



**Benemérita**

**Universidad Autónoma de Puebla**

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE  
PLA”**

**TESIS**

**Para obtener el título de:  
Ingeniero Químico**

**Presenta:**

**José Carlos Cabrera Pájaro**

**Director de Tesis:**

**Asesor Int. Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez**

**Asesor Ext. M.C. Martín Hernández Valdez**

**Puebla, Pue. 2014**

**Jurado asignado:**

**Presidente:** Dra. Gloria Elizabeth Moreno Morales

**Secretario:** Dra. Valeria Jordana González Coronel

**Vocal:** Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Sala de conferencias, Laboratorio de Operaciones Unitarias Edificio: 106, Sala:  
Conferencias.**

**Asesor:**

---

**Dr. Jorge Raúl Cerna Cortez**

*En ti confían los que conocen tu  
nombre, porque tú, SEÑOR, jamás  
abandonas a los que te buscan.*

*El Rey David*

DEDICATORIA:

*En especial a ti Señor Jesús a quien le debo todo lo que tengo. Por los momentos bonitos pero sobre todo por los no tan placenteros que me han ayudado a madurar. Por darme la dicha y gracia de tener a dos padres increíbles.*

*A mis padres, Gracias por las enseñanzas que me dieron desde pequeño hasta la fecha no termino de aprender de ustedes, por apoyarme y hacer este sueño realidad, por enseñarme a luchar día a día y no dejarme vencer por las adversidades que la vida nos da y porque sé que siempre puedo contar con ustedes. De igual forma decirles que “verdad que si sirvieron los jalones de orejas”.*

*A mis hermanos, Aunque no lo crean ustedes también forman parte de este logro, porque su ánimo y su apoyo han sido para mí muy importantes, también el saber que gracias a que yo pude terminar esta carrera puedo motivarlos a ustedes a tener el deseo de superarse en la carrera que ustedes elijan.*

*A mis Asesores gracias por escuchar y apoyar mis opiniones en cuanto al proyecto, es algo que siempre voy a valorar el que me dejaran hacerme cargo personalmente de ello. De igual forma darles las gracias por darme su confianza y amistad. Así mismo pedirles disculpas por retrasarme un poco en este trabajo.*

*A mi jurado que me dedico de su tiempo además de que me tuvo mucha paciencia para revisar este trabajo y gracias a ello lograr un éxito más en mi vida.*

*A todos mis Amigos y Profesores que estuvieron presentes y me dieron ánimos para terminar esta meta y no solo eso gracias por su amistad por trasmitirme su conocimiento y por apoyarme en momentos difíciles. En especial al Dr. Juan José Benvenuta y la M.C Sandra Castillejos Mosqueda por brindarme su apoyo en todos los sentidos “Un grito Doc”.*

*A Resirene S.A. de C.V. por darme la oportunidad de realizar este proyecto en sus instalaciones, en Especial al M.C. Martin Hernández Valdez por depositar su confianza en mí y así poder ser parte este proyecto.*

## *Contenido*

Índice.....	2
Lista de tablas.....	7
Lista de figuras.....	8

## **ÍNDICE**

1	Antecedentes .....	15
1.1	Bioplásticos. Definición y tipos .....	18
1.1.1	Clasificación de los bioplásticos en función de su origen .....	19
1.2	Poliácido Láctico.....	20
1.2.1	Almidón .....	20
1.2.2	Ácido Láctico .....	20
1.2.3	Lactida .....	22
1.2.4	Poli (Ácido Láctico) [PLA].....	23
	.....	24
1.3	Aplicaciones del Poli (Ácido Láctico).....	24
1.4	Tipos de polimerización de PLA.....	25
1.4.1	Condensación y policondensación .....	27
1.4.2	Apertura de anillo (ROP) .....	27
1.4.3	Cinética polimerización de PLA (ROP) .....	30
1.4.4	Iniciador y Catalizadores .....	30
1.5	Análisis térmicos.....	31

1.5.1	Calorimetría diferencial de barrido.....	31
1.5.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	32
1.6	Análisis cromatográficos.....	32
1.6.1	Cromatografía de permeación en gel.....	32
2	Desarrollo Experimental.....	33
2.1	Sustancias y reactivos.....	33
2.2	Métodos Analíticos.....	34
2.2.1	Método de valoración ácido-base.....	34
2.2.2	Método de coagulación.....	34
2.3	Síntesis de PLA por apertura de anillo (ROP).....	34
2.4	Diseño Experimental.....	37
3	Discusión y resultados.....	38
3.1	Síntesis de Poli (Ácido Láctico).....	38
3.1.1	Efecto y tratamiento de Lactida.....	42
3.1.2	Porcentaje de conversión.....	45
3.1.3	Efecto de la temperatura.....	48
3.1.4	Variación de catalizador.....	50
3.1.5	Variación de Iniciador.....	52
3.2	Caracterización térmica de los polímeros obtenidos.....	53
3.2.1	Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	53
3.2.2	Análisis Termogravimétrico (TGA).....	55
3.3	Estudio Cinético.....	58
3.3.1	Velocidad de reacción ( $-r_A$ ).....	58

3.3.2	Parámetros cinéticos.....	59
3.3.3	Cálculo de las constantes de Arrhenius.....	61
3.3.4	Efectos de la temperatura e iniciador sobre la velocidad de reacción .....	63
3.3.5	Efecto de los datos cinéticos en un CSTR y PFR .....	65
3.3.6	Simulación y modelamiento de los parámetros cinéticos en un CSTR .....	66
4	Conclusiones.....	73
5	Recomendaciones.....	74
6	Bibliografía.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Propiedades del Ácido Láctico. ....	21
Tabla 2. Propiedades de Lactida .....	22
Tabla 3. Propiedades de Poli (Ácido Láctico) .....	24
Tabla 4. Sustancias y reactivos utilizados en la experimentación.....	33
Tabla 5. Diseño experimental.....	37
Tabla 6. Comparación del ácido libre en base al tiempo de exposición de la lactida. ....	44
Tabla 7. Pesos moleculares obtenidos con 0.02% catalizador y 0.16% iniciador .....	47
Tabla 8. Mn obtenidos a partir de la variación catalizador de 0.02% hasta 0.08% a 180°C .....	50
Tabla 9. Obtención de pesos moleculares variando la cantidad de catalizador a 2 horas de reacción.....	51
Tabla 10. Pesos moleculares obtenidos a través de la síntesis de PLA variando la cantidad de iniciador, fijando el catalizador al 0.02% .....	52
Tabla 11. Constantes de reacción, a diferentes temperaturas 160°C, 180°C, 190°C y 220°C.....	61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura molecular del almidón.....	20
Figura 2. Estructura del Ácido Láctico y sus enantiómeros .....	21
Figura 3. Estereoquímica de los dímeros de Lactida .....	22
Figura 4. Estructura del Poli (Ácido Láctico).....	23
Figura 5. Proceso de polimerización para PLA .....	24
Figura 6. Rutas de polimerización del Poli (Ácido Láctico).....	26
Figura 7. Mecanismo por ROP Coordinación-inserción, propuesta para un Éster ciclo .....	29
Figura 8. Estructura Química Del [Sn (Oct) <sub>2</sub> ].....	31

Figura 9. Polimerización de lactida a Poli (Ácido Láctico) .....	35
Figura 10. Esquema de equipos para la caracterización del PLA .....	35
Figura 11. Moléculas de Iniciador y catalizador .....	38
Figura 12. Formación del complejo .....	39
Figura 13. Comienzo de interacción entre Lactida y Complejo. ....	40
Figura 14. Iniciación del mecanismo coordinación inserción. ....	40
Figura 15. Inserción de Lactona en el enlace Metal-Oxígeno. ....	41
Figura 16. Formación de Lineal de PLA. ....	42
Figura 17. Comportamiento de la conversión de polimerización con respecto al tiempo... ..	42
Figura 18. Pesos moleculares con lactida no tratada.....	43
Figura 19. Comportamiento de la polimerización de PLA respecto al tiempo .....	46
Figura 20. Variación y efecto de la temperatura en la síntesis de PLA .....	48
Figura 21. Termograma característico del PLA sintetizado.....	55
Figura 22. Termograma de PLA mediante coagulación con agua .....	56
Figura 23. Termograma de PLA, extracción del monómero residual mediante coagulación con cloroformo. ....	57
Figura 24. Orden de reacción de PLA a diversas temperaturas 160°C, 180°C, 190°C y 220°C.....	60
Figura 25. Determinación de las constantes de Arrhenius en una gráfica $\ln k_A$ contra $1/T$ .....	62
Figura 26. Comportamiento de la velocidad de reacción, con diferentes temperaturas 160°C, 180°C y 190°C.....	63
Figura 27. Efecto de la variación de 1-decanol con respecto a la velocidad de reacción $r_A$ .....	64
Figura 28. Diagrama de Levenspiel comparación del tamaño de un reactor CSTR y un PFR.....	65

Figura 29. Porcentaje de conversión en función del volumen promedio de un CSTR..... 70

Figura 30. Distribución de los productos de polimerización en un reactor de tanque con agitación continua. .... 71

Figura 31. Comparación entre parámetros cinéticos experimentales con los publicados en la literatura..... 72

## TESIS CON CARÁCTER CERRADO

Autor: José Carlos Cabrera Pájaro

Firma: \_\_\_\_\_

Título tesis:

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLI (ÁCIDO LÁCTICO)”**

Asesores:

M.C. MARTIN HERNÁNDEZ VALDEZ

Firma: \_\_\_\_\_

DR. JORGE RAÚL CERNA CORTÉZ

Firma: \_\_\_\_\_

La Facultad de Ingeniería Química de la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla clasifica el presente documento de tesis como **CONFIDENCIAL**.

Un documento clasificado como confidencial NO se expone en ningún lugar para su consulta pública. Dicho documento no puede ser leído ni copiado en ninguna modalidad sin autorización por escrito del Director de la Facultad de Ingeniería Química de la BUAP y del Director General de RESIRENE, S.A. de C.V. La vigencia de esta confidencialidad es de 10 años.

Puebla, Puebla, a \_\_\_\_ de \_\_\_\_\_ de 2014.

\_\_\_\_\_  
Dra. María Auxilio Osorio Lama

Directora de la Facultad de Ing. Química

# Resumen

Los polímeros derivados del petróleo se han vuelto una necesidad por sus diversas aplicaciones en la vida diaria del hombre manifestándose en botellas, cosméticos, ropa, calzado, muebles, etcétera, además de sus grandes aportaciones para el desarrollo industrial,

Sin embargo, en la sociedad moderna su uso ha desatado una problemática de gran importancia para el futuro del hombre, debido al agotamiento de los recursos no renovables; como el petróleo, debido a que dichos derivados de este crudo son la principal fuente para la producción de plásticos y productos de alto desempeño para el ser humano. A su vez, su alto consumo ha generado una enorme acumulación de residuos sólidos provocando la contaminación de la tierra como del agua del planeta.

Lo anterior, exige el desarrollo de nuevos materiales, los cuales estén basados en materias primas renovables y no representen una fuente de contaminación extra para el planeta. Además, estos nuevos polímeros deben mantener las mismas características que los polímeros derivados del petróleo, cubriendo así las necesidades del hombre.

Una solución a la problemática anteriormente planteada, son los polímeros biodegradables, que son polímeros sustentables y biobasados provenientes de materias primas renovables y pueden degradarse por acción de microorganismos en el medio ambiente y en algunos casos se requiere de tratamientos de compostas para degradarlos.

Hoy por hoy, la atención mundial se ha centrado en el estudio de diversos poliésteres renovables, entre ellos se encuentra el Poli (Ácido Láctico) (PLA por sus siglas en inglés) que es un polímero que ha presentado características

similares a los polímeros basados en petróleo, y que exhibe un futuro prometedor para llegar a sustituir a alguno de ellos.

El PLA es un polímero biodegradable que se degrada por medio de un proceso de composta. El ácido láctico, el cual es la materia prima para la producción de PLA, se obtiene mediante la fermentación del maíz, trigo, sorgo, etc. Como se observa, el PLA tiene como fuente de su producción utilizar recursos renovables además, de ser bio-degradado mediante compostas y tiende a regresar al suelo provocando así un ciclo de vida amigable con el ambiente.

Debido a esto, el Poli (Ácido Láctico) (PLA) es una respuesta al problema anteriormente expuesto, ya que provoca la disminución del consumo de los recursos no renovables, así como menor contaminación del ambiente.

## **Objetivo**

- Determinar las condiciones cinéticas para sintetizar un PLA con un peso molecular adecuado para aplicaciones de uso común en donde pueda sustituir a otros polímeros no biodegradables.

## **Objetivos específicos**

- Determinar el valor de:
  - Temperatura de polimerización
  - Concentración de Catalizador
  - Concentración de Iniciador que maximizan el peso molecular del PLA
- Caracterización fisicoquímica
- Analizar la cinética de reacción

## Hipótesis

- A través del ajuste de las condiciones de reacción es posible obtener un PLA con alto peso molecular y una velocidad de reacción apropiada para su escalamiento a los procesos tradicionales de síntesis polimerización

# CAPÍTULO 1

## 1 Antecedentes

En los últimos años los polímeros se han vuelto una necesidad por sus diversas aplicaciones en la vida diaria del hombre manifestándose en botellas, cosméticos, ropa, calzado, muebles, etc., además de sus grandes aportaciones para el desarrollo industrial.

Actualmente, el consumo de polímeros o plásticos se ha elevado notablemente, debido a que estos han logrado sustituir parcialmente y en algunos casos en su totalidad a muchos materiales naturales como el algodón, el acero, la lana, la piel y en algunas ocasiones el concreto. Una de las principales causas que han favorecido al desarrollo y al crecimiento de los polímeros es el precio de muchos materiales plásticos que son competitivos y a veces inferiores a los productos naturales.<sup>i</sup> Si bien es cierto, que el desarrollo de nuevos materiales poliméricos ha contribuido al desarrollo de la humanidad, también es cierto que la mayoría de éstos materiales poliméricos provienen de recursos no renovables, principalmente del petróleo.<sup>ii</sup> Esto implica una limitante importante tanto para la utilización y desarrollo de los materiales, ya que actualmente se habla de una posible escasez y, en un futuro no muy lejano, de un agotamiento del petróleo.

Otro problema que se ha generado a partir del aumento en el uso de materiales plásticos es la generación excesiva de residuos sólidos, la cual es cada vez más difícil de controlar debido a la alta demanda de consumo que presentan dichos materiales.<sup>iii</sup>

Lo anterior exige el desarrollo de nuevos materiales versátiles; que tengan mejores o las mismas características que los plásticos existentes en el mercado y

que no presenten el problema de contaminación presentada por los plásticos actuales, cubriendo a su vez las necesidades del hombre.

En los últimos años, los científicos se han puesto a trabajar con nuevos materiales provenientes de recursos renovables con una nueva finalidad: la producción de plásticos. Y no sólo han logrado obtener compuestos con propiedades similares a los polímeros que se obtienen a través del petróleo, además que estos compuestos pueden ser destruidos por la acción de microorganismos, estos bio-polímeros o bio-plásticos se denominan polímeros biodegradables los cuales son una solución a esta problemática planteada anteriormente ya que provienen de fuentes renovables y debido a su condición de biodegradabilidad; la formación de residuos sería mínima.<sup>IV</sup>

La nueva generación de bio-polímeros retienen a lo largo de su ciclo de vida sus propiedades fisicoquímicas termoplásticas, una vez que se depositan estos bio-materiales en condiciones para ser degradados, se biodegradan completamente del mismo modo que los residuos orgánicos, es decir, son transformados por microorganismos en agua, dióxido de carbono y/o metano.<sup>V</sup>

Las resinas producidas por la degradación de estos materiales las convierte en una herramienta para la contribución de un desarrollo sostenible, ya que estos se producen a partir de recursos renovables y al descomponerse facilitan la recolección de residuos orgánicos, que generados por nuestra misma sociedad.

En los últimos 20 años se ha observado un verdadero interés científico e industrial en la investigación para la producción de plásticos biodegradables, conocidos también como EDP (environmentally degradable polymers and plastics). La fabricación de plásticos biodegradables a partir de materiales naturales, es uno de los grandes retos para diferentes sectores; industriales, agrícolas y materiales para diversos servicios.<sup>VI</sup> Ante esta perspectiva, las investigaciones que involucran a los plásticos biodegradables obtenidos de otras fuentes han tomado

un gran impulso y a su vez ha fomentado la generación de nuevos materiales dando una alternativa altamente prometedora para el futuro de los polímeros

Entre los polímeros biodegradables se encuentra el Poli (ácido láctico) (PLA por sus siglas en inglés *Poly Acid Lactic*), que se deriva del ácido láctico. El PLA no es un material nuevo, nos acompaña desde hace unas décadas. Desde 1932 se comenzaron hacer los primeros estudios y experimentos acerca de este polímero por el científico Wallace Carothers, el obtuvo un producto de bajo peso molecular calentando ácido láctico al vacío. En 1954, después de otras mejoras se patentó el proceso de Carothers para producir PLA. Hasta el año de 1987 se comenzó a investigar la tecnología de este polímero logrando así su producción en planta en 1992.<sup>vii</sup>

El PLA es un polímero amigable con el medio ambiente debido a que es un polímero perteneciente a la familia de los bio-polímeros además este polímero proviene de recursos 100% renovables; como el maíz, el trigo, la remolacha azucarera y otros productos ricos en almidón,<sup>viii</sup> este polímero se considera biodegradable debido a que se descompone mediante compostas.

El PLA es un polímero termoplástico, amorfo y semicristalino, que ha sido ampliamente estudiado en aplicaciones como la liberación controlada de fármacos, suturas biodegradables y diferentes implantes para la fijación de fracturas y para la elaboración de dispositivos vasculares, es un polímero claro y brillante como el poliestireno. Resistente a la humedad y a la grasa. Tiene características de barrera similares al PET. La fuerza extensible y el módulo de elasticidad del PLA son también comparables a los del polietileno. A su vez es más hidrófilo además que tiene una densidad más baja que este. Es estable a la luz U.V., dando como resultado telas que no se decoloran. Su inflamabilidad es demasiado baja que el Poliestireno. Se puede formular para ser rígido o flexible y puede ser copolimerizados con otros materiales.<sup>ix</sup>

Debido a lo dicho anteriormente, se muestra la eficacia y versatilidad de este polímero, y hace que su estudio se convierta en una necesidad imperiosa en los últimos tiempos. Sin embargo, aún hay mucho por hacer en cuanto a su tecnología y desarrollo de producción.

