

RESINAS POLIÉSTER INSATURADAS MODIFICADAS CON ACEITE DE RICINO MALEINIZADO CON PROPIEDADES FINALES MEJORADAS

Pujol A. ⁽¹⁾, Giordano Y. ⁽¹⁾, Bernard M. ⁽¹⁾, Nicolau V. ⁽¹⁾

⁽¹⁾ GPol, Departamento de Ingeniería Química, UTN Regional San Francisco, Av. de la Universidad 501, (2400) San Francisco, Córdoba, Argentina.

Resumen

En este trabajo se obtuvieron superficies sólidas industriales por reemplazo parcial de un 5% de resina poliéster insaturada (derivada del petróleo) por aceite de ricino (recurso renovable y económico) maleinizado sintetizado en laboratorio. La caracterización mecánica de los materiales involucró ensayos de flexión y de dureza. Además, se llevaron a cabo estudios de degradación bacteriana con una cepa de *Pseudomonas aeruginosa*, por un periodo de 230 días.

Las superficies sólidas modificadas exhibieron dureza similar a las superficies sólidas convencionales mientras que el módulo de elasticidad (7782 MPa) y la tensión de rotura (39 MPa) en flexión resultaron menores. El principal mecanismo de degradación fue la hidrólisis química, siendo superior para las resinas modificadas con MACO; mientras que la hidrólisis enzimática resultó incipiente. Los ensayos industriales se llevaron a cabo en la Empresa Soluciones S.R.L., San Francisco, Córdoba.

1. Introducción

Las resinas poliéster insaturadas y las del tipo vinil éster, se emplean en la fabricación de materiales compuestos reforzados para ser aplicados en diversos productos tales como piletas de natación, bañeras, y techos traslúcidos de automóviles, así como también en la producción de compuestos moldeados en hojas, normalmente conocidos como "superficie sólida". Todas las aplicaciones involucran una primera etapa de síntesis de la resina donde se obtiene un oligómero fusible y de fácil manejo que se comercializa disuelto en estireno, y una segunda etapa de procesamiento o curado donde el estireno reacciona vía radicales libres obteniéndose un material termoestable. Las resinas del tipo vinil éster son más flexibles pero más costosas que las poliéster insaturadas.

El principal uso de la superficie sólida es en la producción de mármol, ónix y granito sintéticos en reemplazo de los correspondientes productos naturales. Una de las principales ventajas de estos materiales sintéticos frente a los productos naturales es la formación de uniones imperceptibles y la ausencia de poros, que los hacen adecuados para aplicaciones donde se requiere asepsia ya que son resistentes al ataque de bacterias y hongos. Sin embargo, su resistencia química y microbiológica se transforma en su principal desventaja al final de su vida útil.

En los últimos años, existe un creciente interés de las industrias en optimizar los procesos existentes desde el punto de vista de su productividad, calidad y rentabilidad; y también en el diseño de nuevos productos y procesos que contribuyan a reducir el impacto ambiental, asegurando su desempeño mecánico y reduciendo costos.

Para mejorar la flexibilidad de las resinas poliéster insaturadas se pueden adicionar plastificantes que reaccionen químicamente con la misma (plastificante interno) disminuyendo la temperatura de transición vítrea (T_g) del copolímero, o agregar moléculas muy pequeñas que tengan una acción física sobre el polímero disminuyendo la fuerzas de atracción dipolo-dipolo entre las cadenas (plastificante externo).

En este sentido, los aceites vegetales funcionalizados pueden ser empleados como plastificantes internos (Gurgel et al., 2011). Además, en los últimos años hubo un fuerte crecimiento en el empleo de aceites funcionalizados para la producción de nuevos materiales poliméricos, capaces de ser biodegradados al final de su vida útil. A pesar de la cantidad de trabajos relacionados con el empleo de aceites vegetales en la producción de poliuretanos y resinas alquídicas entre otras, existe escasa información sobre su empleo en resinas poliéster insaturadas y la obtención de superficies sólidas.

