martins, J., Carvalho, L. H., & Magalhães, F. D. (2018). Reinforcement of Thermoplastic Corn Starch with Crosslinked Starch/Chitosan Microparticles. *Polymers* 2018, Vol. 10, Page 985, 10(9), 985. <https://doi.org/10.3390/POLYM10090985>
- Pan, H., Ju, D., Zhao, Y., Wang, Z., Yang, H., Zhang, H., & Dong, L. (2016). Mechanical properties, hydrophobic properties and thermal stability of the biodegradable poly(butylene adipate-co-terephthalate)/maleated thermoplastic starch blown films. *Fibers and Polymers*, 17(10), 1540–1549. <https://doi.org/10.1007/s12221-016-6379-x>
- Parandoush, P., & Lin, D. (2017). A review on additive manufacturing of polymer-fiber composites. In *Composite Structures* (Vol. 182, pp. 36–53). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.088>
- Parker, M. J. (2000). Test Methods for Physical Properties. In *Comprehensive Composite Materials* (pp. 183–226). <https://doi.org/10.1016/b0-08-042993-9/00074-7>
- Pathak, Y. v., & Dorle, A. K. (1986). Evaluation of pentaerythritol (rosin) ester gum as coating materials. *Pharmacy, Drug Development and Industrial*, 12(11), 2217–2229.
- Pathak, Y. v., & Dorle, A. K. (1990). Rosin and rosin derivatives as hydrophobic matrix materials for controlled release of drugs. *Drug Design and Delivery*, 6(3), 223–227. <https://europepmc.org/article/med/2076181>
- Pathak, Y. v., Nikore, R. L., & Dorle, A. K. (1985). Study of Rosin and Rosin esters as coating materials. *International Journal of Pharmaceutics*, 24(2–3), 351–354. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(85\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0378-5173(85)90033-X)
- Patidar, D., Agrawal, S., & Saxena, N. S. (2011). Storage modulus and glass transition behaviour of Cds/PMMA nanocomposites. *Journal of Experimental Nanoscience*, 6(4), 441–449. <https://doi.org/10.1080/17458080.2010.509870>
- Pavon, C., Aldas, M., de la Rosa-Ramírez, H., López-Martínez, J., & Arrieta, M. P. (2020). Improvement of PBAT Processability and Mechanical Performance by Blending with

- Pine Resin Derivatives for Injection Moulding Rigid Packaging with Enhanced Hydrophobicity. *Polymers*, 12(12), 2891. <https://doi.org/10.3390/polym12122891>
- Pavon, C., Aldas, M., López-Martínez, J., & Ferrándiz, S. (2020). New Materials for 3D-Printing Based on Polycaprolactone with Gum Rosin and Beeswax as Additives. *Polymers*, 12(2), 334. <https://doi.org/10.3390/polym12020334>
- Pavon, C., Aldas, M., López-Martínez, J., Hernández-Fernández, J., & Patricia Arrieta, M. (2021). Films based on thermoplastic starch blended with pine resin derivatives for food packaging. *Foods*, 10(6), 1171. <https://doi.org/10.3390/foods10061171>
- Pawlak, F., Aldas, M., López-Martínez, J., & Samper, M. D. (2019). Effect of Different Compatibilizers on Injection-Molded Green Fiber-Reinforced Polymers Based on Poly(lactic acid)-Maleinized Linseed Oil System and Sheep Wool. *Polymers*, 11(9), 1514. <https://doi.org/10.3390/polym11091514>
- Pellis, A., Malinconico, M., Guarneri, A., & Gardossi, L. (2021). Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green. *New Biotechnology*, 60, 146–158. <https://doi.org/10.1016/J.NBT.2020.10.003>
- Pereira da Silva, J. S., Farias da Silva, J. M., Soares, B. G., & Livi, S. (2017). Fully biodegradable composites based on poly(butylene adipate-co-terephthalate)/peach palm trees fiber. *Composites Part B: Engineering*, 129, 117–123. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESB.2017.07.088>
- Pereira-da-silva, M. D. A., & Ferri, F. A. (2017). Scanning Electron Microscopy. In *Nanocharacterization Techniques*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-49778-7/00001-1>
- Perkins, W. G. (1999). Polymer toughness and impact resistance. *Polymer Engineering and Science*, 39(12), 2445–2460. <https://doi.org/10.1002/pen.11632>
- Phillips, M. A., & Croteau, R. B. (1999). Resin-based defenses in conifers. In *Trends in Plant Science* (Vol. 4, Issue 5, pp. 184–190). Elsevier Current Trends. [https://doi.org/10.1016/S1360-1385\(99\)01401-6](https://doi.org/10.1016/S1360-1385(99)01401-6)