## 1.1 Bioplásticos. Definición y tipos

Los bioplásticos son una familia de productos heterogéneos, los fabricantes, procesadores y usuarios los dividen en dos grandes grupos, que hacen hincapié a que puedan definirse como:

- Polímeros basados en recursos renovables.
- Polímeros biodegradables que cumplen todos los criterios de las normas científicamente reconocidas para biodegradabilidad y compostaje de plásticos y productos plásticos. <sup>x</sup>

Los polímeros del primer grupo no precisan ser biodegradables o compostables, aunque la mayoría lo son. Los del segundo grupo no necesariamente tienen que estar basados en materias primas renovables para cumplir los criterios de biodegradabilidad. De hecho, algunos polímeros basados en monómeros procedentes de la industria petroquímica están certificados como biodegradables o compostables, ya que la biodegradabilidad está más directamente relacionada con la estructura química que con el origen de las materias primas. <sup>xi</sup>

Todos los polímeros naturales están basados en materiales como el almidón, celulosa, etc. que son biodegradables. Sin embargo, los plásticos basados en monómeros procedentes de fuentes de materias primas renovables pueden perder la biodegradabilidad por una modificación química, como es la polimerización. Así

le ocurre a la Poliamida 11, basada en aceite de ricino, o a algunos tipos de Nylon 9 basados en ácido oleico.<sup>xii</sup>

Por otro lado, hay que tener en cuenta que los materiales plásticos no son productos homogéneos, sino que contienen, además del polímero base, aditivos tales como compuestos auxiliares del procesado, agentes estabilizantes, agentes colorantes, cargas, etc. Cada formulación se optimiza de acuerdo al proceso de fabricación y a su aplicación. Por esta razón, a veces no es posible fabricar materiales basados al 100% en materias primas renovables. Sin embargo, los actuales fabricantes de bioplásticos tratan de incorporar en sus formulaciones la mayor proporción posible de materias primas renovables y los bioplásticos actualmente existentes en el mercado contienen porcentajes considerablemente superiores al 50% en peso de materias primas renovables.<sup>xiii</sup>

### **1.1.1 Clasificación de los bioplásticos en función de su origen**

Según su procedencia, los bioplásticos pueden clasificarse en los siguientes grupos:

- Procedentes de recursos renovables. en este grupo se incluyen tanto los extraídos directamente a partir de biomasa, tales como el almidón y la celulosa, como aquéllos cuyos monómeros pueden producirse mediante fermentación de recursos renovables, aunque el proceso de polimerización posterior sea por vía química convencional. Dentro de este último grupo, el principal representante es el PLA [Poli (Ácido Láctico)]
- Basados en monómeros procedentes de la industria petroquímica. Encajan en la definición de bioplásticos pues cumplen los criterios de la norma EN 1342 para biodegradabilidad y compostaje de plásticos. Sus principales

representantes son los poliésteres alifáticos, alifático – aromáticos, el Poli (alcohol vinílico) y las poliéster-amidas.<sup>xiv</sup>

## 1.2 Poliácido Láctico

### 1.2.1 Almidón

El almidón es el principal polisacárido de reserva de energía de la mayoría de los vegetales. Son importantes fuentes de almidón el maíz, trigo, papa, yuca y otros.<sup>xv</sup>

Un polímero de almidón es un material termoplástico resultante del procesado del almidón natural por medios químicos, térmicos o mecánicos. Debido a su costo relativamente bajo, son atractivos como sustitutos de los plásticos basados en la petroquímica. Cuando son copolimerizados con otros polímeros pueden obtenerse copolímeros tan flexibles como el polietileno o tan rígidos como el poliestireno.<sup>xvi</sup>

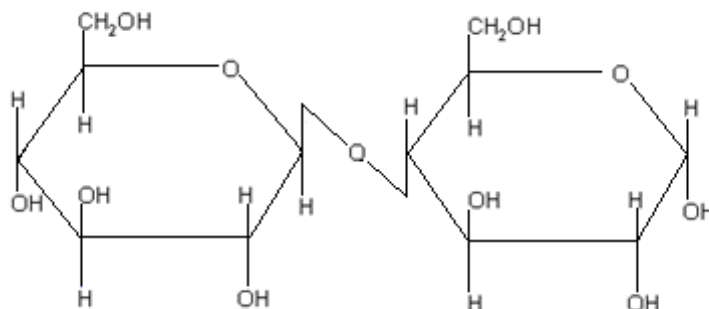


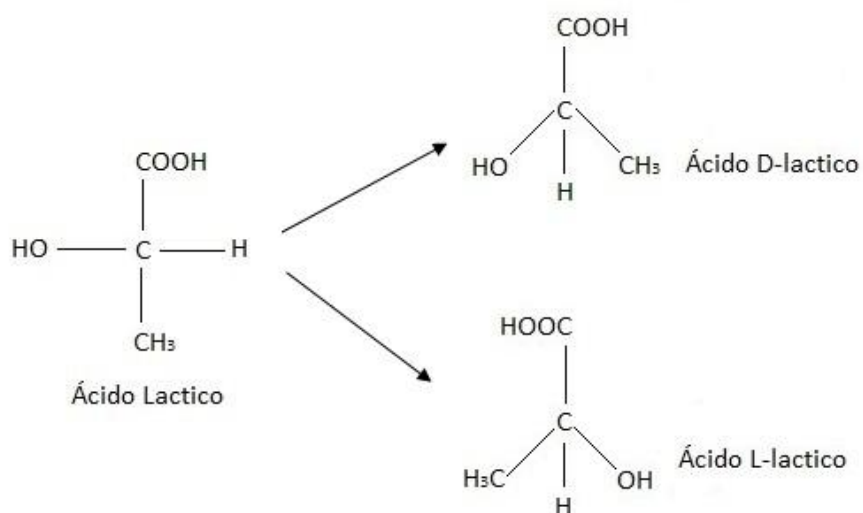
Figura 1. Estructura molecular del almidón

### 1.2.2 Ácido Láctico

El ácido láctico fue descubierto en 1780 por el químico sueco Scheele, quien lo aisló de leche agria, fue reconocido como producto de fermentación por

Blondeur en 1847 y tan solo en 1881, Littleton inicia la fermentación a escala industrial. Es un compuesto muy versátil utilizado en la industria química, farmacéutica, de alimentos y de plásticos.<sup>xvii</sup>

El ácido láctico es un líquido viscoso, incoloro y no volátil, tiene un carbono asimétrico lo cual da lugar a actividad óptica. Existen dos isómeros ópticos, el D (-) y L (+),<sup>xviii</sup> en su estado natural es una mezcla óptimamente inactiva compuesta por partes iguales de ambas formas, conocida como mezcla racémica. En estado puro es un sólido altamente higroscópico de punto de fusión bajo. Ambas formas isoméricas del ácido láctico pueden ser polimerizadas y se pueden producir polímeros con diferentes propiedades dependiendo de la composición.



**Figura 2. Estructura del Ácido Láctico y sus enantiómeros**

**Tabla 1. Propiedades del Ácido Láctico.<sup>xix</sup>**

Fórmula		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Peso molecular	gr/mol	90,08
Índice de refracción		1,4414
Punto de fusión	°C	L(+) y D(-) 52,8 a 54
Punto de ebullición	°C	125-140
Gravedad específica		1206

Calor de combustión	Cal/g	3616
Viscosidad	mNsm <sup>-2</sup>	40,33
Densidad	Kg/L	1,249
Constante dieléctrica	ε	22

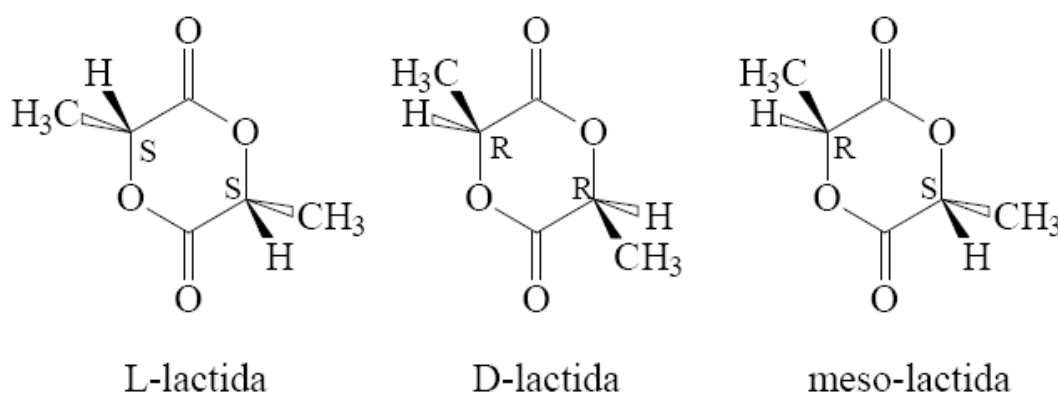
### 1.2.3 Lactida

La lactida es una sustancia blanca, cristalina, obtenida a partir de ácido láctico por destilación, y considerado como un anhídrido,<sup>xx</sup> este diéster cíclico tiene las siguientes propiedades:

**Tabla 2. Propiedades de Lactida**

Fórmula	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>4</sub>
Peso molecular (gr / mol)	144.13
Índice de refracción	1.4475
Punto de fusión (°C)	L(+) y D(-) 92 a 94
Punto de ebullición (°C)	255

Existen tres dímeros de Lactida que son L-Lactida, D-Lactida y meso-Lactida como se muestran en la Figura 3.



**Figura 3. Estereoquímica de los dímeros de Lactida**

Las formas más utilizadas son el L y D Lactida. La última forma, Meso-Lactida, se usa muy poco en la práctica debido a su alta conversión de

polimerización, la variación de peso molecular, cristalinidad y el ordenamiento de cadenas.<sup>xxi</sup>

#### 1.2.4 Poli (Ácido Láctico) [PLA]

Cargill fue una de las primeras compañías que desarrolló los polímeros de Poli (Ácido Láctico). Se comenzó a investigar la tecnología de producción de PLA en 1987, y comienza a producirlo en planta desde 1992. En 1997 Cargill se asoció con la empresa Dow Chemical Company, creando LLC de los polímeros de Cargill (CDP), instalado en Blair, Nebraska.<sup>xxii</sup>

El Poli (Ácido Láctico) (PLA) es el producto de la esterificación intermolecular del Ácido Láctico (LA), es un polímero natural. Los cereales como el maíz y trigo que contienen gran cantidad de almidón que son la fuente principal para su producción, este polímero ha encontrado numerosas aplicaciones ya que tiene un amplio rango de propiedades, desde el estado amorfo hasta el estado cristalino; propiedades que pueden lograrse manipulando las mezclas entre los isómeros D (-) y L (+), los pesos moleculares, y la copolimerización.<sup>xxiii</sup>

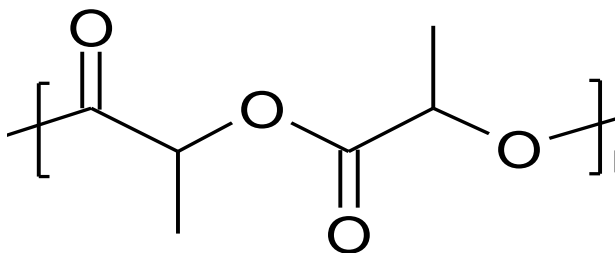


Figura 4. Estructura del Poli (Ácido Láctico)

Tabla 3. Propiedades de Poli (Ácido Láctico) <sup>XXIV</sup>

POLI (ÁCIDO LÁCTICO)		
PROPIEDADES		
PROPIEDAD	UNIDAD	VALOR
Densidad	( g /cm <sup>3</sup> )	1.27
Temperatura de fusión	(°C)	1.75
Humedad	(%)	0.5
Tenacidad	(cN / dtex)	4 - 5
Alargamiento	(%)	30
Módulo de Young	(Kg / mm <sup>2</sup> )	500

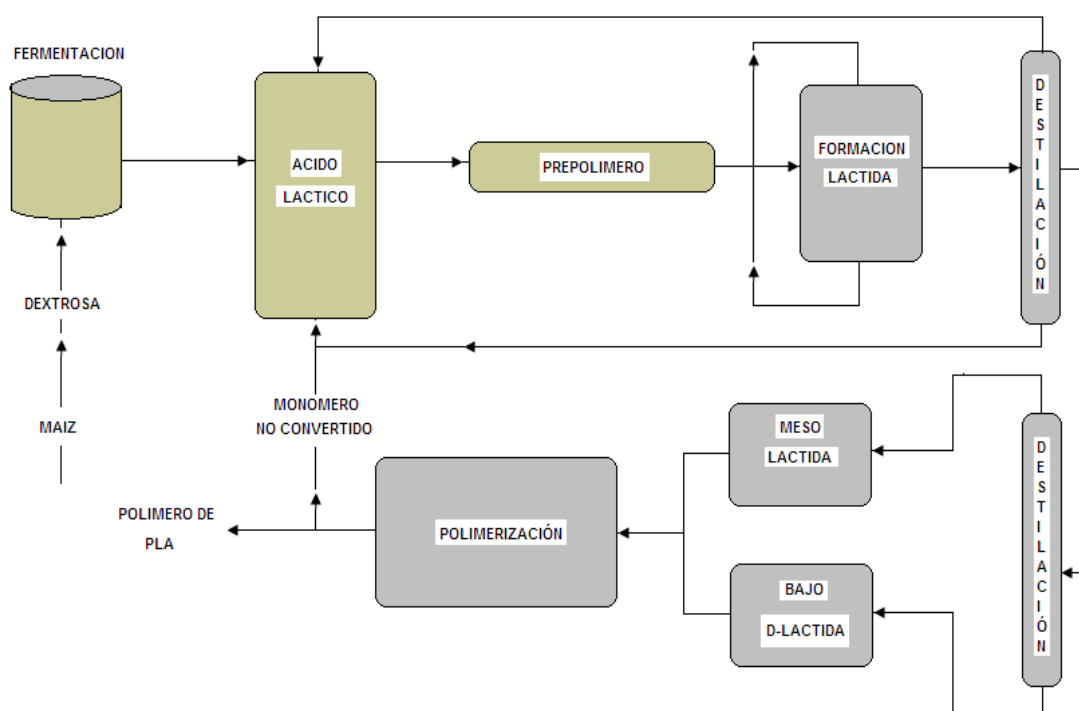


Figura 5. Proceso de polimerización para PLA

### 1.3 Aplicaciones del Poli (Ácido Láctico)

El Poli (Ácido Láctico) ha sido usado en la elaboración de empaques para la industria de alimentos, como yogurt, mantequilla, margarina y quesos debido a que ofrece una barrera protectora contra la luz, grasas, humedad y gases. Gracias

a su transparencia, brillo y su facilidad de procesado en la extrusión, se utiliza ya en piezas rígidas de termo-formado.<sup>xxv</sup>

Su rigidez permite además utilizar paredes más delgadas, rebajando el peso de las piezas frente a las mismas hechas en polietileno. En el campo de la medicina tiene aplicaciones como material de sutura, materiales ortopédicos como implantes, tornillos, broches, placas, grapas, etc. El Poli (Ácido Láctico) es utilizado en la creación de matrices para regeneración de tejidos como piel, cartílagos, huesos, estructuras cardiovasculares, intestino, tejido urinario, entre otros. Es utilizado para micro-encapsular y nano-encapsular medicamentos de liberación controlada como insulina, antiinflamatorios, y otros. Se usa como implante en cirugía estética y reconstructiva.<sup>xxvi</sup>

Además, se ha usado en la fabricación de vasos desechables, platos y similares, así como en otros ámbitos como el de la telefonía o tarjetas inteligentes sustituyendo materiales como el PVC.<sup>xxvii</sup>

#### **1.4 Tipos de polimerización de PLA**

Existen tres rutas para la polimerización de ácido láctico, (a) dirigir la polimerización por condensación, (b) policondensación directa en una solución azeotrópica y (c) la polimerización a través de la formación de Lactida por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés *Ring Opening Polymerization*).<sup>xxviii</sup>

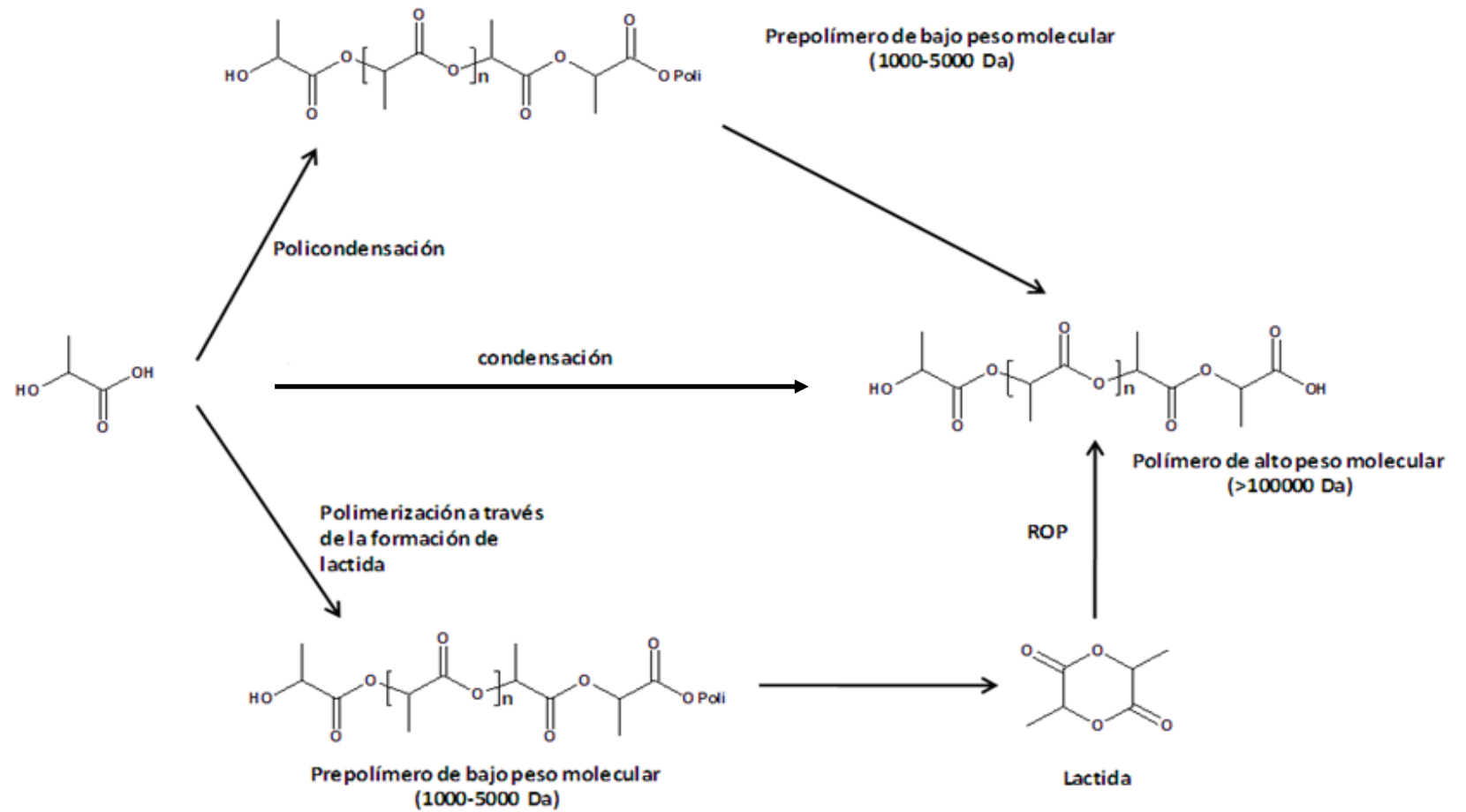


Figura 6. Rutas de polimerización del Poli (Ácido Láctico)

### 1.4.1 Condensación y policondensación

El primer método se basa en la esterificación de monómeros de ácido láctico con la ayuda de algunos disolventes y filtrados, el agua se elimina con vacío y altas temperaturas. La obtención de PLA con alto peso molecular y con buenas propiedades mecánicas no es fácil a través de este método.<sup>xxix</sup>

Las reacciones de policondensación han sido desde hace varias décadas la vía tradicional de obtención de poliésteres a partir de dioles, di-ácidos o derivados de ácidos e hidroxiaácidos. No obstante, este método manifiesta una serie de inconvenientes como son: las reacciones a elevadas temperaturas, largos tiempos de reacción, la necesidad de un balance estequiométrico entre el ácido y los grupos hidroxilos, etc.<sup>xxx</sup>

En este caso, la obtención de altas conversiones en la reacción, que nos permitan obtener cadenas poliméricas de alto peso molecular y le confieran a un posible producto unas buenas propiedades mecánicas son poco probables, debido a efectos como las reacciones colaterales que puedan producirse y a la evaporación del monómero lo que conllevan a un desbalance estequiométrico entre los reaccionantes.<sup>xxxi</sup> La existencia de dos grupos funcionales en el ácido láctico posibilita convertirlo directamente en poliéster vía reacción de policondensación. Sin embargo la reacción de policondensación convencional no produce PLA de alto peso molecular, a menos que se usen disolventes orgánicos para la destilación azeotrópica<sup>xxxii</sup> del H<sub>2</sub>O condensada, en donde se manifiesta un punto de ebullición constante y fija, y los tiempos de polimerización son largos.<sup>xxxiii</sup>

### 1.4.2 Apertura de anillo (ROP)

La polimerización por apertura de anillo (ROP por sus siglas en inglés: Ring Opening Polymerization) de las lactonas y los diésteres cíclicos (lactidos o lactidas) representa un método alternativo y consecutivo a la policondensación, se ha ido

utilizando con éxito para la obtención de polímeros biodegradables de altos pesos moleculares, bajo condiciones de reacción relativamente mínimas, es una forma de crecimiento de la polimerización de la cadena, en los que el extremo terminal de un polímero actúa como un centro de reacción, para formar cadenas de polímeros más grandes a través de la propagación catiónica,<sup>xxxiv</sup> aniónica<sup>xxxv</sup> y por dispersión<sup>xxxvi</sup>.