El aceite de ricino exhibe una inusual composición química por la presencia de grupos hidroxilos reactivos que le confieren características de poliéster-poliol (Mutlu y Meier, 2010). Una vía de modificación química de los triglicéridos presentes en el aceite de ricino es la maleinización, que facilita el entrecruzamiento con el estireno (Ghorui et al., 2011; Mistri et al., 2011, Bernard et. al., 2017). En relación a la degradación, Bernard et al. (2017) evaluaron la degradación por hidrólisis química y fúngica de superficies sólidas modificadas con un 5% de aceite de ricino maleinizado (MACO). Se observó un efecto sinérgico de la degradación por hidrólisis química y enzimática de las correspondientes cepas de *Aspergillus niger* y *Alternaria sp* para las superficies sólidas convencionales y modificadas con MACO. El principal mecanismo de degradación para la superficie sólida convencional resultó ser la degradación por hidrólisis química mientras que para la superficie sólida modificada con MACO la hidrólisis enzimática. El ingreso de agua a la matriz polimérica hidroliza las uniones ésteres provocando la ruptura incipiente de la red ($\text{—OH} + \text{—COOH}$) y el incremento de la masa del material. La degradación por hidrólisis enzimática resultó mayor para *Alternaria sp* en comparación con *Aspergillus niger*. Al final de la degradación se observó una disminución de la masa de los materiales como resultado de la liberación al medio de productos de degradación.

La pérdida de peso del material polimérico durante la degradación enzimática es un indicador de la extensión de la degradación. Sin embargo, la pérdida de peso puede no corresponder siempre a la estimación real del grado de degradación (Azevedo et al., 2004).

Azevedo et al. (2003) y Leonor et al. (2002) han observado que, en la etapa inicial de degradación enzimática, los materiales poliméricos tienden a volverse más rígidos como resultado de la liberación de plastificantes al medio (Banerjee et al., 2014).

En este trabajo se obtuvieron superficies sólidas industriales modificadas con un 5% de MACO. Para la caracterización mecánica de los materiales se midieron la dureza, y la resistencia y módulo de elasticidad en flexión en tres puntos. Además, se estudió la degradación de los materiales por hidrólisis bacteriana de una cepa de *Pseudomonas aeruginosa* por un período de 230 días. Las muestras al final de la degradación fueron caracterizadas por técnicas gravimétricas y ensayos mecánicos.

2. Metodología

2.1 Síntesis de MACO, obtención y caracterización de las superficies sólidas

Los materiales empleados fueron: Resina poliéster isoftálica (Poliresinas, Argentina); peróxido de metiletilcetona Perly-ox50 (Poliresinas, Argentina) como iniciador; acelerador OC (Poliresinas, Argentina) como acelerante, dolomita $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (INSUMIN S.A.C.I.F.I.N., Argentina); alúmina trihidratada $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Marshall, Hungría); AR (Cicarelli); y anhídrido maleico -AM- (Merck).

El aceite de ricino (AR) se secó a 60 °C bajo vacío durante 3,5 h. La reacción de maleinización del AR se llevó a cabo a 100 °C en atmósfera de nitrógeno con relación molar inicial de AR/AM = 1,67 hasta alcanzar un índice de acidez de 116.

Las superficies sólidas convencionales (SC) y las modificadas por reemplazo de un 5% de resina poliéster insaturada por MACO (SM) se obtuvieron en la empresa Soluciones S.R.L. (San Francisco, Córdoba, Argentina). Las recetas empleadas se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Recetas de las superficies sólidas (Kg).

	Resina Poliéster	Iniciador	Acelerante	MACO	Dolomita	Alúmina	Aditivos*
SC	105	1,5	0,5	—	96	96	11
SM	100	1,5	0,5	5	96	96	11

* Plastificantes, pigmentos, entre otros.

Las placas fueron curadas a temperatura ambiente durante 24 h y post-curadas durante 3 h a 90 °C. Luego se pulieron, mecanizaron y se midieron propiedades como flexión y dureza.

Para los ensayos de flexión en 3 puntos se emplearon probetas de 12 cm x 1 cm x 1 cm de espesor. Los ensayos se realizaron en una máquina de ensayos SHIMADZU modelo AGS-20kNXD con celda de carga de 20 kN. Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente, con una velocidad transversa de 10 mm/min. La distancia entre apoyos se fijó en 80 mm. A partir de las curvas tensión-deformación se obtuvieron los módulos de elasticidad (ME), tensión de rotura (TR) y fuerza de rotura (FR)

Para los ensayos de dureza se empleó un durómetro manual tipo Shore D, Resolución 0,5 Sh, marca Rholl modelo S/Id, calibrado según ASTM 2240/05.