- Picardo, A., Pinillos, F., & Andrade Camacho, M. (2009). *La resina: Herramienta de conservacion de nuestra pines.* http://contenidos.educarex.es/mci/2009/43/TEMA2/resina_epoxidicas.pdf
- Plastics Europe Market Research Group (PEMRG). (2021). Plastics-the Facts 2021 An analysis of European plastics production, demand and waste data. In *PlasticEurope*.
- Pratapwar, A. S., & Sakarkar, D. M. (2015). Applications of rosin derivatives in the development of novel drug delivery system (NDDS) : a contemporary view. *Journal of Quality Assurance and Pharma Analysis*, 1(1), 100–109.
- Prez-Magario, S., & Gonzalez-SanJose, M. L. (2002). Prediction of red and rosé wine CIELab parameters from simple absorbance measurements. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 82(11), 1319–1324. <https://doi.org/10.1002/jsfa.1191>
- Prime, R. B., Bair, H. E., & Gallagher, P. K. (2009). THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS (TGA). In *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* (pp. 241–317).
- Qian, W., Li, X.-Y., Yu, D.-G., Yang, J.-H., Wang, X., Williams, G. R., & Li, Y. (2011). Polymer-based nanoparticulate solid dispersions prepared by a modified electrospraying process. *Journal of Biomedical Science and Engineering*, 04(12), 741–749. <https://doi.org/10.4236/jbise.2011.412091>
- Queiroz, A. U. B., & Collares-Queiroz, F. P. (2009). Innovation and industrial trends in bioplastics. *Polymer Reviews*, 49(2), 65–78. <https://doi.org/10.1080/15583720902834759>
- Ramani, C. C., Puranik, P. K., & Dorle, A. K. (1996). Study of diabetetic acid as matrix forming material. *International Journal of Pharmaceutics*, 137(1), 11–19. [https://doi.org/10.1016/0378-5173\(95\)04268-7](https://doi.org/10.1016/0378-5173(95)04268-7)
- Rani, G. U., & Sharma, S. (2021). Biopolymers, Bioplastics and Biodegradability: An Introduction. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00131-0>
- Ray, S. S., Park, Y. I., Park, H., Nam, S. E., Kim, I. C., & Kwon, Y. N. (2020). Surface innovation to enhance anti-droplet and hydrophobic behavior of breathable

- compressed-polyurethane masks. *Environmental Technology and Innovation*, 20, 101093. <https://doi.org/10.1016/j.eti.2020.101093>
- Redfern, J. P. A. C. (1963). Thermogravimetric Analysis. *Analys*, 88.
- Redfern, J. P. A. C. (2017). An Overview of Thermal Analysis of Polymers. *ASEAN Journal on Science and Technology for Development*, 3(1), 36–54. <https://doi.org/10.29037/AJSTD.220>
- Renewable Carbon NEWS. (2014). *SABIC launches new renewable polyolefins portfolio - Renewable Carbon News*. <https://renewable-carbon.eu/news/sabic-launches-new-renewable-polyolefins-portfolio/>
- Reshmy, R., Philip, E., Vaisakh, P. H., Sindhu, R., Binod, P., Madhavan, A., Pandey, A., Sirohi, R., & Tarafdar, A. (2021). Biodegradable polymer composites. *Biomass, Biofuels, Biochemicals*, 393–412. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821888-4.00003-4>
- Rifé Lamprecht, M. del P. (1949). *Investigación sobre nuevos derivados de la colofonia*.
- Rodrigues-Corrêa, K. C. da S., de Lima, J. C., & Fett-Neto, A. G. (2012). Pine oleoresin: Tapping green chemicals, biofuels, food protection, and carbon sequestration from multipurpose trees. In *Food and Energy Security* (Vol. 1, Issue 2, pp. 81–93). Wiley-Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1002/fes3.13>
- Rodríguez, F., Cohen, C., Ober, C. K., & Archer, L. A. (2014). Principles of Polymer Systems. In *Principles of Polymer Systems* (sixth ed). CRC Press, Taylor and Francis Group. <https://doi.org/10.1201/B17873>
- Rodríguez-García, A., Martín, J. A., López, R., Sanz, A., & Gil, L. (2016). Effect of four tapping methods on anatomical traits and resin yield in Maritime pine (*Pinus pinaster* Ait.). *Industrial Crops and Products*, 86, 143–154. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.033>
- Rofifah, D. (2020). *Tierra de Pinares*.
- Rojas-Lema, S., Torres-Giner, S., Quiles-Carrillo, L., Gomez-Caturla, J., Garcia-Garcia, D., & Balart, R. (2021). On the use of phenolic compounds present in citrus fruits and