La ROP puede llevarse a cabo tanto en polimerización en masa como en solución, dispersión y emulsión.<sup>xxxvii</sup> Se pueden obtener polímeros de alto peso molecular y de baja polidispersidad en períodos cortos de tiempo. Algunos problemas asociados a la policondensación tales como las altas temperaturas de reacción y la eliminación de productos de bajo peso molecular como el agua, no se presentan en ROP.<sup>xxxviii</sup>

Dependiendo del iniciador y del catalizador la cinética de la reacción de polimerización procederá por tres diferentes mecanismos:<sup>xxxix</sup> el catiónico,<sup>xl</sup> el aniónico<sup>xli</sup> y el de inserción coordinación.<sup>xlii</sup> Existen otros como el mecanismo radical<sup>xliii</sup> o por hidrógenos activos que no son muy utilizados debido a la obtención de polímeros de muy bajo peso molecular.

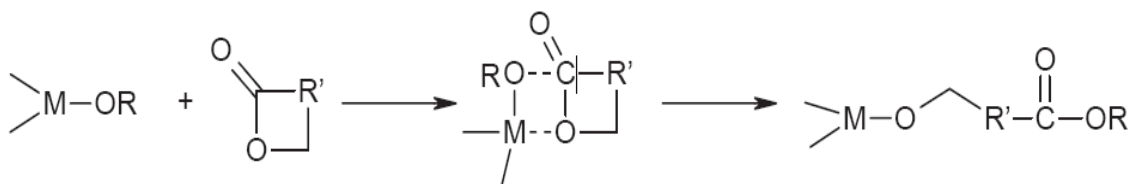
Cargill Dow LLC ha desarrollado y patentado un proceso continuo y de bajo costo para la producción de PLA usando la polimerización por apertura de anillo (ROP) del dímero lactida.<sup>xliv</sup> El proceso comienza con la reacción de condensación en continuo del ácido láctico acuoso para producir un prepolímero de PLA de bajo peso molecular. El prepolímero es despolimerizado aumentando la temperatura de policondensación y disminuyendo la presión, con lo que se obtiene una mezcla de estereoisómeros de lactida. Para mejorar la velocidad y selectividad de la reacción de ciclación intermolecular se utiliza un catalizador de estaño, siendo el preferido el ácido bis-2-etilhexanoico (Octonoato de Estaño) debido a su solubilidad en la lactida fundida, su alta actividad catalítica y la baja velocidad de ramificación del polímero. La mezcla de lactida fundida se purifica por

destilación a vacío. Finalmente, se vuelve a llevar a cabo una ROP en estado fundido catalizada por Sn (Oct)<sub>2</sub> con la lactida purificada anteriormente, obteniendo un polímero con un peso molecular alto.<sup>XLV</sup>

Muchos sistemas de catalizador han sido evaluados para la polimerización de lactida los cuales han funcionado exitosamente entre los que se derivan los compuestos de estaño, especialmente de estaño (II) bis-ácido 2-etilhexanoico (Octonoato de Estaño), se ha preferido para la polimerización en masa de láctico debido a su solubilidad en el fundido láctico, obteniendo conversiones de > 90% y menos del 1% de racemización se puede producir un polímero que proporciona un peso molecular alto.<sup>XLVI, XLVII</sup>

#### 1.4.2.1 ROP de coordinación-inserción

La ROP pseudo - aniónica es a menudo llamada ROP de coordinación-inserción, ya que el proceso de propagación se piensa que procede por la coordinación del monómero con las especies activas, seguida por la inserción del monómero entre el enlace metal-oxígeno por la reorganización de los electrones.<sup>XLVIII, XLIX</sup> La Figura 7 muestra la representación esquemática del mecanismo de coordinación-inserción.



**Figura 7. Mecanismo por ROP Coordinación-inserción, propuesta para un Éster ciclo**

Las cadenas en crecimiento permanecen unidas al metal a través de un enlace alcóxido durante el proceso de propagación y la reacción termina por hidrólisis dando lugar a grupos hidroxilos terminales. La obtención del macrómero

con grupos activos terminales es producida en la reacción de post-polimerización, mediante la sustitución del iniciador por el grupo alcóxido funcional.

### 1.4.3 Cinética polimerización de PLA (ROP)

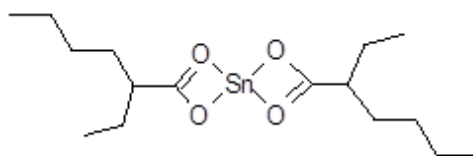
La cinética de polimerización constituye un modelo especialmente para la realización de estudios cinéticos rigurosos, por medio de la termodinámica y la cinética química es posible determinar las constantes de velocidad absoluta, en las que participan ciertas reacciones elementales.<sup>L</sup>

La velocidad de una reacción depende de la composición de las sustancias reaccionantes así como de otros factores. Entre ellos destacan, su forma física, el nivel de pureza de los reactivos, del tamaño y concentración de las sustancias que afecten la reacción sin ser ella un reactivo o producto (catalizadores) y de algunas condiciones especiales propias del sistema como pueden ser la radiación de luz visible, UV, etc.

### 1.4.4 Iniciador y Catalizadores

Una gran variedad de compuestos organometálicos como por ejemplo: los alcóxidos y carboxilatos metálicos han sido estudiados como iniciadores o catalizadores con el objetivo de alcanzar una síntesis efectiva de varios polímeros.<sup>LI</sup> Existen muchas reacciones catalizadas por complejos de metales que son altamente específicas por la selección cuidadosa del metal y el ligando por las cuales podemos obtener las estructuras poliméricas deseadas.<sup>LII, LIII</sup> Los alcóxidos metálicos unidos covalentemente reaccionan como iniciadores de coordinación y no como iniciadores aniónicos o catiónicos.<sup>LIV</sup>

El compuesto más usado es de estaño —Sn—, el 2-etilhexanoato de estaño (II) (Figura 8),<sup>LIV</sup> comúnmente llamado Octoato de estaño [Sn (Oct)<sub>2</sub>].



**Figura 8. Estructura Química Del [Sn (Oct)<sub>2</sub>]**

Este ha sido avalado por la Administración de Alimentos y Drogas de Estados Unidos (FDA) como iniciador en la polimerización para obtener poliésteres biodegradables.

La polimerización de la lactida usando la Octoato de Estaño ocurre generalmente vía un mecanismo de coordinación-inserción,<sup>LVI</sup> con la apertura del anillo de la lactida y polimerización a ambos lados de la cadena.

## 1.5 Análisis térmicos

### 1.5.1 Calorimetría diferencial de barrido

La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC, por sus siglas en inglés Differential Scanning Calorimeter), es una técnica termo-analítica en la que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida como una función de la temperatura. La muestra y la referencia son mantenidas aproximadamente a la misma temperatura durante el experimento. Generalmente, el programa de temperatura para un análisis DSC es diseñado de tal modo que la temperatura del portador de muestra aumenta linealmente en función del tiempo. El principio básico subyacente a esta técnica es, que cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesitará que fluya más (o menos) calor a la muestra que a la referencia para mantener ambas a la misma temperatura.

## **1.5.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)**

El Análisis Termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés Thermogravimetric Analysis), es una prueba realizada sobre una muestra, en las cuales se determina los cambios ocurridos en el peso de la muestra con relación a una rampa de temperatura. Dicho análisis se basa en un alto grado de precisión que consta en tres mediciones: peso, temperatura, y el cambio de temperatura.

## **1.6 Análisis cromatográficos**

### **1.6.1 Cromatografía de permeación en gel**

La Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) es una potente técnica de separación que encontró gran aplicación en el campo de los polímeros después de su desarrollo en 1961. Actualmente es la técnica más utilizada para la separación de moléculas de una muestra polimérica en función del tamaño molecular. Se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros de un gel dispuesto en el interior de una columna cromatográfica siendo esta una de las partes más importantes del instrumento.

Para la obtención de pesos moleculares del PLA sintetizado, se utilizó la cromatografía de permeación en gel (GPC). Primeramente cabe mencionar que los cromatogramas de los polímeros sintetizados se caracterizaban por tener una distribución monomodal. Aunque la técnica de GPC separa moléculas de acuerdo a su tamaño, no proporciona valores absolutos de peso molecular, sino valores relacionados con estándares de polímeros de pesos moleculares conocidos (Solorzano, 2008). Para el presente trabajo se utilizaron estándares de Poliestireno.

# CAPÍTULO 2

## 2 Desarrollo Experimental

### 2.1 Sustancias y reactivos

Las características principales de los materiales utilizados para este estudio se resumen en la siguiente tabla:

**Tabla 4. Sustancias y reactivos utilizados en la experimentación**

Sustancia o reactivo	Formula molecular	Masa Molecular (gr/mol)	Grado o concentración	Función	Proveedor
L-Lactida	$C_3H_6O_3$	144.13	Pura	Monómero	PURAC
1-decanol	$CH_{10}H_{22}O$	158.28	$\geq 98\%$	Iniciador	Sigma-Aldrich
Octonoato de Estaño	$C_{16}H_{30}O_4Sn$	405.10	$\sim 95\%$	Catalizador	Sigma-Aldrich
Metanol	$CH_3OH$	32.04	$\geq 99.8\%$	Coagulante Disolvente	Sigma-Aldrich
Cloroformo	$CHCl_3$	119.38	$\geq 99.8\%$	Disolvente	Sigma-Aldrich
Metilato de Potasio	$CH_3OK$	70.13	95%	Titulante	Sigma-Aldrich

De acuerdo con lo descrito por Auras (2010), la lactida es un cíclico higroscópico, que al absorber la humedad del ambiente comienza a degradarse en ácido láctico. Tanto el agua absorbida como el ácido generado representan impurezas en la materia prima, las cuales tienden a afectar las características del polímero sintetizado.<sup>LVII</sup> Debido a lo anterior antes de llevar a cabo la polimerización es necesario determinar la cantidad de impurezas de la lactida, que de acuerdo a la literatura debe mantenerse  $\leq 100\text{ppm}$ , de no estar en este margen la lactida recibe un tratamiento de purificación. El parámetro que se utilizó para

determinar la pureza de lactida fue el contenido de ácido libre, a continuación se detalla la forma de llevar a cabo la medición.

## **2.2 Métodos Analíticos**

### **2.2.1 Método de valoración ácido-base**

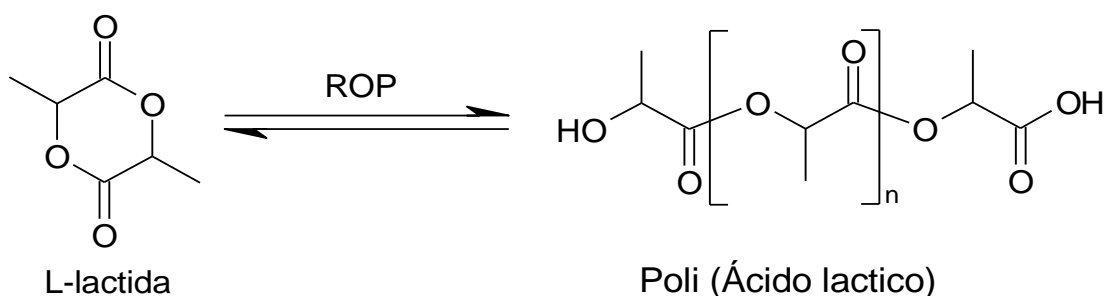
Se determina la cantidad de Ácido Libre en la lactida a través de una valoración ácido-base, para lo cual se disuelven 5 gr de lactida en 15 mL de metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) para posteriormente titularla con Metilato de Potasio ( $\text{CH}_3\text{OK}$ ), utilizando como indicador fenolftaleína.

### **2.2.2 Método de coagulación**

Con el fin de eliminar las impurezas de la materia prima, se purifica la lactida disolviéndola en metanol y coagulándola con agua fría, posteriormente se filtra y se seca en una mufla durante 12 hrs.

## **2.3 Síntesis de PLA por apertura de anillo (ROP)**

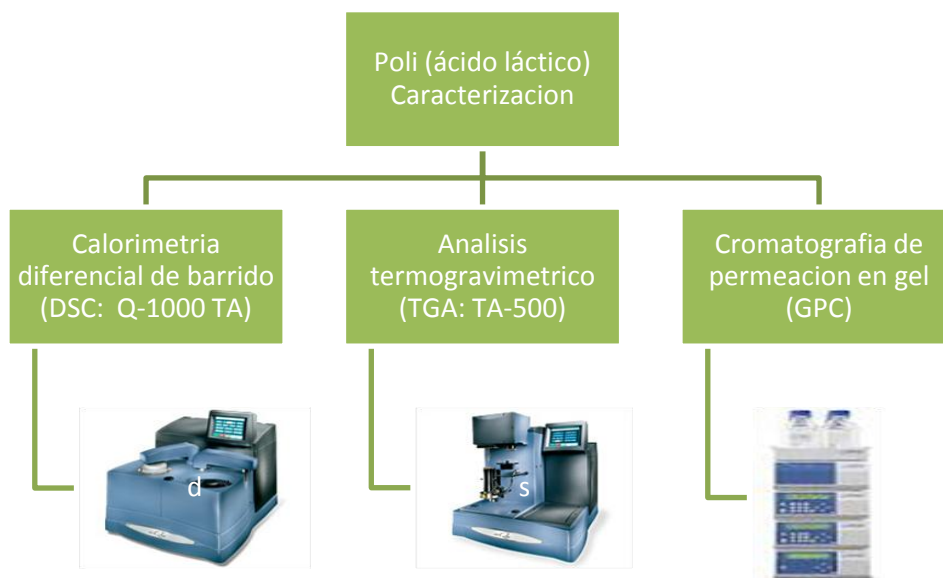
La síntesis de PLA se realizó en un vial de 60 ml, en donde se agrega una determinada cantidad de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  (catalizador), de 1-dodecanol (iniciador) y 50 gr de Lactida. Se lleva a reacción en un baño de aceite durante 2 a 3 hrs a una temperatura de 160-220°C.



**Figura 9. Polimerización de lactida a Poli (Ácido Láctico)**

Terminada la síntesis, el polímero resultante (PLA) se purifica por medio de una coagulación; en la cual se disuelve una pequeña muestra de PLA en 15 mL de cloroformo ( $\text{CHCl}_3$ ) y se coagula con metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), para después separarlo mediante un filtrado simple, finalmente se seca en una mufla a una temperatura de  $60\text{ }^\circ\text{C}$  durante un tiempo de 12 hrs.

Para la caracterización del PLA puro se usaron diferentes técnicas tales como:



**Figura 10. Esquema de equipos para la caracterización del PLA**

- La Cromatografía de permeación en gel se llevó a cabo en un cromatógrafo Knauer, con un tren de columnas de PS, utilizando un flujo de 1mL/min. El disolvente que se utilizó fue Tetrahidrofurano.
- Para la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) se utilizó un equipo Q1000 TA Instruments, manejando un ciclo *heat-cool-heat* mediante una rampa de 20°C y un intervalo de temperatura de 0 a 220°C.
- Para detectar la estabilidad térmica del polímero obtenido, se usó un equipo TA-TGA Q500 ocupándose una rampa de 100°C y un intervalo de temperatura de  $T_{amb}$ -600°C.

## 2.4 Diseño Experimental

Los experimentos se realizaron mediante cuatro series experimentales, bajo la siguiente descripción:

**Tabla 5. Diseño experimental**

Actividad	Cantidad de Sn (%) wt	Cantidad de OH (%) wt	Temperatura °C	Tiempo (hrs)
Variación de OH	0.02	0.02	180	2
		0.05		
		0.06		
		0.08		
		0.1		
		0.12		
Variación de Sn	0.01	0.12	180	2
	0.02			
	0.03			
	0.04			
	0.06			
	0.08			
Variación de T	0.02	0.12	160	2
			180	
			190	
			220	
Tiempo de reacción	0.02	0.12	180	2

# CAPÍTULO 3

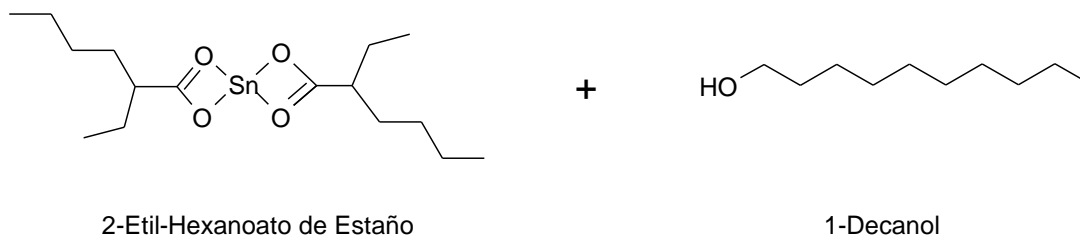
## 3 Discusión y resultados

### 3.1 Síntesis de Poli (Ácido Láctico)

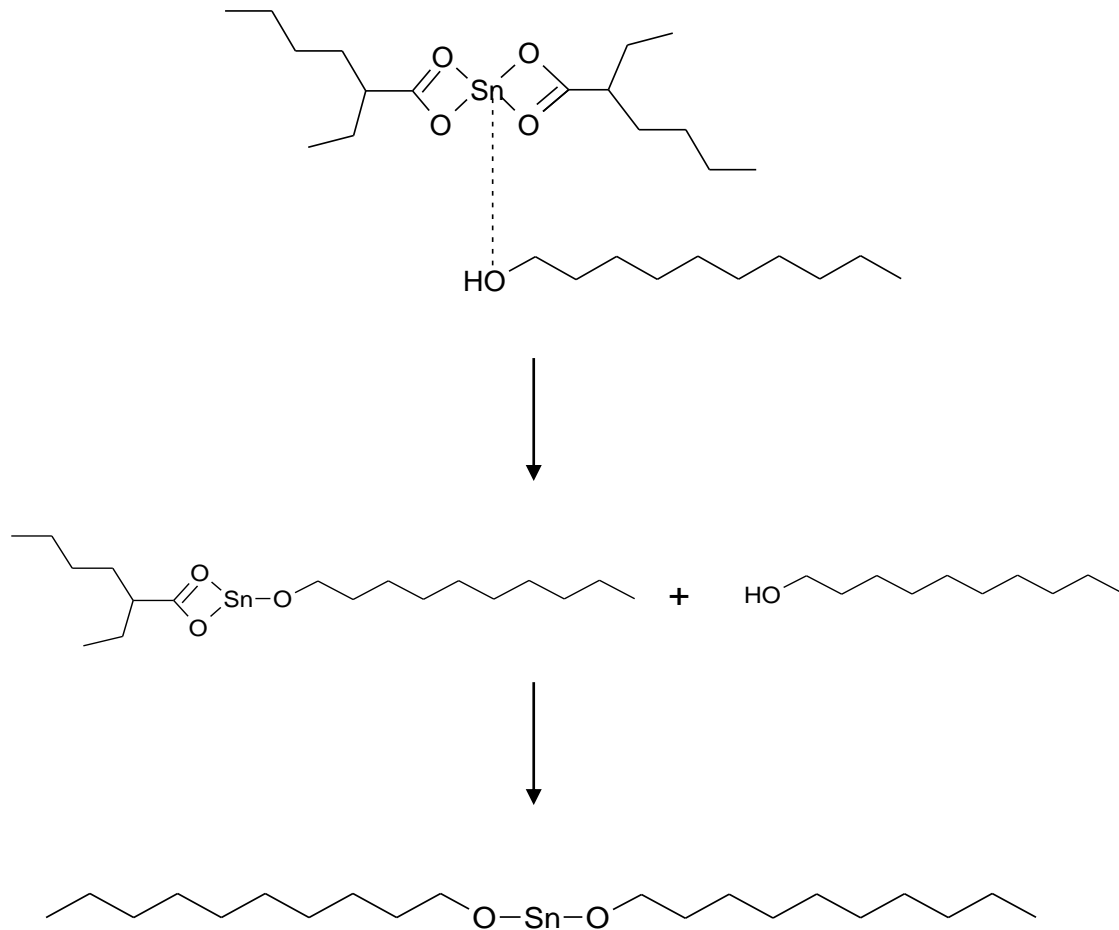
De acuerdo con Forschener, <sup>LVIII</sup> la síntesis del Poli (Ácido Láctico), a través de la coordinación–inserción, se realiza utilizando explícitamente como catalizador Octoato de Estaño [ $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ] y como iniciador 1-decanol. <sup>LIX</sup> Sin embargo, posteriormente, Dubois y colaboradores comprobaron que el Octoato de estaño no sólo desempeña el papel de catalizador, sino que funciona como un co-iniciador, el cual antes de introducirse en la molécula de lactida se combina primero con los grupos  $-\text{OH}$  del alcohol (Figura 12).