2.1 Ensayos de degradación

Para los estudios de biodegradación se empleó una cepa de *Pseudomonas aeruginosa*, (ATCC 27853) provista por el CEPROCOR (Ministerio de Industria, Comercio, Minería y Desarrollo Científico de la Provincia de Córdoba, Argentina), conservada a -80 °C con adición de un 15 % de glicerol. Los cultivos se obtuvieron por reactivación de la cepa conservada mediante siembras sucesivas en caldo nutritivo (CN). Entre cada siembra, los cultivos se incubaron a 37,5 °C durante 24 horas. Para la preparación del inóculo se añadió 1,5 ml del último repique en dos tubos con 15 ml de CN.

La composición del medio basal empleado para los ensayos fue la siguiente: KH_2PO_4 (2000 mg/L), K_2HPO_4 (7000 mg/L), NH_4NO_3 (1000 mg/L), Glucosa (3000 mg/L), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (100 mg/L), $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (1 mg/L), $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.1 mg/L), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (10 mg/L), $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (2 mg/L) (Spontón et al., 2013).

Las probetas se lavaron con agua destilada y se secaron en estufa de vacío a 60 °C hasta peso constante. Luego se esterilizaron en autoclave a 121 °C durante 15 minutos.

Para cada material se prepararon 2 frascos con 600 ml de medio basal esterilizados en autoclave a 121 °C durante 15 minutos. Luego, en cada uno de los frascos se colocaron 12 muestras y se sembró con 125 μl de inóculo (1×10^9 UFC/ml) [Fig. 1].



Fig. 1. Hidrólisis enzimática (*Pseudomonas aeruginosa*): 230 días

La degradación de los materiales por hidrólisis bacteriana se monitoreó periódicamente. Se tomaron muestras a 30, 60, 185 y 230 días. Para el seguimiento de la degradación se midió la pérdida de peso de los materiales por gravimetría. Previo a la medición del peso, las muestras fueron lavadas con solución etanol:agua (1:1) y secadas en estufa de vacío a 60°C y estufa convencional a 105 °C hasta peso constante. Además, se midieron las propiedades mecánicas (descritas anteriormente) de las muestras finales de degradación.

3. Resultados y discusión

Los resultados de flexión y dureza para SC y SM se muestran en la segunda y tercera columnas de la Tabla 2.

Tabla 2. Propiedades mecánicas antes y después de la degradación con una cepa de *Pseudomonas aeruginosa*

	Antes de la degradación		Después de la degradación (230 días)	
	SC	SM	SC	SM
ME (MPa)	8116,32	7782,08	7992,90	6940,03
TR (MPa)	58,41	39,00	62,22	43,23
FR (N)	506,79	334,83	557,81	390,70
Dureza (Shore D)	89,5 ± 0,5	89,5 ± 0,5	89,5 ± 0,5	89,5 ± 0,5

SM exhibió menor módulo elástico y menor tensión de rotura en flexión en comparación a SC. Estos resultados sugieren un efecto plastificante del MACO. Por otra parte, los resultados de dureza resultaron iguales para ambos materiales.

En relación a los resultados de degradación, en la Fig. 2 se muestra la curva de pérdida de peso porcentual por hidrólisis enzimática. Se observa que durante los primeros días de degradación, los materiales pierden peso como resultado de la eliminación de plastificantes externos y otros aditivos adicionados en la formulación (Tabla 1). Luego de los 30 días, los materiales empiezan a incrementar su peso, en concordancia con lo observado en Bernard et al. (2017). La hidrólisis química resultó superior para SM en comparación a SC observándose una tendencia cada vez menor al final del período de degradación que sugiere el comienzo de la hidrólisis enzimática.