- grapes as natural antioxidants for thermo-compressed bio-based high-density polyethylene films. *Antioxidants*, 10(1), 1–23. <https://doi.org/10.3390/antiox10010014>
- Rosato, D. v., Rosato, D. v., & Rosato, M. v. (2004). EXTRUSION. *Plastic Product Material and Process Selection Handbook*, 227–281. <https://doi.org/10.1016/B978-185617431-2/50008-6>
- Rudin, A., & Choi, P. (2013). Biopolymers. In *The Elements of Polymer Science & Engineering* (3rd ed., pp. 521–535). Elsevier. <https://doi.org/10.1201/b12048>
- Runt, J., & Huang, J. (2002). Polymer blends and copolymers. In *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry* (Vol. 3, pp. 273–294). [https://doi.org/10.1016/S1573-4374\(02\)80011-5](https://doi.org/10.1016/S1573-4374(02)80011-5)
- Samper, M. D., Bertomeu, D., Arrieta, M. P., Ferri, J. M., López-Martínez, J., Bartomeu, D., Arrieta, M. P., Ferri, J. M., & López-Martínez, J. (2018). Interference of biodegradable plastics in the polypropylene recycling process. *Materials*, 11(10), 1–18. <https://doi.org/10.3390/ma11101886>
- Sarasini, F., Tirillò, J., Puglia, D., Dominici, F., Santulli, C., Boimau, K., Valente, T., & Torre, L. (2017). Biodegradable polycaprolactone-based composites reinforced with ramie and borassus fibres. *Composite Structures*, 167, 20–29. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSTRUCT.2017.01.071>
- Sarasini, F., Tirillò, J., Zuurro, A., Maffei, G., Lavecchia, R., Puglia, D., Dominici, F., Luzi, F., Valente, T., & Torre, L. (2018). Recycling coffee silverskin in sustainable composites based on a poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) matrix. *Industrial Crops and Products*, 118, 311–320. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2018.03.070>
- Satturwar, P. M., Fulzele, S. v., & Dorle, A. K. (2003). Biodegradation and in vivo biocompatibility of rosin: A natural film-forming polymer. *AAPS PharmSciTech*, 4(4). <https://doi.org/10.1208/pt040455>
- Satturwar, P. M., Fulzele, S. v., Panyam, J., Mandaogade, P. M., Mundhada, D. R., Gogte, B. B., Labhasetwar, V., & Dorle, A. K. (2004). Evaluation of new rosin derivatives for pharmaceutical coating. *International Journal of Pharmaceutics*, 270(1–2), 27–36. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2003.10.021>