En estado puro, el Octoato de estaño, no contiene un grupo alcóxido reactivo. Estudios recientes del mecanismo de reacción han demostrado que, frecuentemente el alcohol añadido sustituye al menos un grupo Octonoato, produciendo así alcóxido de estaño (Figura 12), que es considerado como el verdadero iniciador de la polimerización. <sup>LX</sup>

A continuación se explica la formación del verdadero iniciador:

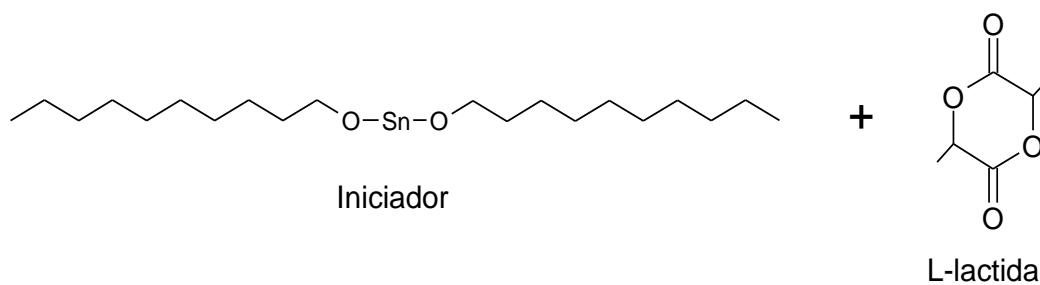


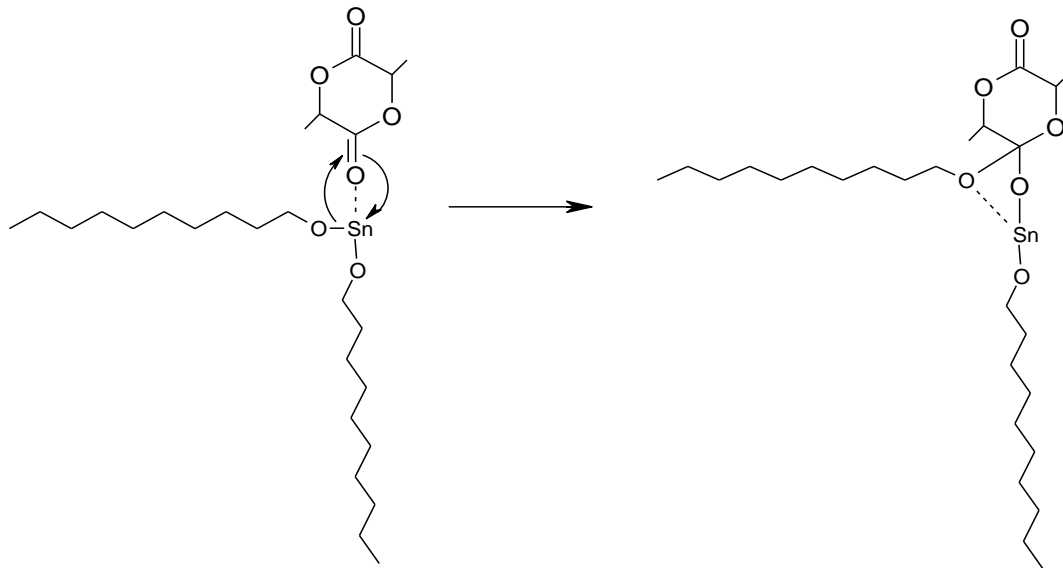
**Figura 11. Moléculas de Iniciador y catalizador**



**Figura 12. Formación del complejo**

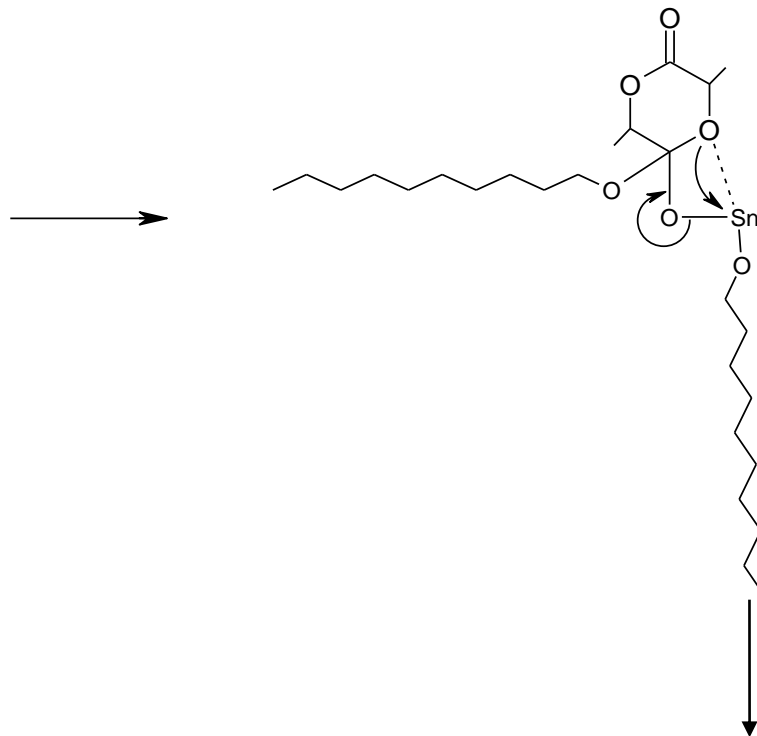
Obtenido el iniciador se procede a la polimerización de PLA, a través de la interacción del complejo formado que dará inicio con la molécula de lactida (Figura 13).





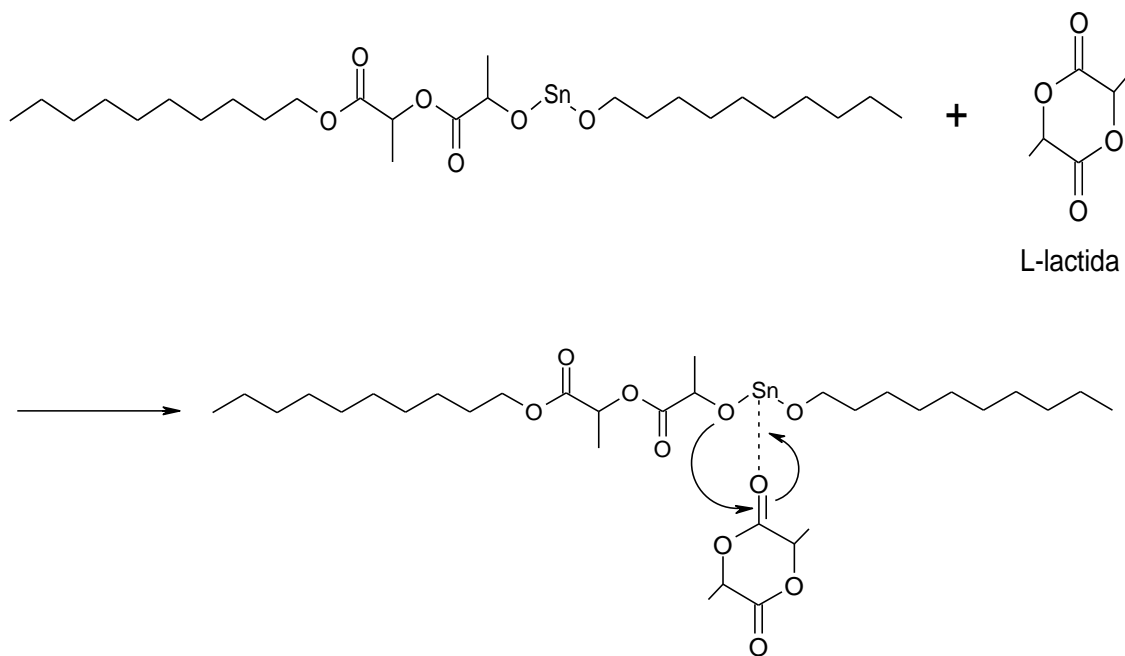
**Figura 13. Comienzo de interacción entre Lactida y Complejo.**

La polimerización vía mecanismo de coordinación-inserción es iniciada por los alcóxidos de metal (Figura 14), los cuales tienen un enlace covalente metal-oxígeno y el carácter débil de los ácidos de Lewis. <sup>LXI</sup>

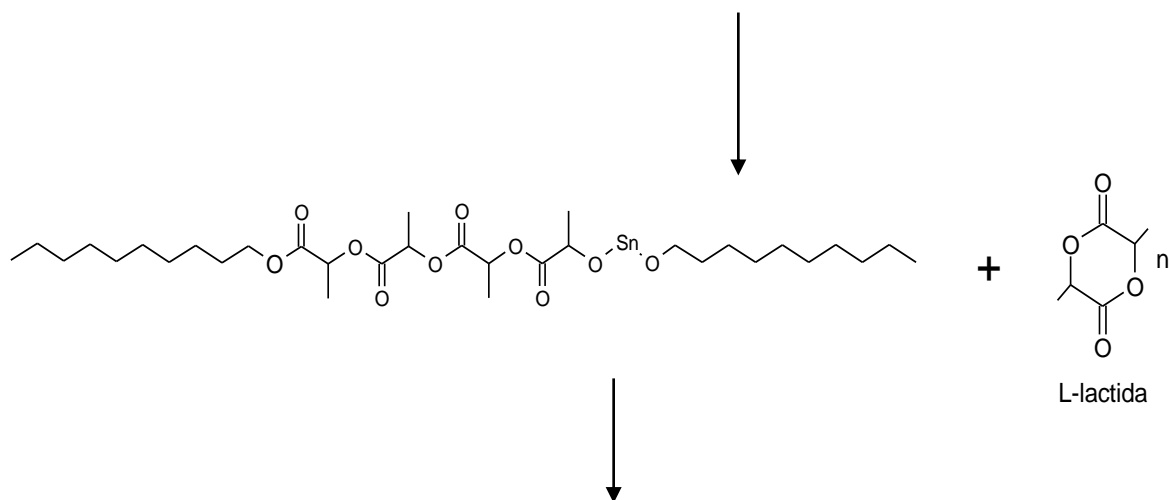


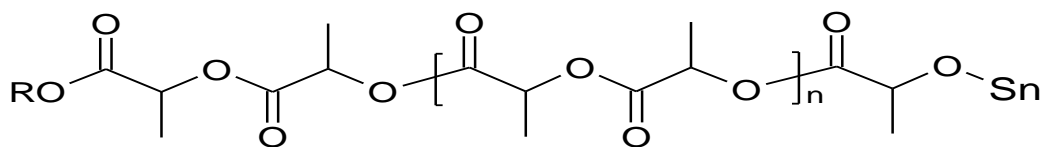
**Figura 14. Iniciación del mecanismo coordinación inserción.**

La lactida desempeña temporalmente el papel de un ligante coordinado con el átomo del metal via el átomo de oxígeno del carbonilo. Esta coordinación incrementa el carácter eletrofílico del frupo C=O y el carácter nucleofílico de los grupos -OR-, de tal forma que puede ocurrir una inserción de la lactona en el enlace metal-oxígeno.(Figura 15)



**Figura 15. Inserción de Lactona en el enlace Metal-Oxígeno.**





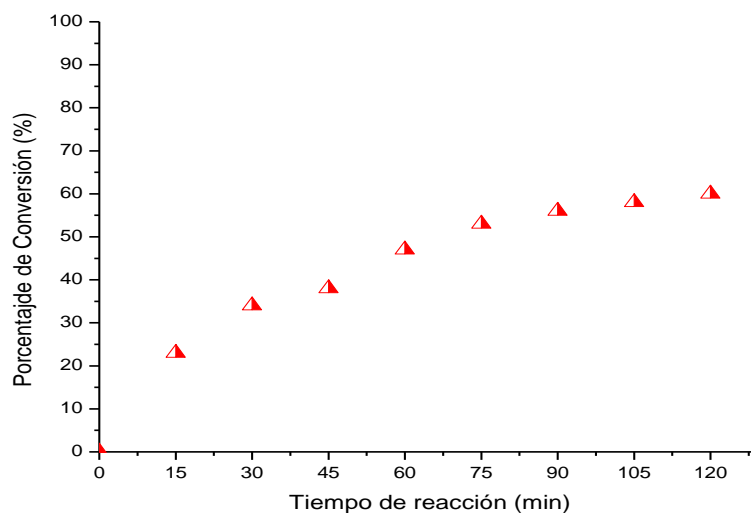
Poli (ácido lactico)

**Figura 16. Formación de Lineal de PLA.**

Por esta polimerización se da un ataque nucleofílico de un iniciador con carga negativa sobre el carbonilo, que da como resultado un poliéster lineal [Poli (Ácido Láctico) (PLA)]. (Figura 16)

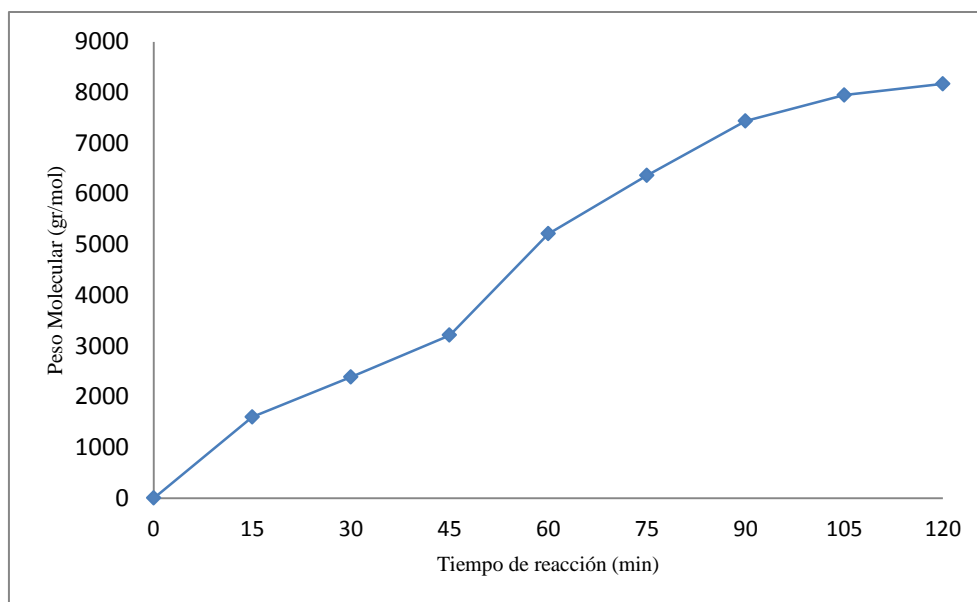
### 3.1.1 Efecto y tratamiento de Lactida

Gorinchem y Jan <sup>LXII</sup> menciona que una de las principales variables que afecta la síntesis del Poli (Ácido Láctico) es la pureza de la lactida. Para el desarrollo de los primeros experimentos, se utilizó lactida sin hacerle ningún tratamiento, debido a que el aspecto físico de la materia prima era similar al de la lactida pura. Obteniendo los siguientes resultados:



**Figura 17. Comportamiento de la conversión de polimerización con respecto al tiempo**

En la Figura 17, se observa el comportamiento del porcentaje de conversión con respecto al tiempo, es posible observar que a las 2 horas de reacción se obtiene el mayor grado de conversión (60%), siendo un valor bajo debido a que se han reportado porcentajes  $\geq 90\%$ <sup>LXIII</sup>. La síntesis representada en la Figura 17 se llevó a caracterizar a través de GPC para la determinación de pesos moleculares dando los siguientes resultados:



**Figura 18. Pesos moleculares con lactida no tratada**

El mayor PM (Peso Molecular) obtenido fue de 8 170 gr/mol, el cual es un peso molecular bajo debido a que los polímeros reportados en la literatura mencionan que al trabajar con  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ , los PM se mantienen con un peso molecular  $\geq 80\,000$  gr/mol.<sup>LXIV</sup>.

DeVries menciona que para la polimerización adecuada del Poli (Ácido Láctico); es necesario hacer un tratamiento a la materia prima, ya que de no ser así, los polímeros obtenidos presentan pesos moleculares y porcentajes de conversión bajos, en comparación con los producidos a partir de materia prima pura.<sup>LXV</sup>.

Aunque físicamente la materia prima con la que se trabajó presentaba características de una lactida pura, debido a los porcentajes de conversión y pesos moleculares bajos obtenidos, se concluyó que la lactida con la que se trabajó presentaba ya un cierto grado de degradación. Por lo anterior se decidió montar una técnica para determinar la cantidad de impurezas en la lactida.

La técnica está basada en una valoración ácido-base para conocer el nivel de ácido láctico presente en la materia prima, ya que como se ha reportado, el ácido libre formado se debe a que la lactida es un diéster cíclico higroscópico, debido a esta principal característica tiende a absorber el agua del medio ambiente, la cual provoca la ruptura de la estructura química de la lactida; dando paso a la formación de ácido láctico libre y oligómeros. Debido a lo anterior, la medición de ácido láctico es una medida del grado de degradación de la materia prima.

La materia prima se purificó por el método de coagulación mencionado anteriormente (capítulo 2), se realizaron diferentes mediciones del contenido de ácido mediante valoraciones ácido-base (Lactida Impura y Lactida Purificada), obteniéndose los siguientes resultados:

**Tabla 6. Comparación del ácido libre en base al tiempo de exposición de la lactida.**

<b>Tiempo de exposición al ambiente</b>	<b>Ácido libre lactida impura (ppm)</b>	<b>Ácido libre lactida purificada (ppm)</b>
<b>1 semana</b>	200 - 300	86 - 120
<b>2 semanas</b>	300 - 450	86 - 120
<b>3 semanas</b>	600 - 650	86 - 120
<b>4 semanas</b>	700 - 750	86 - 120

En la Tabla 6 se puede observar la cantidad de ácido libre que contiene la materia prima impura. Como se puede observar la cantidad de ácido libre en la lactida purificada osciló de 86 a 120 ppm, logrando disminuir en un gran

porcentaje las impurezas de la materia prima. Purac manifiesta que para una eficiente producción de Poli (Ácido Láctico), la materia prima (lactida) debe contener una cantidad de ácido libre de  $100 \pm 30$  ppm. A través de esto se puede deducir que el método de purificación es completamente confiable para obtener lactida de buena calidad y llevar a cabo la síntesis del PLA. Cabe mencionar que los datos presentados en la tabla 6 se obtuvieron a través de la ecuación de disolución.