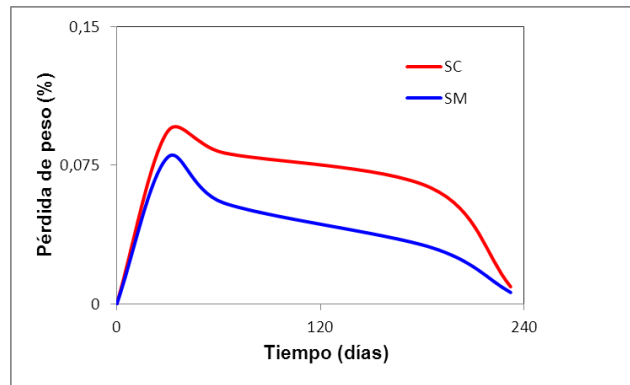


Fig. 2. Pérdida de peso por hidrólisis enzimática con una cepa de *Pseudomonas aeruginosa*

En las 2 últimas columnas de la Tabla 2 se muestran los resultados de flexión y dureza al final del período de degradación. Luego de 230 días de degradación la flexibilidad de SM continuó siendo menor a la correspondiente a SC. Por otra parte, se observó un aumento de la TR y FR y una leve disminución del ME de los materiales degradados en comparación con las muestras originales. De acuerdo a lo reportado por Banerjee et al. (2014) el aumento de las propiedades mecánicas viene dado por la pérdida de plastificantes, en concordancia con la pérdida de peso observada durante los primeros 30 días de degradación. Por otro lado la leve disminución del ME sugiere el comienzo de hidrólisis enzimática que por ser incipiente no impacta aún en los resultados de pérdida de peso y dureza.

4. Conclusiones

Se mejoró la flexibilidad de SC por reemplazo de un 5% de resina poliéster insaturada por MACO sin modificación de su dureza. La degradación enzimática mostró ser incipiente a los 230 días siendo la hidrólisis química el principal mecanismo de degradación. La incorporación de agua por hidrólisis química resultó mayor para SM en comparación a SC.

En futuros trabajos se continuará con los estudios de biodegradación adoptando mayores períodos de tiempo. Además, se analizará el grado de degradación de los materiales por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) y microscopía electrónica de barrido (SEM). Para estudiar la degradación térmica, se empleará TGA.

Agradecimientos

Al Sr. Matías Molinaro por su colaboración en los ensayos mecánicos, a UTN (PID IPAISF0004433TC y PID IPTUNRE0004309), Soluciones S.R.L., WIND SA., y SeCyT por el financiamiento.

Referencias

Azevedo, Helena S., Gama, F. M., Reis, R. L. In vitro assessment of the enzymatic degradation of several starch based biomaterials. *Biomacromolecules*, 4, 1703–1712, (2003).

Azevedo, Helena S., Reis, Rui L. Understanding the enzymatic degradation of biodegradable polymers and strategies to control their degradation rate. *Biodegradable Systems in Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 177-201, (2004).

Banerjee, A., Chatterjee, K., Madras, G. Enzymatic degradation of polymers: a brief review. *Materials Science and Technology*. 30, 567-573. (2014).

Bernard, M., Nicolau, Verónica V., Estenoz, Diana A. Superficies sólidas a partir de resinas poliéster insaturadas modificadas con aceite de ricino maleinizado: biodegradación por el ataque de hongos filamentosos. *Tecnología y Ciencia*. 30, 263-273. (2017).

Ghorui, S., Bandyopadhyay, N., Ray, D., Sengupta, S., Kar, T. Use of maleated castor oil as biomodifier in unsaturated polyester resin/fly ash Composites. *Industrial Crops and Products*. 34, 893-899. (2011).

Gurgel Adeodato Vieira, M., Altenhofen da Silva, M., Oliveira dos Santos, L., Masumi Beppu, M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: a review. *European Polymer Journal*. 47, 254-263. (2011).

Leonor, I. B., Sousa, R. A., Cunha, A. M., Reis, R. L., Zhong, Z. P., Greenspan, D. Novel starch thermoplastic/Bioglass composites: mechanical properties, degradation behavior and in-vitro bioactivity. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 13, 939–945. (2002)

Mistri, E., Routh, S., Ray, D., Sahoo, S., Misra, M. Green composites from maleated castor oil and jute fibres *Industrial. Crops and Products*. 34, 900-906. (2011).

Mutlu, H., Meier, R. Castor oil as a renewable resource for the chemical industry. *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* 112, 10-30. (2010).

Spontón, M., Casis, N., Raud, B., Mazo, P., Rios, L., Simonetta, A., Estenoz, D., *International Biodeterioration & Biodegradation*. 85, 85-94. (2013).