- Satturwar, P. M., Mandaogade, P. M., Fulzele, S. v, Darwhekar, G. N., Joshi, S. B., & Dorle, A. K. (2002). Synthesis and Evaluation of Rosin-Based Polymers as Film Coating Materials. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, 28(4), 381–387. www.dekker.com
- Savluchinske-Feio, S., Curto, M. J. M., Gigante, B., & Roseiro, J. C. (2006). Antimicrobial activity of resin acid derivatives. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 72(3), 430–436. <https://doi.org/10.1007/s00253-006-0517-0>
- Scalarone, D., Lazzari, M., & Chiantore, O. (2002). Ageing behaviour and pyrolytic characterisation of diterpenic resins used as art materials: Colophony and Venice turpentine. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 64(2), 345–361. [https://doi.org/10.1016/S0165-2370\(02\)00046-3](https://doi.org/10.1016/S0165-2370(02)00046-3)
- Sessini, V., Arrieta, M. P., Raquez, J. M., Dubois, P., Kenny, J. M., & Peponi, L. (2019). Thermal and composting degradation of EVA/Thermoplastic starch blends and their nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*, 159, 184–198. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.025>
- Sheorey, D. S., & Dorle, A. K. (1991). Release kinetics of drugs from rosin-glycerol ester microcapsules prepared by solvent evaporation technique. In *J. MICROENCAPSULATION* (Vol. 8, Issue 2).
- Sheoreyt, D. S., & Dorle, A. K. (1990). Preparation and in vitro evaluation of rosin microcapsules: solvent evaporation technique. In *J. MICROENCAPSULATION* (Vol. 7, Issue 2).
- Shrivastava, A. (2018). Plastic Properties and Testing. *Introduction to Plastics Engineering*, 49–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-39500-7.00003-4>
- Shuster, M., Narkis, M., & Siegmann, A. (1994). Polymeric antiplasticization of polycarbonate with polycaprolactone. *Polymer Engineering & Science*, 34(21), 1613–1618. <https://doi.org/10.1002/PEN.760342106>
- Sierra-Alvarez, R., & Lettinga, G. (1990). The methanogenic toxicity of wood resin constituents. *Biological Wastes*, 33(3), 211–226. [https://doi.org/10.1016/0269-7483\(90\)90006-E](https://doi.org/10.1016/0269-7483(90)90006-E)

- Sifontes, Á. B., Gutierrez, B., Mónaco, A., Yanez, A., Díaz, Y., Méndez, F. J., Llovera, L., Cañizales, E., & Brito, J. L. (2014). Preparation of functionalized porous nano- γ -Al₂O₃ powders employing colophony extract. *Biotechnology Reports*, 4(1), 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.btre.2014.07.001>
- Silvestre, A. J. D., & Gandini, A. (2008). Rosin: Major Sources, Properties and Applications. In *Monomers, Polymers and Composites from Renewable resources* (pp. 67–88). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045316-3.00004-1>
- Simonot, L., Hébert, M., & Dupraz, D. (2011). Goniocolorimetry: From measurement to representation in the CIELAB color space. *Color Research and Application*, 36(3), 169–178. <https://doi.org/10.1002/col.20605>
- Singh, A., Gu, Y., Castellarin, S. D., Kitts, D. D., & Pratap-Singh, A. (2020). Development and Characterization of the Edible Packaging Films Incorporated with Blueberry Pomace. *Foods*, 9(11), 1599. <https://doi.org/10.3390/foods9111599>
- Singh, M., Singh, R., & Dhama, M. K. (2020). Biocompatible Thermoplastics as Implants/Scaffold. *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-820352-1.00012-2>
- Sipponen, A., & Laitinen, K. (2011). Antimicrobial properties of natural coniferous rosin in the European Pharmacopoeia challenge test. *Apmis*, 119(10), 720–724. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0463.2011.02791.x>
- Smith, B. (2011). *Fundamental of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (Segunda). CRC Press Taylor & Francis Group.
- Smith, P. (2007). Metallic Materials for Piping Components. *The Fundamentals of Piping Design*, 115–136. <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-04-3.50012-6>
- Song, J. H., Murphy, R. J., Narayan, R., & Davies, G. B. H. (2009). Biodegradable and compostable alternatives to conventional plastics. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences*, 364(1526), 2127–2139. <https://doi.org/10.1098/rstb.2008.0289>