Posteriormente de lograr purificar la materia prima, se determinó que los experimentos futuros se realizaran con materia prima purificada.

### **3.1.2 Porcentaje de conversión**

Se realizaron diversas síntesis de PLA bajo las siguientes condiciones: 0.02 % catalizador, 0.16 % iniciador y 50 gr de lactida. Esto con el fin de observar, que tan reproducible era la reacción con el sistema de síntesis empleado. Se obtuvieron los siguientes resultados:

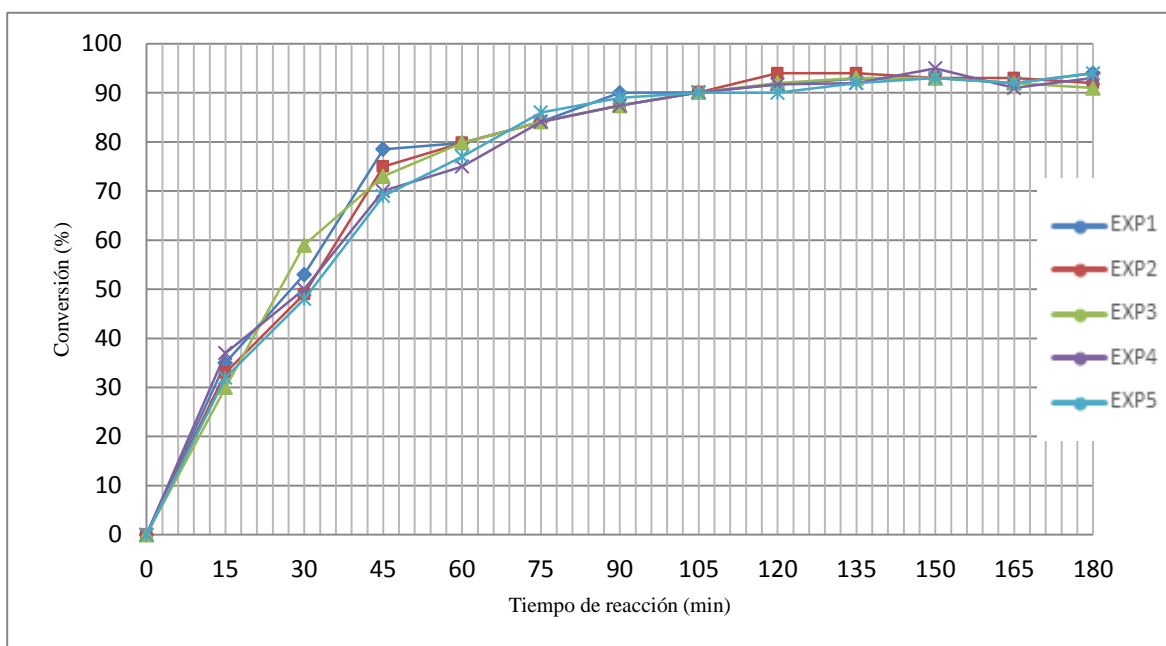
Los datos representados en la Figura 19 se determinaron a través de la ecuación de conversión.

A todos los datos de las muestras presentadas, se les removió el monómero residual por medio del método de coagulación reportado en el capítulo 2 de este documento (apartado 2.3).

Como se muestra en la Figura 19, los porcentajes de conversión presentan cierta similitud entre ellos, esto quiere decir que el sistema en el que se lleva a cabo la polimerización es lo bastante confiable como para obtener datos reproducibles. Cabe mencionar que para Reddy <sup>LXVI</sup> al igual que para este proyecto, el grado de conversión viene a indicar el grado de polimerización de los

compuestos (lactida), de tal manera que a un mayor grado de conversión implica una polimerización de lactida más completa.

Además, es posible observar que a los 90 minutos de reacción comienzan a existir porcentajes de conversión altos del 86 al 90%, a partir de los 120 min comienza a estabilizarse del 90 al 93%; hasta finalizar el tiempo de reacción (3 horas). Los resultados obtenidos son comparativos y favorables con los reportados en la literatura los cuales indican que el PLA tiene un grado de conversión que oscila entre el 93% y 96%<sup>LXVII</sup> y los obtenidos fueron del 90% al 96%.



**Figura 19. Comportamiento de la polimerización de PLA respecto al tiempo**

Para observar el comportamiento del crecimiento o decremento del PM del PLA obtenido, se decidió realizar un barrido mediante la GPC. En la Tabla 7 se muestran los resultados obtenidos:

**Tabla 7. Pesos moleculares obtenidos con 0.02% catalizador y 0.16% iniciador**

Tiempo (min)	Mn (gr/mol)	Mw (gr/mol)	PD
15	32336	35112	1.0858
30	62695	78214	1.2475
45	87736	129080	1.4712
60	84571	125974	1.4896
75	89544	127380	1.4225
90	88794	132657	1.4940
105	90926	139761	1.5371
120	96035	153870	1.6022
135	99012	159997	1.6280
150	94524	158236	1.6740
165	93501	155421	1.6622
180	97341	166491	1.7104

En la Tabla 7 se hace notar que a partir de los 120 a los 180 min  $M_n$  comienza a tener valores de PM máximos, en un intervalo de 93 gr/mol a 99 gr/mol, no se obtuvieron pesos moleculares más altos debido al equilibrio que existe entre el monómero de lactida y el porcentaje de 1-decanol utilizado, la relación se logra a través de  $M/I$ , la cual hace referencia a la cantidad de  $-OH$ , en la mezcla, los cuales determinan el peso molecular promedio final,<sup>LXVIII</sup> además, se logran obtener valores de  $M_w$  que oscilan entre 153 a 166 gr/mol, Auras manifiesta que una de las cualidades y especificaciones de la polimerización, por apertura de anillo, de lactida es que  $M_w$  sea  $>100$  gr/mol.<sup>LXIX</sup>

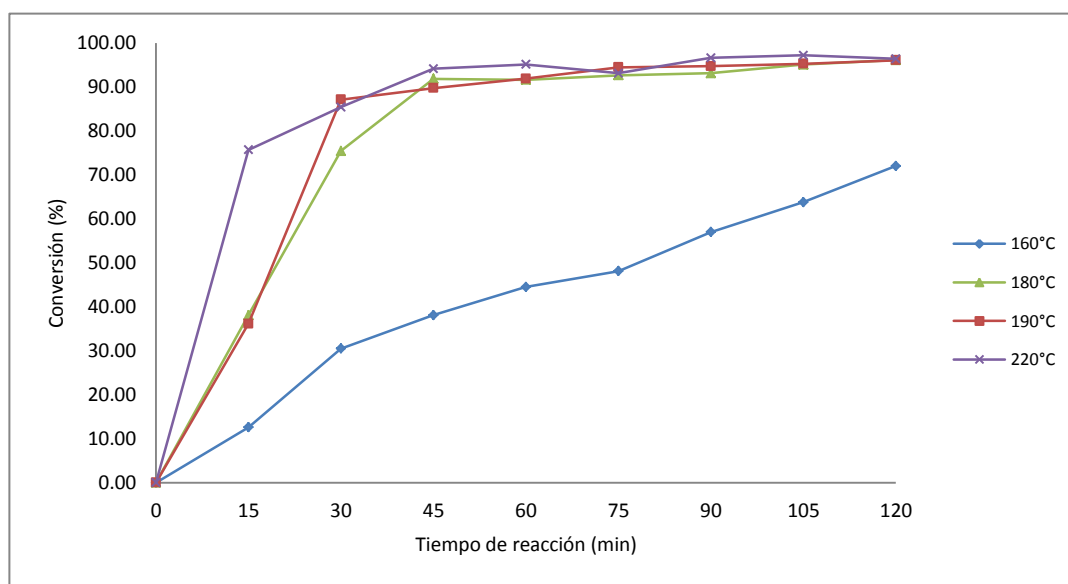
A través de los pesos moleculares de la Tabla 7 y en base a los porcentajes de conversión obtenidos, se determinó el tiempo de reacción, la cual es una variable importante para la polimerización de lactonas.<sup>LXX</sup>

Se determinó que el tiempo de reacción óptimo sea de 2 horas, debido al rendimiento que muestra  $M_n$  a los 120 min, el cual no difiere mucho de los valores

obtenidos en los tiempos >120 min. Debido a lo anterior, y en base a la reducción de costos de energía, se decidió que el tiempo de reacción sea de 2 horas. Cabe resaltar que en la literatura varios autores, entre ellos Gruber, el cual menciona que el tiempo de reacción típico del PLA es de 2 a 5 horas de reacción.<sup>LXXI</sup>

### 3.1.3 Efecto de la temperatura

La temperatura de polimerización es otro parámetro importante para el grado de conversión del PLA, debido a que a mayor temperatura el grado de conversión aumenta con mayor velocidad.<sup>LXXII</sup>. Se realizaron diversos experimentos variando la temperatura de 160, 180, 190 y 220°C. Se obtuvieron los siguientes resultados:



**Figura 20. Variación y efecto de la temperatura en la síntesis de PLA**

Es importante resaltar que la selección de este intervalo de temperaturas se determinó de acuerdo con lo reportado por Nanavati<sup>LXXIII</sup> y Witzke.<sup>LXXIV</sup>

Nanavati, manifiesta que el intervalo preferible de temperaturas para la síntesis del PLA es de 140°C y 180°C, el usar menores temperaturas <140°C

implica la generación de más costos, debido a que la polimerización se llevaría de 20 a 32 hrs, el trabajar con largos tiempos de reacción provocaría la depolimerización del PLA, reflejada drásticamente en el peso molecular del polímero.

Witzke realiza otro estudio en el cual trabaja con temperaturas más altas de 175 a 220°C estableciendo que en este intervalo la velocidad de polimerización es de 3-4 veces mayor que la velocidad de depolimerización. El resultado es la presencia de un equilibrio entre la lactida y el poliéster.

De acuerdo con lo anterior, se decidió que el intervalo de temperaturas abarcara tanto el intervalo establecido por Nanavati como el establecido por Witzke. No se utilizaron temperaturas más altas, debido a que fabricantes de PLA; mencionan que el trabajar con temperaturas >220°C implicaría correr riesgos de racemización y mayor decoloración.<sup>LXXV</sup>

La Figura 20, muestra que al aumentar la temperatura la velocidad de polimerización aumenta considerablemente, en un menor tiempo de reacción. Al trabajar con diferentes temperaturas se observa que de 180 a 220°C el porcentaje de conversión llega a oscilar del 90 al 94% sin tener valores >94%. Esto se debe al equilibrio que existe entre el monómero de lactida y el polímero formado.<sup>LXXVI</sup> Solórzano menciona que al utilizar como catalizador Sn (Oct)<sub>2</sub>, los residuos de estaño en el polímero de lactida se encuentran en un intervalo de 300 a 400 ppm,<sup>LXXVII</sup> así como Vos menciona: la elaboración de PLA no se lleva al 100% debido a que mantiene del 3 al 5 % de lactida presentes después de la polimerización.<sup>LXXVIII</sup>

Burlet<sup>LXXIX</sup> y Naruhito<sup>LXXX</sup> demuestran la eficiencia de sintetizar el PLA a una temperatura de 180°C, debido a que el polímero formado no presentaba descomposición o decoloración alguna, en tiempos cortos de reacción (2 a 6 horas) y se obtenían conversiones >91%. Al igual que Burlet y Naruhito, para esta

tesis se demuestra y se determina que la temperatura óptima de polimerización es de 180°C debido a que si ocupáramos temperaturas >180°C el rendimiento del polímero sería similar y estaríamos generando mayores costos para su síntesis.

Los siguientes experimentos se realizaron a la temperatura de 180°C.

### 3.1.4 Variación de catalizador

Para tratar de optimizar la cantidad de catalizador [Sn (Oct)<sub>2</sub>] en la síntesis de PLA, además de observar el efecto que tiene sobre la misma, se decidió variar el porcentaje de catalizador.

**Tabla 8. Mn obtenidos a partir de la variación catalizador de 0.02% hasta 0.08% a 180°C**

Tiempo (min)	0.01%	0.02%	0.03%	0.04%	0.06%	0.08%
15	14415	63773	76435	58852	71801	86474
30	16332	83986	86505	80560	75197	90160
45	25674	85014	89902	82031	77166	91279
60	35552	85596	93254	83117	80352	91825
75	60149	95468	95341	88265	87531	98065
90	62132	96279	98611	89016	87905	99815
105	82976	96923	96997	89841	88411	101342
120	87666	98978	100234	95377	90281	102026

La Tabla 8, representa los pesos moleculares obtenidos a través de variar la cantidad de catalizador de 0.01 a 0.08%; durante un tiempo de reacción de 2 horas. Es notable que al aumentar la cantidad de Octonoato de estaño; se obtienen altos pesos moleculares promedios ( $M_n$ ) a un menor tiempo de polimerización, Auras manifiesta que esta situación ocurre debido al incrementa de la velocidad de formación de lactida en polímero, aumentando la  $k_p$  de 3 a 4 veces;<sup>LXXXI</sup> pero a la vez menciona que al utilizar mayores cantidades de

catalizador, la viscosidad del polímero se incrementa en un menor tiempo, provocando que los residuos existentes en el PLA no sean sólo de catalizador, sino provengan también de oligómeros o estén repletos de monómero de lactida no polimerizada debido a la alta viscosidad.<sup>LXXXII</sup> Lo anterior, explica por qué para la conversión del polímero se obtenían porcentajes máximos de 83 a 86%, cuando se trabajaba con cantidades de catalizador > 0.04%, además de que se complicaba la extracción del monómero residual, así como la manipulación del mismo PLA.

**Tabla 9. Obtención de pesos moleculares variando la cantidad de catalizador a 2 horas de reacción**

Variación de Catalizador			
Sn(Oct) <sub>2</sub> (%)	Mn (gr/mol)	Mw (gr/mol)	PDI
0.01	87666	120322	1.3725
0.02	98978	159949	1.6160
0.03	100234	166432	1.6604
0.04	95377	163639	1.7157
0.06	90281	159620	1.7680
0.08	102026	199532	1.9557

En la Tabla 9 se muestran los pesos moleculares a las 2 horas de reacción. Es posible visualizar que la polidispersidad va creciendo al aumentar la cantidad de Sn(Oct)<sub>2</sub>, Witzke<sup>LXXXIII</sup> publica que esto se debe a los altos niveles de catalizador, provocando que las reacciones de transesterificación amplíen el ancho de la polidispersidad del polímero, con valores cercanos a 2.

Para esta investigación, se determinó que el porcentaje ideal para la síntesis de PLA es de 0.02% de Sn(Oct)<sub>2</sub>, debido al rendimiento de  $M_n$ , ya que si lo comparamos con los demás valores de la Tabla 8, al utilizar menor cantidad de catalizador tendríamos PM bajos, por el contrario si utilizáramos porcentaje de catalizador >0.02 % la diferencia de  $M_n$  no sería relativamente grande, al compararlo con el valor más alto, debido a que este se encuentra entre 98 gr/mol

a 102 gr/mol, aparte, la adición de una mayor cantidad de catalizador, implicaría la generación de costos adicionales. Lo anterior es validado por Vos y Auras, ya que publican; que para la síntesis de PLA el porcentaje en peso de catalizador de estaño se encuentra entre las 50 y 300 ppm, debido que al aumentar la cantidad de catalizador dificulta la determinación del orden de reacción por los límites de transferencia de masa. <sup>LXVIII, LIXX</sup>

### 3.1.5 Variación de Iniciador

Una vez fijada la cantidad de Sn (Oct)<sub>2</sub> al 0.02%, los siguientes experimentos se realizaron variando la cantidad de iniciador, para observar el rendimiento del PLA, así como los efectos sobre el mismo. Obteniendo los siguientes resultados:

**Tabla 10. Pesos moleculares obtenidos a través de la síntesis de PLA variando la cantidad de iniciador, fijando el catalizador al 0.02%**

Iniciador (%)	Mn (gr/mol)	Mw (gr/mol)	PD
0.02	140174	276326	1.9713
0.05	112190	196103	1.7480
0.08	108946	183566	1.6849
0.1	106737	177319	1.6613
0.12	99032	159365	1.6092
0.16	95121	152436	1.6025

La Tabla 10, muestra los pesos moleculares al variar la cantidad de 1-decanol en un intervalo del 0.02 % al 0.16 %. Existe una tendencia clara al disminuir la cantidad de iniciador, puesto que al utilizar una menor cantidad los pesos moleculares aumentan, esto se deriva, a partir de la cantidad de -OH en la mezcla, que está dada por la relación molar entre el monómero de lactida con respecto al iniciador, la cual se determina a partir de la formula  $M/I$ , en donde el iniciador puede también estar interpretado como un contenido total de hidroxilos. A

una alta cantidad de iniciador produce polímeros con cadenas cortas y bajo PM, y una baja cantidad de iniciador produce polímeros con cadenas largas y alto peso molecular. Mientras menor sea la cantidad de hidroxilos que inicien la reacción de polimerización del monómero de lactida, mayor será el grado de polimerización que se puede alcanzar.<sup>LXX</sup>

Se determinó que para la síntesis del PLA, la cantidad de iniciador óptima es de 0.12 %, debido al rendimiento que muestran los PM a través de la Tabla 10, al comparar los valores resultantes, al trabajar con 0.12 % de iniciador y al 0.16 % (cantidad que se venía trabajando de 1-decanol), los valores de  $M_n$ ,  $M_w$  y PD son similares, por lo tanto se redujo y optimizó la cantidad de iniciador y esto a la vez disminuye los costos de producción.

## **3.2 Caracterización térmica de los polímeros obtenidos**

El análisis térmico y calorimétrico se fundamenta en la medida y control, tanto del calor como de la temperatura, así como de los cambios que estos factores provocan en los materiales.<sup>LXXXIV</sup> El análisis térmico de los polímeros estudiados en el presente trabajo se ha llevado a cabo con dos técnicas: la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TGA).

### **3.2.1 Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Los datos de DSC se obtuvieron en un instrumento de TA; modelo Q1000, la calibración de temperatura y de entalpia fue utilizando Indio y Plomo. Se tomaron muestras de aproximadamente 8 mg en charolas de aluminio selladas, dándoles el siguiente tratamiento térmico:

- Primer calentamiento: 30 a 200 °C con una isoterma de 3 minutos (esto con el fin de borrar la historia térmica del material)
- Enfriamiento: hasta 30 °C.
- Segundo calentamiento: 30 a 200 °C.

Todos los segmentos se llevaron a cabo con una rampa de 10 °C/min bajo atmósfera de nitrógeno.

El PLA está caracterizado por una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) que regularmente se encuentra en un intervalo de 50 – 70 °C, una temperatura de cristalización ( $T_c$ ) de 105 – 130 °C, una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de 170 – 190 °C y una cristalinidad alrededor del 35%.

A través de la ecuación 3.4.1, se determinó el porcentaje de cristalinidad:

$$\%X = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{\Delta H_0} \quad (3.4.1)$$

Donde:  $\Delta H_f = \text{Entalpía de fusión}$

$\Delta H_c = \text{Entalpía de cristalización}$

$\Delta H_0 = \text{Entalía de referencia para PLA (87 J/g)}$

A continuación se presenta el termograma de un PLA comercial y del PLA sintetizado en este trabajo, como se puede observar ambas muestras presentan las mismas propiedades térmicas, sin embargo el intervalo en el que se presentan difiere. El porcentaje de cristalinidad para el PLA comercial (PLA Synterra) es del 27% mientras que para el PLA sintetizado fue de 18%. Se observa una diferencia tanto en  $T_c$  como en  $T_m$ , en comparación con el polímero comercial, esta diferencia puede ser explicada, ya que, de acuerdo a la literatura, la cristalización, el grado de cristalinidad y las propiedades térmicas dependen del peso molecular, de las condiciones de polimerización, de la historia térmica, de la pureza, etc.

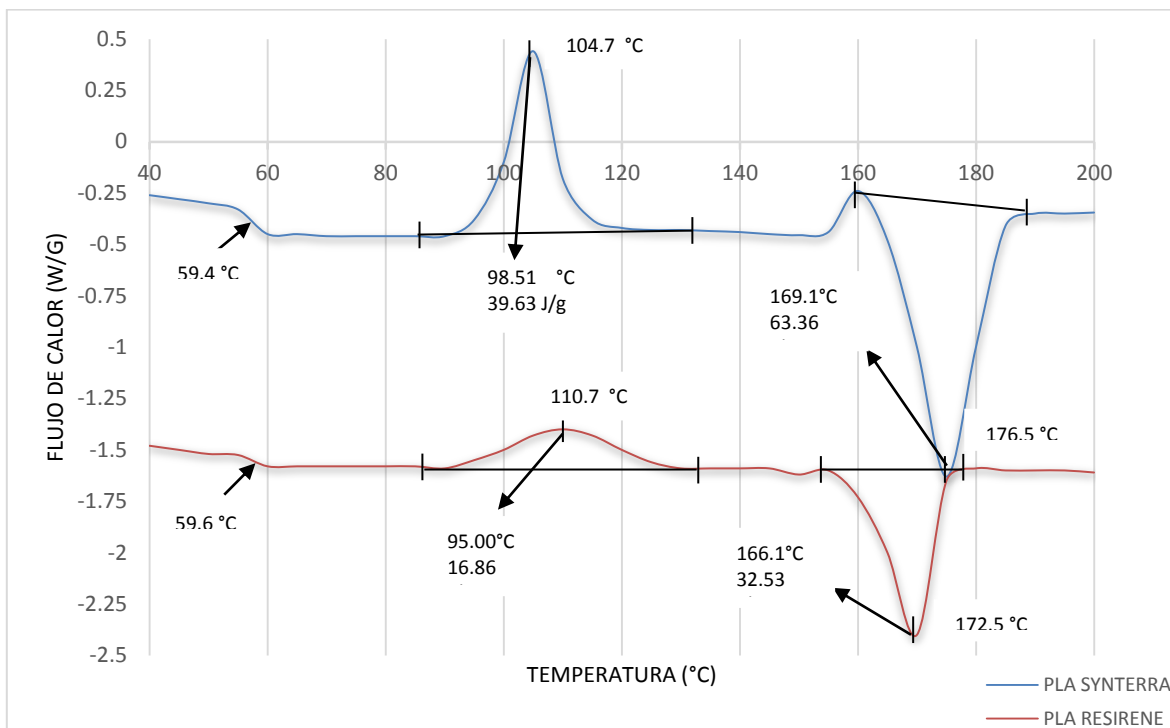


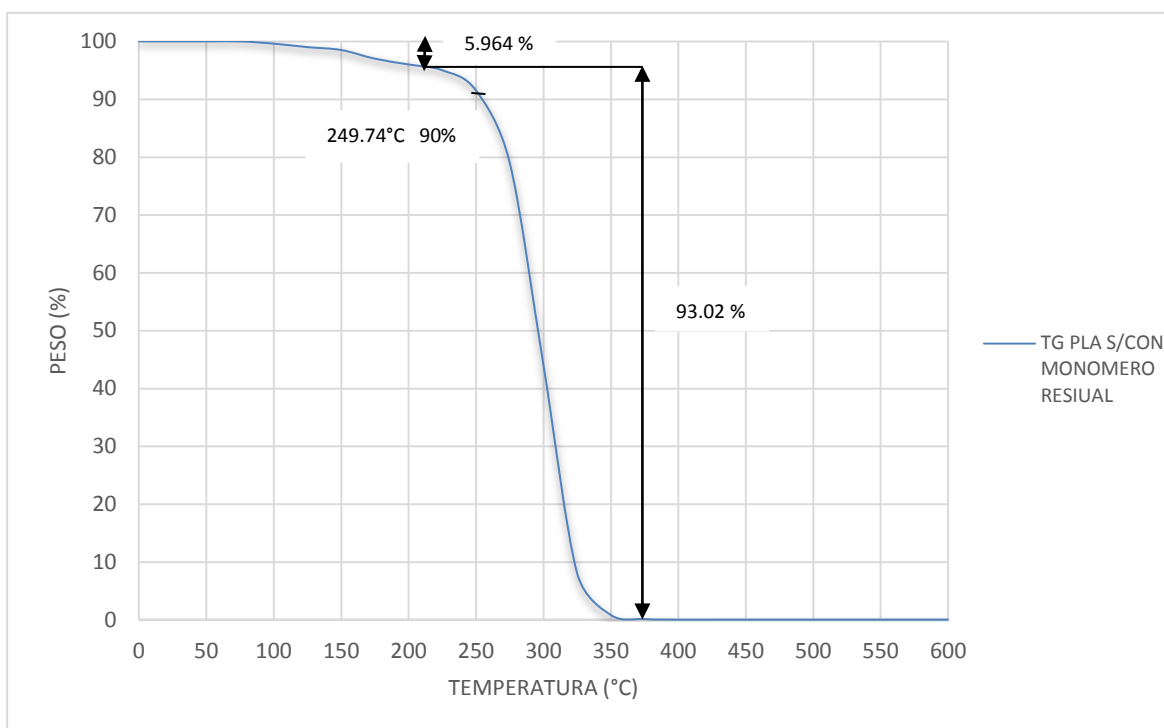
Figura 21. Termograma característico del PLA sintetizado

### 3.2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Con el sistema utilizado para la síntesis de PLA, se logró realizar una polimerización del 90-94%, debido a diversos factores mencionados anteriormente. Lo anterior implica que se tenga monómero residual, el cual al estar presente en el polímero a altas cantidades tiende a provocar incertidumbre en las aplicaciones del mismo.<sup>LXXXV</sup> Debido a esta situación, y a la vez, para conocer qué porcentaje de polímero puro se obtenía, se decidió montar un método para la extracción del monómero residual.

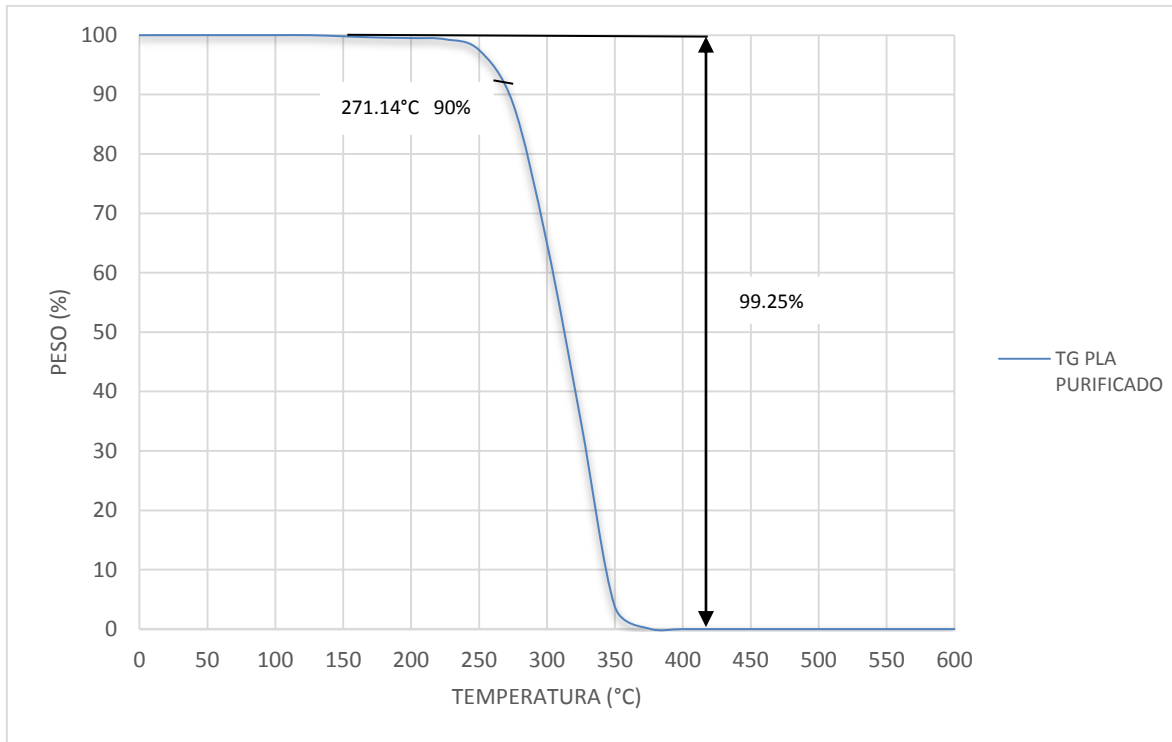
Para la extracción del MR (Monómero Residual) se utilizaron dos métodos: el primero fue mediante una disolución con agua y el otro a través de una coagulación con metanol. Para corroborar cuál de estos dos métodos era el más viable, se realizaron pruebas de TGA, debido a que con esta técnica no sólo se

puede conocer la temperatura de descomposición del materia, sino que pueden conocerse también ciertas impurezas que contenga el material (p. ej. Monómero residual, trazas de agua, etc.). Las pruebas se corrieron en un equipo de TA modelo Q500. Se utilizó un intervalo de temperatura de 30 – 700 °C, con una rampa de 20 °C/min, en una atmósfera de nitrógeno. Se colocó alrededor de 10 mg de muestra en todos los experimentos.



**Figura 22. Termograma de PLA mediante coagulación con agua**

Los primeros experimentos se realizaron disolviendo al PLA en agua, los resultados obtenidos no tuvieron éxito alguno, debido a que al caracterizarlo, el monómero residual seguía intacto, manifestándose en un intervalo del 5 % al 6 % en la conversión del PLA, como se muestra en la Figura 22. Debido a que este método no mostro eficiencia alguna, se decidió montar otro método para la extracción del MR.



**Figura 23. Termograma de PLA, extracción del monómero residual mediante coagulación con cloroformo.**

El Termograma representado en la Figura 23, se realizó mediante la coagulación del PLA con  $\text{CH}_3\text{OH}$ , mediante este método se logra extraer por completo el monómero residual del PLA.

A través de la figura 22 y 23 se puede observar el efecto que tiene el MR sobre el PLA, ya que la muestra que presenta impurezas mantiene una temperatura de descomposición disminuye de 246 °C, mientras que la muestra totalmente pura tiene una temperatura de descomposición de 271 °C, lo que se observa que las impurezas afectan la estabilidad de la isoterma así como las propiedades del mismo PLA, Auras menciona que esto ocurre debido a que en el MR se encuentran diversos compuestos entre oligómeros, monómeros, residuos

de metal, etc. los cuales pueden provocar una mayor rapidez en la degradación de la reacción. <sup>LXXXVI</sup>

### 3.3 Estudio Cinético

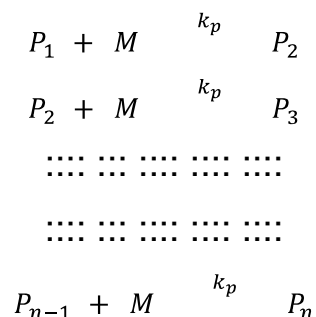
Con la finalidad de obtener los datos cinéticos de la síntesis del PLA, utilizando como iniciador 1-decanol y como catalizador Octonoato de Estaño, se realizó el siguiente estudio:

#### 3.3.1 Velocidad de reacción (-r<sub>A</sub>)

Para obtener los modelos cinéticos que describa los resultados experimentales de la polimerización de PLA, se hacen las siguientes consideraciones:

- Debido a que se trabajó a valores altos de iniciador, puede considerarse que la velocidad de iniciación es mucho mayor que la de propagación, de manera que el proceso global está dominado por la etapa de propagación. <sup>LXXXVII</sup>

De acuerdo con esta consideración, y suponiendo que cada una de las reacciones de adición de una molécula de monómero de lactida [M], a una cadena de polímero vivo, P<sub>i</sub> son sencillas, se obtendría:



Por lo tanto la rapidez de consumo de monómero, M, quedaría:

$$-\frac{d M}{d [t]} = k_p P_1 M + k_p P_2 M + \dots k_p P_{n-1} M$$

$$-\frac{d M}{d [t]} = k_p P_1 + P_2 + \dots + P_{n-1} M$$

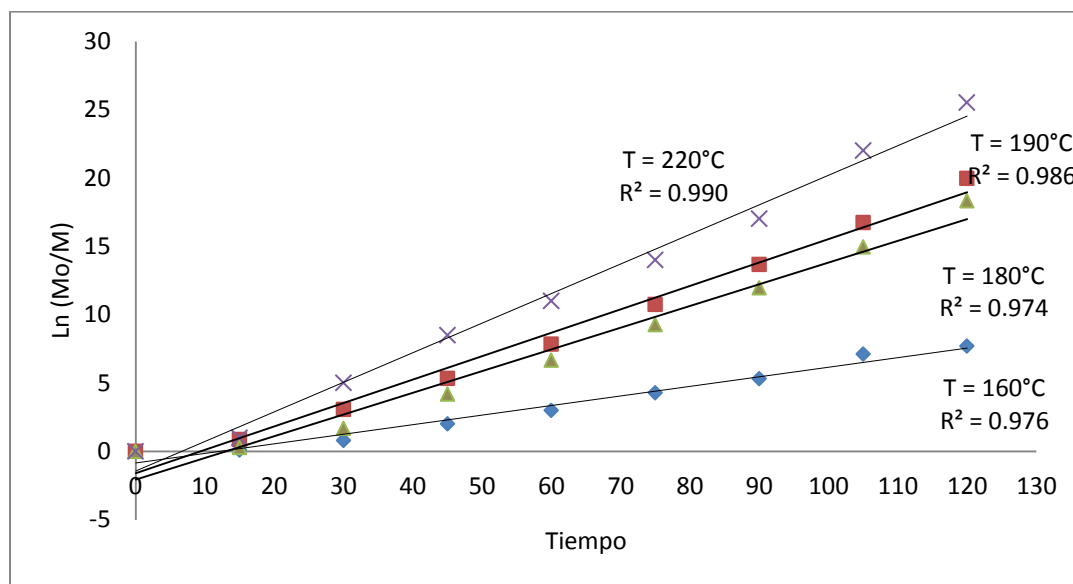
$$-\frac{d M}{d t} = k_p P M \quad (3.6.1)$$

En donde, las reacciones químicas del PLA, toma como base de cálculo la especie [M] (concentración del monómero) que es el reactivo limitante, el cual es uno de los reactivos que está desapareciendo como resultado de la reacción, como se muestra en la Ecuación (3.6.1). La velocidad de desaparición de  $M$  y  $-r_A$ , dependen de la temperatura y composición de la mezcla, puede escribirse como el producto de una constante de velocidad de reacción “ $k_p$ ” y una función de las concentraciones que participan en la reacción.

### 3.3.2 Parámetros cinéticos

De acuerdo con el esquema de reacción descrito en la sección anterior, el modelo cinético que describe la desaparición del monómero de lactida (Ecuación 3.6.1) corresponde a un proceso de primer orden, debido a que depende solo de una concentración. <sup>LXXXVIII</sup>

Aplicando el método integral a una expresión de rapidez de reacción del tipo de ley de potencias, con un orden  $n$  respecto a la concentración del monómero de lactida, se calcularon los valores de  $k$  y  $n$  utilizando cuatro conjuntos de datos experimentales correspondientes a las temperaturas 160, 180, 190, 220 °C, esto a partir del grado de polimerización ( $X$ ) en función del tiempo. Se obtuvieron los siguientes resultados:



**Figura 24. Orden de reacción de PLA a diversas temperaturas 160°C, 180°C, 190°C y 220°C**

Para determinar los valores de  $n$  y  $k$  que mejor se ajustaron a los experimentales se siguió el siguiente procedimiento:

1. Se realizaron las gráficas de “ $X$  vs  $t$ ”, “ $-\ln(1-X)$  vs  $t$ ” y “ $X/1-X$  vs  $t$ ” para cada reacción.
2. Utilizando el método de mínimos cuadrados se hizo el ajuste de los datos experimentales; y se utilizó como criterio de evaluación del grado de aproximación, el cociente de desviación estándar  $R^2$ ; la gráfica con mejor ajuste a la línea recta que pasa por el origen es la que presenta el valor de  $R^2$  más cercano a la unidad
3. Se calculó el valor de las constantes de propagación ( $k_p$ ) a partir del valor de la pendiente  $m$  de la recta; el orden de reacción resultó del conjunto de datos que mejor se ajustaron a la recta.

Autores como Witzke,<sup>LXXXIX</sup> Auras,<sup>XC</sup> Mehta<sup>XCI</sup> y Gruber,<sup>XCII</sup> publican que la polimerización de PLA es de primer orden con respecto al monómero de lactida e

iniciador. A través de la Figura 24 se determinó el orden de reacción, el cual es de primer orden debido a que los datos experimentales son los que más ajustan a la línea recta, esto en concordancia con lo dicho por los autores antes mencionados.

**Tabla 11. Constantes de reacción, a diferentes temperaturas 160°C, 180°C, 190°C y 220°C**

Temperatura (°C)	$k_p$ (min) <sup>-1</sup>
160	0.05698
180	0.13080
190	0.19291
220	0.36901

Mediante la Tabla 11, se observa que la  $k_p$  depende fuertemente de la temperatura, haciendo que conforme se aumente la temperatura, se incremente la velocidad de polimerización. Carey menciona que un aumento de temperatura aumenta la velocidad de una reacción, debido al aumento en la energía de los reaccionantes, lo que hace que aumente el número de choques eficaces facilitando la disgregación y reorganización de las partículas. Por lo tanto, el valor de  $k_p$  para una reacción no es constante, sino que aumenta conforme se incrementa la temperatura,<sup>XCIII</sup> como se muestra en la Tabla 11.

### 3.3.3 Cálculo de las constantes de Arrhenius

Una vez obtenidas las constantes de rapidez de reacción para las diferentes temperaturas, se calculó la energía de activación  $E_a$  y el factor pre-exponencial  $A$  empleando la Ecuación de Arrhenius, esta establece una relación matemática entre la constante específica de velocidad de una reacción química y la temperatura. Dicha ecuación escrita en forma exponencial es de la forma:

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (3.6.2)$$

Dónde: A = factor pre-exponencial o factor de frecuencia

$E_a$  = energía de activación (J/gr mol)

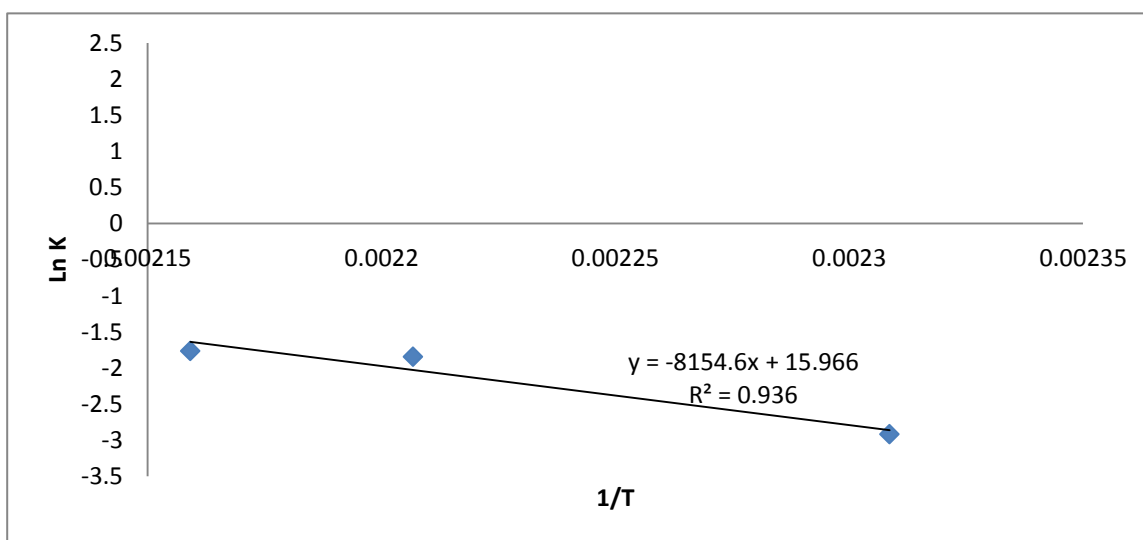
R = constante de los gases (8.314 J/mol °K o 1.987 cal/mol °K)

T = temperatura absoluta (°K)

Transformada a su forma logarítmica:

$$\ln K = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (3.6.3)$$

Se observa en la Ecuación 3.6.3, una relación lineal entre la variable dependiente,  $\ln K$ , y la variable independiente,  $1/T$ . Esto permite, que los datos obtenidos a partir de la síntesis de PLA a diferentes temperaturas y sus correspondientes valores de constantes de velocidad; se puedan ajustar a una tendencia lineal y con ello hacer la determinación de la energía de activación de la reacción y del factor pre-exponencial A, es decir, ajustar la Ecuación de Arrhenius para la síntesis de PLA.