- Stansbury, J. W., & Idacavage, M. J. (2016). 3D printing with polymers: Challenges among expanding options and opportunities. *Dental Materials*, 32(1), 54–64. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.09.018>
- Stuart, B. (2015). Infrared spectroscopy. *Food Engineering Series*, 73–101. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-0311-5_4
- Taguet, A., Huneault, M. A., & Favis, B. D. (2009). Interface/morphology relationships in polymer blends with thermoplastic starch. *Polymer*, 50(24), 5733–5743. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2009.09.055>
- Tcharkhtchi, A., Abbasnezhad, N., Zarbini Seydani, M., Zirak, N., Farzaneh, S., & Shirinbayan, M. (2021). An overview of filtration efficiency through the masks: Mechanisms of the aerosols penetration. In *Bioactive Materials* (Vol. 6, Issue 1, pp. 106–122). KeAi Communications Co. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.08.002>
- Tereshatov, V. v., & Senichev, V. Y. (2017). Effect of plasticizers on properties of plasticized materials: Fusible diurethane plasticizers for thermoplastic polyurethane composites. In *Handbook of Plasticizers: Third Edition* (3rd ed, pp. 319–322). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-1-895198-97-3.50012-3>
- Termentzi, A., Fokialakis, N., & Leandros Skaltsounis, A. (2011). Natural Resins and Bioactive Natural Products thereof as Potential Antimicrobial Agents. *Current Pharmaceutical Design*, 17(13), 1267–1290. <https://doi.org/10.2174/138161211795703807>
- Thakur, M., Sharma, A., Chandel, M., & Pathania, D. (2022). Modern applications and current status of green nanotechnology in environmental industry. *Green Functionalized Nanomaterials for Environmental Applications*, 259–281. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823137-1.00010-5>
- Tokiwa, Y., & Suzuki, T. (1977). Hydrolysis of polyesters by lipases. *Nature* 1977 270:5632, 270(5632), 76–78. <https://doi.org/10.1038/270076a0>
- Tsanaktsidis, C. G., Favvas, E. P., Scaltsoyiannes, A. A., Christidis, S. G., Katsidi, E. X., & Scaltsoyiannes, A. v. (2013). Natural resins and their application in antifouling fuel technology: Part I: Improving the physicochemical properties of diesel fuel using natural

- resin polymer as a removable additive. *Fuel Processing Technology*, 114, 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.043>
- Vahedikia, N., Garavand, F., Tajeddin, B., Cacciotti, I., Jafari, S. M., Omid, T., & Zahedi, Z. (2019). Biodegradable zein film composites reinforced with chitosan nanoparticles and cinnamon essential oil: Physical, mechanical, structural and antimicrobial attributes. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 177, 25–32. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2019.01.045>
- Valto, P., Knuutinen, J., & Alén, R. (2012). Overview of analytical procedures for fatty and resin acids in the papermaking process. In *BioResources* (Vol. 7, Issue 4, pp. 6041–6076). <https://doi.org/10.15376/biores.7.4.6041-6076>
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning Electron Microscopy : an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40–44. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2010.10.038>
- Vogler, E. A. (1998). Structure and reactivity of water at biomaterial surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 74(1–3), 69–117. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00040-7](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00040-7)
- Vyazovkin, S. (2012). Thermogravimetric Analysis. In *Characterization of Materials* (pp. 1–12). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/0471266965.com029.pub2>
- Wang, X., Jiang, M., Zhou, Z., Gou, J., & Hui, D. (2017). 3D printing of polymer matrix composites: A review and prospective. In *Composites Part B: Engineering* (Vol. 110, pp. 442–458). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.034>
- Weatherall, I. L., & Coombs, B. D. (1992). Skin Color Measurements in Terms of CIELAB Color Space Values. In *Journal of Investigative Dermatology* (Vol. 99, Issue 4). <https://doi.org/10.1111/1523-1747.ep12616156>
- Wei, X. F., Bohlén, M., Lindblad, C., Hedenqvist, M., & Hakonen, A. (2021). Microplastics generated from a biodegradable plastic in freshwater and seawater. *Water Research*, 198, 117123. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117123>
- Wilbon, P. A., Chu, F., & Tang, C. (2013). Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromolecular Rapid Communications*, 34(1), 8–37. <https://doi.org/10.1002/marc.201200513>