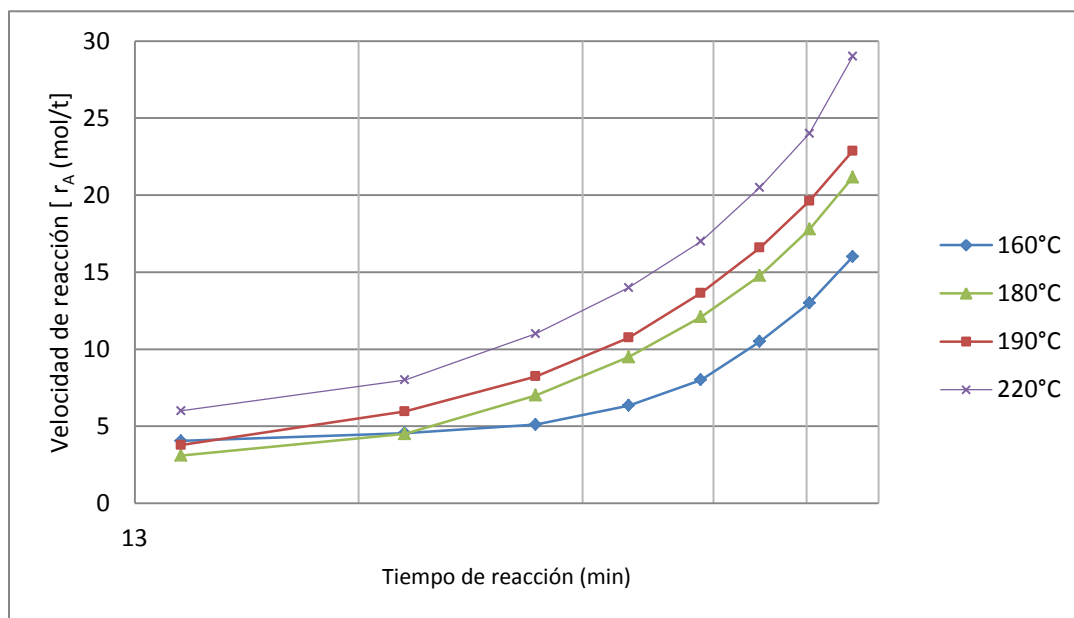


**Figura 25. Determinación de las constantes de Arrhenius en una gráfica  $\ln k_A$  contra  $1/T$**

En la Figura 25 se muestra la energía de activación ( $E_a$ ) así como el factor de frecuencia ( $A$ ) obtenida a través de la pendiente que se ajusta a los datos del  $\ln k_p$  en función del inverso de la temperatura ( $1/T$ ), dando los valores de  $E_a = 67\ 800.51\ \text{J/gr mol}$  y  $A = 8\ 537\ 681.14$ , los datos obtenidos son comparativos con datos experimentales ya reportados;  $E_a = 70.9\ \text{kJ/ gr mol}^{\text{xciv}}$  con los obtenidos que es de  $67.80\ \text{kJ/ gr mol}$ .

### 3.3.4 Efectos de la temperatura e iniciador sobre la velocidad de reacción

Anteriormente se manifestó, el efecto que tiene la temperatura sobre la  $k_p$ , por consiguiente también tiene efecto sobre la velocidad de reacción.

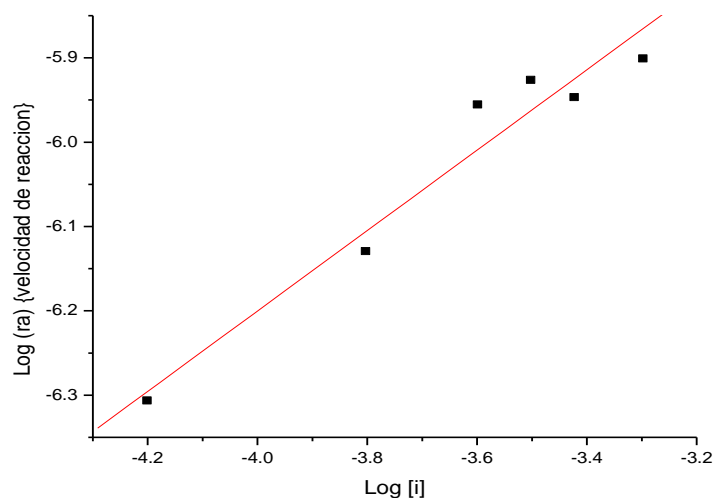


**Figura 26. Comportamiento de la velocidad de reacción, con diferentes temperaturas 160°C, 180°C y 190°C**

En la Figura 26, se puede observar que la velocidad de reacción del PLA depende fundamentalmente de la temperatura de reacción entre otros, <sup>xcv</sup> debido a los datos de la Figura 26 a una temperatura de 220°C la  $-r_A$  es más alta que a una temperatura de 160°C, esto se debe, a que al aumento de la temperatura aumenta la velocidad de una reacción debido al aumento en la energía de los

reaccionantes, lo que hace que aumente el número de choques eficaces facilitando la disgregación y reorganización de las partículas.<sup>XCVI</sup>

Además de la influencia que tiene la temperatura para el desarrollo de la velocidad de reacción, existen otros factores de los que depende, como las concentraciones de sus reactivos.<sup>XCVII</sup>



**Figura 27. Efecto de la variación de 1-decanol con respecto a la velocidad de reacción  $r_A$**

En la Figura 27 se muestra el efecto que tiene la concentración de iniciador con respecto a la velocidad de reacción del PLA, los datos representados en la Figura 27 se realizaron variando la concentración de iniciador de 0.02%, 0.05%, 0.08% 0.1% 0.12% y 0.16%. Al agregar una menor cantidad de iniciador la velocidad de reacción es más lenta, por consiguiente al aumentar la concentración de 1-decanol la velocidad es más rápida, ya que al haber una mayor concentración de iniciador provoca el aumento de los radicales libres los cuales dan paso a una mayor velocidad en el crecimiento de las cadenas del PLA.<sup>LXXVII</sup>

Tanto la temperatura como la concentración del iniciador son dos factores importantes que influyen en la velocidad de reacción del PLA, siendo la temperatura el principal factor dependiente de esta, debido a que, como se mencionó con anterioridad y a través de las Figuras 26 y 27; el efecto que tiene la

temperatura sobre  $-r_A$  es mucho mayor en comparación con el iniciador, puesto que la velocidad con el iniciador es menor. Fogler menciona que existen diversos factores que influyen en la velocidad de reacción, siendo la temperatura la variable más dependiente, esta determinación se ha hecho a nivel industrial como a nivel laboratorio. <sup>LXXVIII</sup>

### 3.3.5 Efecto de los datos cinéticos en un CSTR y PFR

El estudio de la cinética de polimerización tiene gran importancia, tanto desde el punto de vista académico como industrial. Así, el seguimiento de la evolución de la reacción mediante técnicas que permitan determinar las variaciones de conversión en función de las condiciones de reacción, tales como tiempo, temperatura, etc., estas contribuirán a optimizar el proceso, así como la calidad del producto.

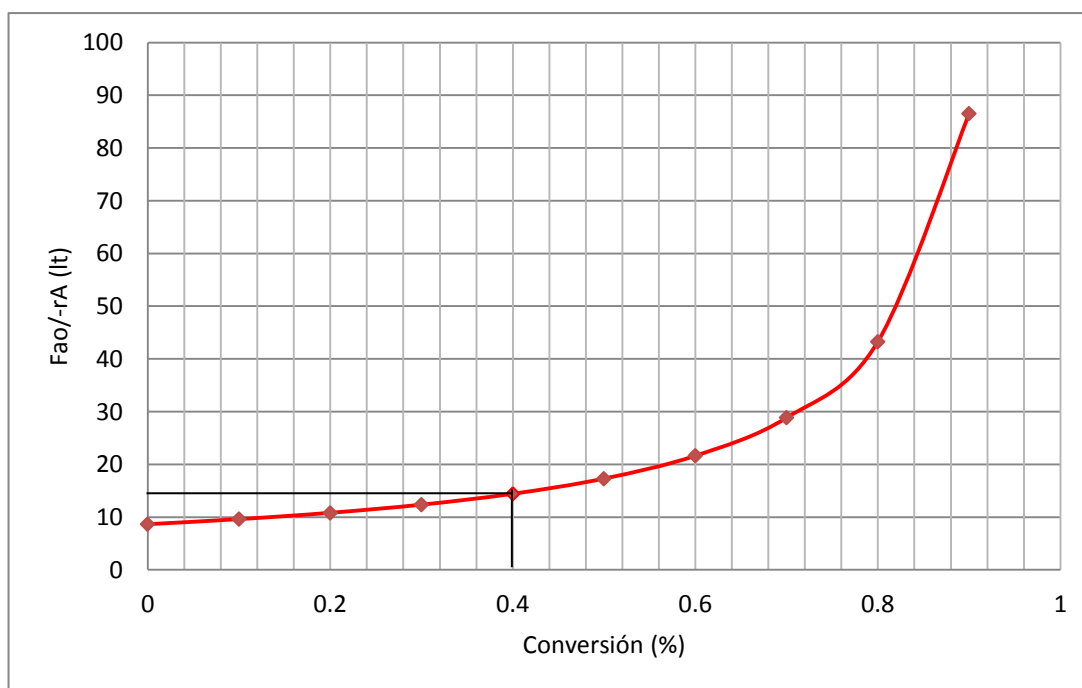


Figura 28. Diagrama de Levenspiel comparación del tamaño de un reactor CSTR y un PFR

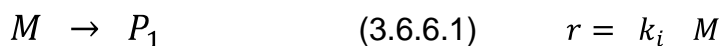
El desarrollo de la tecnología para la producción del PLA es un parámetro muy importante, debido a que podremos obtener un polímero con las mejores características posibles, a través del estudio cinético nos permite diseñar parte del equipo necesario para la polimerización del PLA, entre los que destacan los reactores químicos.

Existen diversos reactores, entre ellos se encuentran reactores de flujo continuo (CSTR), intermitentes (BATCH), tubular (PFR), etc. La Figura 28 muestra un diagrama de Levenspiel que nos muestra la relación del volumen de un reactor con respecto a la conversión de polimerización, en este diagrama se hace una comparación de volúmenes de un CSTR con un PFR, el cual si se desea una conversión del 0.4 nos muestra que el reactor CSTR necesita un volumen de 6 litros y para un PFR es de 2.34 litros, por lo tanto el que requiere menor volumen es un PFR, esto se dedujo a partir del diagrama de Levenspiel y las ecuaciones de diseño de un CSTR y PFR.

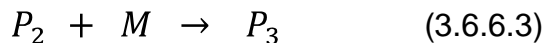
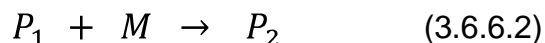
### 3.3.6 Simulación y modelamiento de los parámetros cinéticos en un CSTR

En un reactor continuo de tanque agitado para la polimerización de fundido del monómero M (lactida). La velocidad volumétrica de flujo es  $Q$ , el volumen del reactor es  $V$ . La concentración de monómero en alimentación es  $[M]_0$ . Debido a las condiciones de nuestra reacción del PLA el producto polimerizado se forma mediante una etapa de iniciación y una serie de reacciones consecutivas de propagación. Las ecuaciones de velocidad pueden describirse de la siguiente manera siendo  $P_1$  el monómero activado y  $P_2, \dots, P_n$  las moléculas de polímero que contienen  $n$  unidades monómeras:

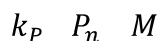
Iniciación



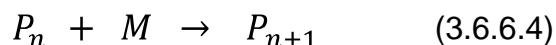
Propagación



.....



$r =$



Los variables que conocemos son  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $M_o$ ,  $Q$  y  $V$ , ( $k_i$ ,  $k_p$ ,  $M_o$  obtenidos a partir del estudio cinético y  $Q$  y  $V$  a través de datos de operación) podemos conocer la conversión de monómero, la concentración de  $P_n$  de polímero en la corriente de producto, y la fracción de peso  $w_n$  del polímero formado (esta es una forma de la distribución de pesos moleculares del producto)

Partimos de la ecuación de diseño para un CSTR

$$\frac{V}{Q} = \theta = \frac{C_0 - C}{-r_A} \quad (3.6.6.5)$$

La cual se puede aplicar a la ecuación de velocidad de reacción

$$r_m = \frac{M_o - M}{V/Q} = \frac{M_o - M}{\theta} \quad (3.6.6.6)$$

El monómero se consume en la etapa de iniciación y en todas las reacciones de propagación por lo que su velocidad de desaparición es

$$r_m = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.6.6.7)$$

Combinando la ecuación (3.6.6.5) y (3.6.6.6) tenemos

$$\frac{M_0 - M}{\theta} = k_i M + k_p M \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.6.6.8)$$

Escribiendo la Ec. (A) para  $P_1$  notando que no hay  $P_1$  en la alimentación e insertando las expresiones de velocidad apropiadas se obtiene:

$$r_1 = -k_i M + k_p P_1 M = \frac{0 - P_1}{\theta} = -\frac{P_1}{\theta} \quad (3.6.6.9)$$

Esto puede escribirse como:

$$k_i M = \frac{P_1}{\theta} + k_p P_1 M \quad (3.6.6.10)$$

O

$$P_1 = \frac{k_i M}{1/\theta + k_p M} \quad (3.6.6.11)$$

Análogamente, los balances de masa para  $P_2$  y  $P_n$  son

$$k_p M P_1 = \frac{P_2}{\theta} + k_p P_2 M \quad (3.6.6.12)$$

$$k_p M P_{n+1} = \frac{P_n}{\theta} + k_p P_n M \quad (3.6.6.13)$$

Despejando  $P_2$  de la ecuación (3.6.6.12) y  $P_n$  de la ecuación (3.6.6.13) se obtiene

$$P_2 = \frac{k_p M P_1}{1/\theta + k_p M} \quad (3.6.6.14)$$

$$P_n = \frac{k_p M P_{n+1}}{1/\theta + k_p M} \quad (3.6.6.16)$$

Insertando la ecuación (3.6.6.12) en la ecuación (3.6.6.15) para eliminar  $[P_1]$  y procediendo en forma similar para  $[P_2], \dots, [P_{n-1}]$ , es posible eliminar todas las concentraciones intermedias:

$$P_n = \frac{k_i M^n k_p^{n-1}}{k_p M + 1/\theta^n} = \frac{k_i}{k_p} \frac{1}{1 + 1/\theta k_p M^n} \quad (3.6.6.17)$$

Totalizando todos los balances de masa para las especies individuales escritas en forma de las ecuaciones (3.6.6.11), (3.6.6.13) y (3.6.6.14), se obtiene una relación simple entre la concentración del monómero sin reaccionar y las concentraciones de todos los polímeros formados.

$$k_i M = \frac{P_1}{\theta} + \frac{P_1}{\theta} + \dots = \frac{1}{\theta} \sum_{n=1}^{\infty} P_n \quad (3.6.6.18)$$

Combinando este resultado con la ecuación (3.6.6.8) se logra una relación entre  $[M]$  y  $[M]_0$ .

$$\frac{M_0 - M}{\theta} = k_i M + k_i k_p M^2 \theta \quad (3.6.6.19)$$

Puesto que la conversión del monómero es

$$x = \frac{M_0 - M}{M_0} \quad (3.6.6.20)$$

La ecuación (3.6.6.19) puede escribirse como

$$x = k_i \theta M_0 (1-x) + k_p \theta M_0^2 (1-x)^2 \quad (3.6.6.21)$$

Nótese que la conversión depende de la concentración inicial de monómero, así como de las constantes de velocidad y de  $\theta$ .

Conociendo  $X$ , se puede determinar  $[M]$  a partir de la ecuación (3.6.6.20) para después calcular  $[P_n]$  con la ecuación (3.6.6.17) para cualquier valor de  $n$ .

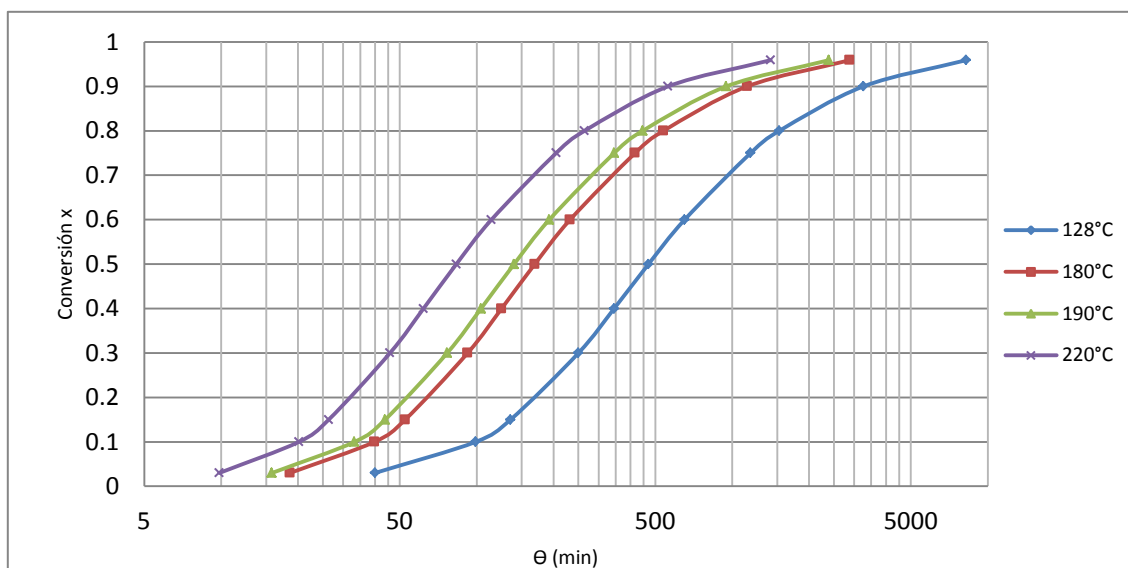
La fracción de peso de  $P_n$  en el polímero formado es el peso del polímero  $P_n$  dividiendo entre el peso total de polímeros producidos. Esto último es igual al peso de monómero que ha reaccionado. Si  $W_o$  es el peso molecular del monómero, la fracción de peso de  $P_n$  es:

$$W_n = \frac{P_n n W_o}{M_o - M} \frac{1}{1 + 1/\theta k_p M^n} \quad (3.6.6.22)$$

Sustituyendo  $[P_n]$  por su expresión en la ecuación (3.6.6.17), la ecuación (3.6.6.22) se transforma en:

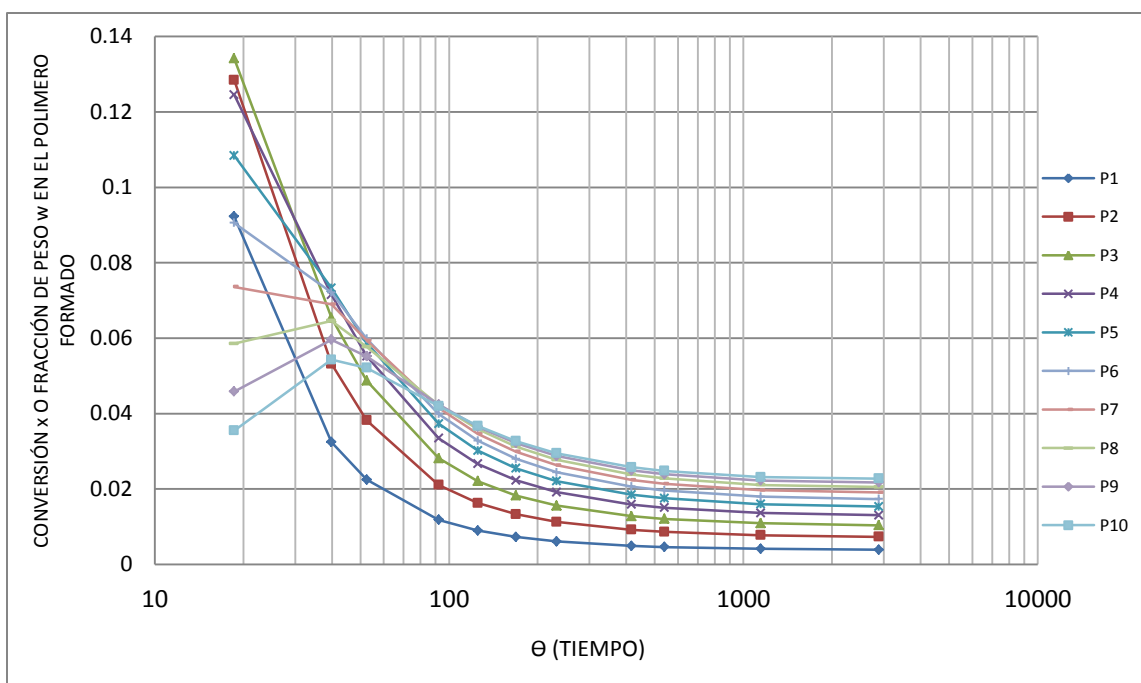
$$W_n = \frac{k_i n}{k_p M_o - M} \frac{1}{1 + 1/\theta k_p M^n} \quad (3.6.6.23)$$

Las ecuaciones (3.6.6.23) y (3.6.6.21) se han usado para calcular la conversión y la distribución de pesos moleculares.



**Figura 29.** Porcentaje de conversión en función del volumen promedio de un CSTR

A través del desarrollo entre la ecuación de la velocidad de reacción y la ecuación de diseño para un reactor CSTR (ecuación 3.6.6.21), se logró obtener una representación del porcentaje de conversión con respecto al tiempo promedio de un CSTR. En la Figura 29 se puede observar el efecto que tiene la temperatura con respecto al volumen debido a que al disminuir la temperatura el tamaño del CSTR crece, y al aumentar la temperatura disminuye la capacidad del reactor.



**Figura 30. Distribución de los productos de polimerización en un reactor de tanque con agitación continua.**

Los cálculos obtenidos se efectuaron para tiempos de residencia promedio ( $\theta = V/Q$ ), la Figura 30 muestra  $W_n$  para varios productos. Además, se observa la fracción de peso de  $P_1$  disminuye en forma continua con respecto al tiempo de residencia. Esto es de esperarse, pues  $w$  se refiere a la fracción de peso del producto (no al efluente total del reactor), y a valores bajos de  $\theta$ , el producto será casi todo  $P_1$ . En el otro extremo  $W_{10}$  es bajo, pero aumenta continuamente, pues los productos más altos ( $m > 10$ ) no se forman en cantidades significativas. Se muestran también las curvas para dos productos de peso molecular intermedio,  $P_2$

y  $P_3$ . Estas curvas presentan máximos a valores intermedios de  $\theta$ . Las curvas de la Figura 30 ayudan a seleccionar un tamaño de reactor apropiado para obtener una determinada distribución de productos.

La comparación entre los parámetros cinéticos obtenidos a través del estudio cinético con los parámetros reportados en la literatura, muestran una similitud en su comportamiento de conversión, pero ambos no comparten el mismo volumen, esta situación se deriva a partir de que la  $k_p$  reportada es mayor:  $k_p^{\text{reportada}} = 0.6 \text{ Lt / mol min}$  y la  $k_p^{\text{obtenida}} = 0.369 \text{ Lt / mol min}$ ,<sup>XCVIII</sup> provocando que la velocidad de reacción sea más rápida, en consecuencia al ser mayor  $-r_A$  el volumen del reactor será más pequeño como se observa en la Figura 31.

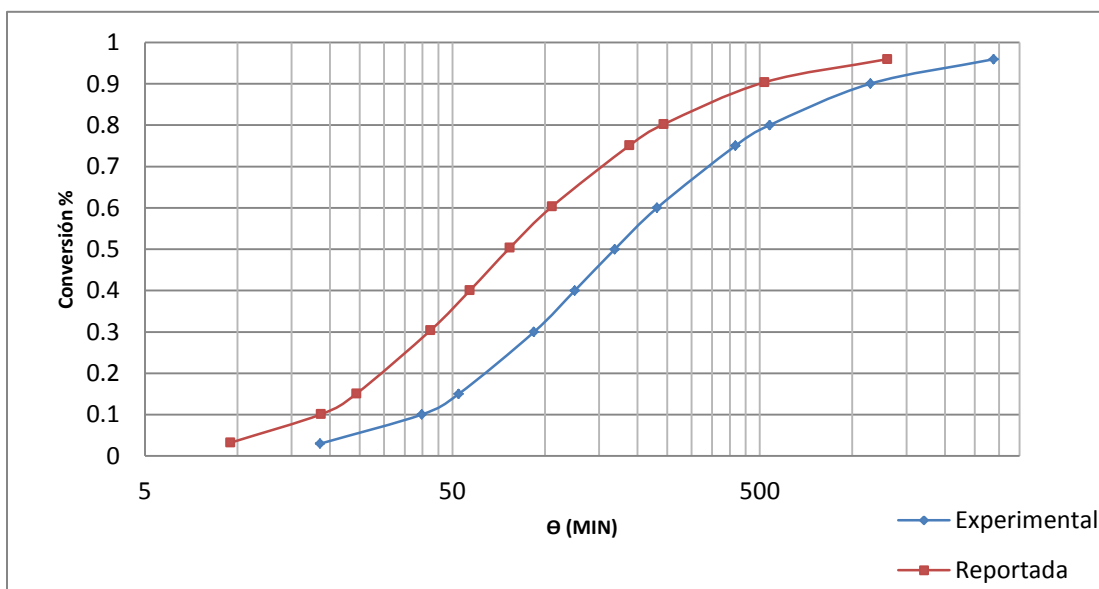


Figura 31. Comparación de parámetros cinéticos experimentales con los publicados en la literatura.

## 4 Conclusiones

A través de este trabajo se logra concluir lo siguiente:

- El mayor nivel de conversión obtenido es del 96% lo cual coincide con trabajos de la literatura y está limitado por la termodinámica.
- Se encontró que las mejores condiciones para obtener un PLA de peso molecular mayor a 90,000 gr/mol es de un Tiempo de reacción de 2 hrs, a una relación de iniciador, catalizador 6:1.
- La reacción de polimerización de PLA es de orden 1 respecto al monómero, la constante de propagación es similar a los reportados, aunque en este trabajo se variaron más las condiciones de reacción por lo que se aporta mayor información.
- Se obtuvieron los parámetros cinéticos que permiten el escalamiento de la síntesis a una planta piloto.

## 5 Recomendaciones.

- Dada la importancia de la reducción de contaminantes vía polímeros resulta importante continuar con este trabajo.
- La purificación de la lactida es sumamente importante para alcanzar pesos moleculares altos.
- La máxima temperatura de síntesis debe ser 180°C para evitar la degradación del polímero.

## 6 Bibliografía

---

- Chowpangtay, S.** (2000), "Polímeros y sus Derivados. En Petroquímica y Sociedad" (págs. 60-63)
- Benn, S. M. y Peppard T. L.** (1996) "Characterization of tequila flavor by instrumental and sensory analysis". *Agric. Food Chem*, No. 44. (pág. 557-566).
- Comisión Europea**, Medio ambiente (2010). "El futuro está en nuestras manos". Sexto programa comunitario de medio ambiente. (pág. 6-16).
- Ing. Guillermo Castro H.** (2007). "Reutilización, reciclado y disposición final de neumáticos". Departamento de Ingeniería Mecánica F.I.U.B.A. (pág. 1-60).
- CIDEAD.** (2002), Física y Química de los polímeros biodegradables". (pág. 319-366).
- Ing. Hello Castellón** (2006). "Plásticos oxo-biodegradables vs. Plásticos biodegradables: ¿cuál es el camino?". Corporación Americana de Resinas, CORAMER, C. A. (pág- 15-19).
- Victoria L. Finkenstadt Æ LinShu Liu Æ,** (2007). "Evaluation of Poly (Lactic acid) and Sugar Beet Pulp Green Composites". Ed. Springer (pág. 1-6).
- Maspoch M.LL, L.** (2002) Art. "Influencia de un tratamiento Térmico sobre el comportamiento a fractura del Poli (Ácido Láctico)". *Centre Catalá del Plastics (UPC)*, (Pág. 114-132).
- Universidad de Tamaulipas** (2012) Web. "<http://www.scribd.com/doc/78605530/El-acido-polilactico.com>."
- Abengoa R. S.** (2010). "Soluciones innovadoras para el desarrollo Sostenible". (pág. 1-242)
- Elida Beatriz H.** (2008). "Modulo Materiales tecnológica". Centro Nacional de Educación tecnológica. (pág. 1-85)
- Benoit de Guillebon.** (2011). "Bioplásticos". Empresa APESA. (pág. 1-78)
- Edson F. G.** (2010). "Gestión optima de la operación de industrias sucrienergeticas en mercados eléctricos". Tesis Doctoral Universidad de Zaragoza. España. (pág. 1-290)
- LEIA, C. T.** (2007). "BIOPLASTICOS". Observatorio industrial del sector químico; Centro de desarrollo tecnológico. (pág. 1-26)
- Faisal, M. S.** (2006). "Recycling of Poly Lactic Acid-into Lactic Acid with high temperatura and high pressure water". (D. Technology, Ed.) *Waste Management and the Environment*.

- LEIA, C. T.** (2007). "BIOPLASTICOS". Observatorio industrial del sector químico; Centro de desarrollo tecnológico. (pág. 18-23)
- Suriderp, C.** (1995). Ácido Láctico. "Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry". 5 Edition. (pág. 97-104)
- Stancari F. B.** (2007). Art. "Utilización de PLA-PGA (Ácidos polilácticos/poliglicólico polimerizados)". Ciencia 2007 (pág. 185-189)
- Carlos A. G.** (2010). "Producción de Ácido láctico por vía biotecnológica". Temas Agrarios Vol. 15. (pág. 9-18).
- Fischer H. J.** Sterzel, G. Wegner, Kolloid Z. Z., (1973), Polymer. (pág. 251-980)
- Serma L. R.** (2003), "Ácido Poliláctico (PLA): propiedades y aplicaciones". Ingeniería y Competitividad (pág. 16-26)
- Biopolímeros A.** (2000). Universidad Valladolid A. Biopolímeros web: <http://www.ies.uva.es/biopolimeros/alberto/pla.htm>.
- Serma L. R.** (2003), "Ácido Poliláctico (PLA): propiedades y aplicaciones". Ingeniería y Competitividad (pág. 24-36)
- Araci M. A.** (July 2002) "Aitex Review". Ditexpa (UVP). (pág. 17)
- Deborah E. B.** (2008). "Sectores basados en Recursos Biológicos: Industria Alimentaria". Enciclopedia de Salud y Seguridad en el trabajo. (pág. 1-36)
- Jamshidian M.** (2010). "Poly-Lactic Acid: Production, Applications, Nanocomposites and Release Studies". Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety. (pág. 54-62)
- Lunt J.** (2002). "Polylactic Acid Polymers from Corn: Potencial Applications in the Textiles Industry". (pág. 255-321).
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 31-32)
- Ana M. A .P.** (2011). "La investigación ante la sociedad del conocimiento sostenibilidad y medio ambiente". Universidad Politécnica de Valencia. Campus de Alcoy. (pág. 1-511)
- Jorge L. E: I.** (2008). "Síntesis, caracterización y aplicaciones biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres". Tesis de Doctorado. Universidad Politécnica de Valencia. (pág. 2-211)

- Ivirico J L.** (2008) "Síntesis, Caracterización y Aplicaciones Biomédicas de redes de copolímeros basados en poliésteres". (pág. 18-22)
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 42-49)
- Emomoto K. M.** (1995). Patente: "No. US Patent 5 310 865" (Japan)
- Krieser S. I.** (1996). "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 187, 1861)
- Kurcok P. J.** and Penczek J. (1992). "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 25-2285)
- Nijenhuis A. J.** and J. C. Bastiaansen. (1995). "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 31-1239)
- Gadzinowki M. S.** (1996) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 29-6404)
- Brode G. L.** (1982). "Macromol". Sci-Chem. (pág. 1109)
- Johns D. B.** (1984). "Ring Opening Polymerization". London, Elsevier (pág. 1-464)
- Kricheldorf H. R.** (2000) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 33-702)
- Kurcok P. J.** and Penczek J. (1992). "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 25-2285)
- Kricheldorf H. R.** (1995) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 36-1253).
- Saegusa T. K.** (1978). "Macromolecules". Chemical. (pág 11-360).
- Gruber P. R** (1993). "Poly Lactic Acid Technology". Review Advance Material. (pág. 1841-1846).
- Ray E. Drumright.** (2000). Art. Polylactic Acid Technology. Review Advance Materials. (pág. 1846-1852).
- Nijenhuis J.** (1995). "Polylactic Acid Condensation Polymerization". Macromolecules. (pág. 28-2124).
- Kricheldorf H. R.** (1995) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 36-1253)
- Löfgren A. T.** (1995). "Macromol Chemical Physical". Macromol Sci-Rev. (pág. 379).
- Mecerreyes E. R.** (1999). "Polymer Technology". Review Advance Polymer Science. (pág. 1-147).
- Philippe Dubois O.** (2009). Handbook of Ring Opening Polymerization. Ed. Wiley. (pág 25-29).

- Lundberg R. D.** (1969). "Latones Ring Opening Polymerization". New York. (pág. 2-247)
- Spassky N. W.** (1996). "Macromol Chem Phys". (pág. 197-2627).
- Ovitt T. M.** (1999). "Chemical Society". (pág. 121-4072).
- Kricheldorf H. R.** and Scharnagl N. (1988) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 21-286)
- Kaihara S. M.** (2007). "Synthesis of poly(L-lactide) and Polyglycolide by ring-opening Polymerization". Nature Protocols (pág. 2767-2771).
- Kricheldorf H. R.** (1995) "Macromolecules". Chemical Makromol. (pág. 36-1253)
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 4-11).
- Philippe Dubois O.** and Jean-Marie Raquez. (2009). Handbook of Ring Opening Polymerization. Germany Ed. Wiley. (pág 52-55).
- Forschner T. D.** (1997). "Method for preparing poly-p-dioxanone Polymer". US patent 5 652 331.
- Huang M.** (2004). Polymers. Review Macromolecules. (pág 45, 867-868)
- Kricheldorf, H. R.,** Berl, M.; Scharnagl, (2000). "Macromolecules". (pág. 21-286)
- Jan Nieuwenhuls G.** (1991). Patent No. US 5 053 485. Germany.(pág. 1-11).
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 31-32)
- Ren J.** (2010). "Biodegradable Poly (Lactic Acid) Synthesis, Modification, Processing and Applications". Shanghai, China. Ed. Springer (pág. 22-301)
- Gruber P. R.** (1993). "Proceso continuo para la fabricación de Lactida y polímeros de Lactida". Cargill Incorporad.
- Harivardhan Reddy L. M.** (2003). "Polimerización del n-butyl cianocrilato en presencia de surfactantes. Art Pharmaceutica". (pág. 351-369).
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 56-59).
- Metha R.** (2003). "Modeling and simulation of Poly (Lactic Acid) Polimerization". India, Thapar Institute of Engineering and Technology.

- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 36-39).
- Odian G.** (2004). "Principies Polymerization". New Jersey. Ed. Wiley.
- Gruber P. R.** (2000). "Polylactic Acid Technology. Advance material". (pág. 1841-1846)
- Ramirez J. C.** (2002). "Funcionalización del copolimero de acetato de vinilo (VAc) acrilato de butilo (BuA) con el monómero bifuncional de isocianato de 3-isopropenil-a,a-dimetilbencilo (TMI)". Tesis Nuevo León.
- Hermant Nanavati V.** (2010). "Method for producing Lactic Acid polymers of high crystallinity and molecular weight". Patent US 2 010 010 5859.
- Sicco de Vos** (2010). "Trasfer Of Generic PLA knowledge from PURAC". (pág. 5-25)
- PURAC** (2010). PLA Polimerization Technology. (pág. 33-39).
- Witzke D. R.** (1997). "Reversible Kinetic and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II)". Macromolecules. (pág. 7075-7085)
- Solorzano D. E.** (2008). "Estudio de la copolimerización de L-Lactida y épsilon coprolactona para la síntesis de poliésteres amorfos". Tesis UNAM. (pág. 52-59)
- Sicco de Vos** (2010). "Trasfer Of Generic PLA know ledge from PURAC". (pág. 5-25).
- Jérôme Burlet M.C.** (2005). "Thermal Hermal Stabilization of high molecular weight L-Polylactide". (pág. 1133-1137).
- Naruhito Iwasa K. M.** (2011). "Method for Producing Poly Lactic Acid". Patent. US 2011/ 0313127 A1.
- Metha R.** (2003). "Modeling and simulation of Poly (Lactic Acid) Polimerization". India, Thapar Institute of Engineering and Technology.
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 36-39).
- Witzke D. R.** (1997). "Reversibel Kinetic and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II)". Macromolecules. (pág. 7075-7085)
- Odian G.** (2004). "Principies Polymerization". New Jersey. Ed. Wiley

- Hyon S. H.** (2001). "Effects of Residual Monomer on the Degradation of DL-Lactide Polymer". *Polymer International*. (pág. 196-202).
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 12-17).
- Martínez E. R.** (2001). "Estudio cinético de la polimerización aniónica de estireno y butadieno". Tesis de maestría UNAM. IPN. (pág. 33-39).
- Fogler H. S.** (2008). "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". México Ed. Pearson Education (pág. 125-136).
- Witzke D. R.** (1997). "Reversible Kinetic and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-Lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II)". *Macromolecules*. (pág. 7075-7085)
- Rafael Auras L. T.** (2010). "Poly (Lactic Acid) Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications". (pág. 48-56).
- Metha R.** (2003). "Modeling and simulation of Poly (Lactic Acid) Polymerization". India, Thapar Institute of Engineering and Technology.
- Gruber P. R.** (2000). "Polylactic Acid Technology". *Review Advance Material*. (pág. 1841-1846).
- Carey F. A.** (2006). "Química Orgánica". Virginia. McGraw Hill. (pág. 256-263).
- Narayan D. R.** (1997). "Reversible Kinetics and Thermodynamics of the Homopolymerization of L-lactide with 2-Ethylhexanoic Acid Tin (II)". *Macromolecules*. (pág. 7075-7085).
- Gruber P. R.** (2000). "Polylactic Acid Technology". *Review Advance Material*. (pág. 1841-1846).
- Carey F. A.** (2006). "Química Orgánica". Virginia. McGraw Hill. (pág. 256-263).
- Fogler H. S.** (2008). "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas". México Ed. Pearson Education (pág. 75-95).
- Metha R.** (2003). "Modeling and simulation of Poly (Lactic Acid) Polymerization". India, Thapar Institute of Engineering and Technology.