- Wilhelm, H. M., Sierakowski, M. R., Souza, G. P., & Wypych, F. (2003). Starch films reinforced with mineral clay. *Carbohydrate Polymers*, 52(2), 101–110. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(02\)00239-4](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(02)00239-4)
- Wiyono, B., & Tachibana, S. (2008). Maleo- and fumaro-pimaric acids synthesized from Indonesian Pinus merkusii rosin and their sizing properties. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 11(15), 1884–1892. <https://doi.org/10.3923/pjbs.2008.1884.1892>
- Wong, R. B. K., & Lelievre, J. (1981). Viscoelastic behaviour of wheat starch pastes. *Rheologica Acta*, 20(3), 299–307. <https://doi.org/10.1007/BF01678031>
- Yadav, B. K., Gidwani, B., & Vyas, A. (2016). Rosin: Recent advances and potential applications in novel drug delivery system. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, 31(2), 111–126. <https://doi.org/10.1177/0883911515601867>
- Yao, K., & Tang, C. (2013). Controlled polymerization of next-generation renewable monomers and beyond. *Macromolecules*, 46(5), 1689–1712. <https://doi.org/10.1021/ma3019574>
- Yao, T., Deng, Z., Zhang, K., & Li, S. (2019). A method to predict the ultimate tensile strength of 3D printing polylactic acid (PLA) materials with different printing orientations. *Composites Part B: Engineering*, 163, 393–402. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.01.025>
- Yuan, Y., & Lee, R. (2012). Surface science techniques. In *Surface Sciences Techniques* (Vol. 51, Issue 1, pp. 3–34). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-34243-1>
- Zas, R., Touza, R., Sampedro, L., Lario, F. J., Bustingorri, G., & Lema, M. (2020). Variation in resin flow among Maritime pine populations: Relationship with growth potential and climatic responses. *Forest Ecology and Management*, 474, 118351. <https://doi.org/10.1016/J.FORECO.2020.118351>
- Zehetmeyer, G., Meira, S. M. M., Scheibel, J. M. J. M. J. M., de Oliveira, R. V. B., Brandelli, A., & Soares, R. M. D. (2016). Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 133(13), 1–10. <https://doi.org/10.1002/app.43212>

- Zhang, H., Yang, Y., Shen, M., Shang, S., Song, J., Jiang, J., & Song, Z. (2018). Soybean oil-based thermoset reinforced with rosin-based monomer. *Iranian Polymer Journal (English Edition)*, 27(6), 405–411. <https://doi.org/10.1007/s13726-018-0618-5>
- Zhang, J. (2012). *Rosin-based chemicals and polymers*. https://books.google.com.ec/books?hl=es&lr=&id=VwlmDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR1&dq=Zhang+J+Rosin-based+chemicals+and+polymers&ots=doZii-yFn-&sig=GXHBGdgojTZDac4NKYJ_rgj3ucg#v=onepage&q=Zhang J Rosin-based chemicals and polymers&f=false
- Zhang, S., He, Y., Lin, Z., Li, J., & Jiang, G. (2019). Effects of tartaric acid contents on phase homogeneity, morphology and properties of poly (butyleneadipate-co-terephthalate)/thermoplastic starch bio-composites. *Polymer Testing*, 76(January), 385–395. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.04.005>
- Zhang, X., Peng, X., & Zhang, S. W. (2016). Synthetic biodegradable medical polymers: Polymer blends. In *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers: Materials and Properties* (pp. 217–254). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100372-5.00007-6>
- Zhang, Y., Rempel, C., & McLaren, D. (2013). Thermoplastic Starch. In *Innovations in Food Packaging: Second Edition* (pp. 391–412). Academic Press. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394601-0.00016-3>
- Zhao, Q., Tian, H., Chen, L., Zeng, M., Qin, F., Wang, Z., He, Z., & Chen, J. (2021). Interactions between soluble soybean polysaccharide and starch during the gelatinization and retrogradation: Effects of selected starch varieties. *Food Hydrocolloids*, 118, 106765–106779. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.106765>
- Zhenyu, L., & Ce, W. (2015). Effects of Working Parameters on Electrospinning. In Z. Wang (Ed.), *One-Dimensional nanostructures* (Vol. 32, Issue 1, pp. 36–44). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-36427-3>
- Zhu, Y., Romain, C., & Williams, C. K. (2016). Sustainable polymers from renewable resources. *Nature*, 540(7633), 354–362. <https://doi.org/10.1038/nature21001>

Zinkel, D. F. (1989). Naval Stores. In R. J.W. (Ed.), *Natural Products of Woody Plants I* (pp. 953–978). Springer Series in Wood Science. https://doi.org/10.1007/978-3-642-74075-6_26